

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CRISTIANO LEGNANI

**PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ÍNDIO - ESTANHO
PRODUZIDOS POR “PULVERIZAÇÃO CATÓDICA COM RÁDIOFREQUÊNCIA
ASSISTIDA POR UM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D. C.

RIO DE JANEIRO

2002

c2002

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

L 515 Legnani, Cristiano.

Propriedades de filmes finos de óxido de índio – estanho produzidos por “pulverização catódica com radiofreqüência assistida por um campo magnético constante” / Cristiano Legnani. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2002. 99 p. : il., graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2002.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CRISTIANO LEGNANI

**PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ÍNDIO - ESTANHO
PRODUZIDOS POR “PULVERIZAÇÃO CATÓDICA COM RÁDIOFREQUÊNCIA
ASSISTIDA POR UM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D. C.

Aprovada em 21 de março de 2002 pela seguinte banca examinadora:

Prof: Leila Rosa de Oliveira Cruz – D. C. do IME – Presidente

Prof. Carlos Luiz Ferreira – D. C. do IME

Prof. Osvaldo Joaquim dos Santos – Dr. da UEM

Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph. D. do IME

RIO DE JANEIRO

2002

A Deus e a minha Família.

AGRADECIMENTO

A Deus por ter me dado força e coragem para que mesmo longe da família eu suportasse as dificuldades.

A minha avó, Angelina Fiori Legnani, que me ajudou a vir para o Rio e sempre rezou por mim.

A minha orientadora, Dr. Leila Rosa de Oliveira Cruz, pelos ensinamentos, apoio, amizade e paciência.

Ao TC QUEMA Luis Fernando WALTHER de Almeida, pelo apoio durante minha estada no Rio.

Ao Professor Carlos Luiz Ferreira e aos pesquisadores Irani Guedes Mattoso e Rosângela Maia Pinto, pela amizade, atenção e colaboração no decorrer do trabalho.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pelas medidas ópticas.

A Ronaldo Pedro da Silva, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), pelas medidas de raios X.

Ao Prof. Helio Moutinho, do Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL – EUA), pelas micrografias de força atômica.

Aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, pelos conhecimentos adquiridos e pelo apoio técnico.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) por proporcionar as condições necessárias para o bom andamento do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

A todos os meus colegas de curso, em especial à minha turma, pelo grande apoio no decorrer do curso.

Aos meus amigos da Aldeia, Antonio, Leandro, Itamar, Giberto Gil, Geraldo e Charles pelos momentos alegres que passamos juntos que levarei comigo.

A minha namorada Kátia Milan Nasseh, que sempre esteve ao meu lado nos momentos difíceis.

A toda minha família, que de alguma forma participou do meu trabalho.

Aos meus pais, Idamir e Lésia, meus irmãos Alessandro, Adriano e Amanda, agradeço pela minha vida e pelo amor que sentem por mim.

“A imaginação é mais importante que a inteligência”.

Albert Einstein.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	11
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	16
RESUMO.....	18
ABSTRACT.....	19
1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVO	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Introdução.....	23
3.2 Produção de filmes óxidos transparentes.....	23
3.2.1 Pulverização catódica.....	24
3.2.1.1 Pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante.....	25
3.3 Propriedades físicas dos filmes de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	29
3.3.1 Propriedades elétricas e estruturais	29
3.3.2 Propriedades ópticas	34
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	36
4.1 Semicondutores.....	36
4.2 Distribuição de Fermi em um semicondutor	39
4.3 Número de portadores em um cristal.....	40
4.3.1 Concentração de portadores	41
4.3.2 Mobilidade de portadores	41
4.4 Efeito Hall	42

4.4.1	Introdução teórica.....	42
4.4.2	Método de Van der Pauw.....	45
4.5	Espectroscopia óptica.....	47
5	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	52
5.1	Sistema de deposição.....	52
5.2	Otimização do sistema de deposição.....	54
5.3	Procedimento de deposição.....	58
5.3.1	Limpeza dos substratos.....	58
5.3.2	Preparação da atmosfera gasosa.....	59
5.3.3	Obtenção do plasma e deposição.....	60
5.4	Tratamento térmico.....	61
5.4.1	Rotina para os tratamentos térmicos.....	61
5.5	Métodos e equipamentos de análise.....	62
5.5.1	Medidas elétricas.....	62
5.5.2	Medidas ópticas.....	62
5.5.3	Medidas de espessura.....	63
5.5.4	Difração de raios X.....	64
5.5.5	Microscopia de força atômica.....	65
6	RESULTADOS.....	66
6.1	Deposições preliminares: otimização do processo de deposição.....	66
6.1.1	Variação da composição do gás de trabalho.....	66
6.1.2	Efeito de um tratamento térmico.....	68
6.1.2.1	Otimização do tratamento térmico.....	69
6.1.3	Calibração do medidor de taxa de deposição.....	71
6.2	Deposições finais.....	74
6.2.1	Influência da pressão de deposição nas propriedades dos filmes de ITO.....	74
6.2.2	Influência da potência de deposição nas propriedades dos filmes de ITO.....	80
6.2.3	Influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades dos filmes de ITO.....	83

7	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	92
8	CONCLUSÕES	95
9	BIBLIOGRAFIA.....	96

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 3.1	Representação esquemática da pulverização catódica por radiofrequência assistida por campo magnético constante.....	27
FIG. 3.2	Representação da célula unitária do ITO.....	29
FIG. 3.3	Diagrama de bandas do ITO (FAN, 1977).....	30
FIG. 4.1	Configurações das bandas de materiais: a) metálicos; b) isolantes; c) semicondutor intrínseco; d) semicondutor tipo n; e) semicondutor tipo p.....	37
FIG. 4.2	Posicionamento do nível de Fermi em semicondutores: a) intrínseco; b) tipo n; c) tipo p.....	40
FIG. 4.3	Cristal submetido a um campo magnético e a um campo elétrico.	43
FIG. 4.4	Ação dos campos sobre os portadores: a) buracos; b) elétrons.	43
FIG. 4.5	Arranjo para medidas elétricas.....	47
FIG. 5.1	Vista externa do sistema de pulverização catódica.....	53
FIG. 5.2	Componentes do sistema de deposição (válvula agulha para entrada de gás de trabalho, localizada atrás da campânula).	53
FIG. 5.3	Equipamento utilizado para fabricação e tratamento dos filmes.	54
FIG. 5.4	Máscara de substratos para deposição dos filmes de ITO.....	56
FIG. 5.5	Porta-máscara para deposição.	56

FIG. 5.6	Placa interna do aquecedor; em preto, fio de Kanthal.....	57
FIG. 5.7	Esquema de montagem das placas do aquecedor.	57
FIG. 5.8	Porta-amostra para o acompanhamento da resistência durante o tratamento térmico.	57
FIG. 5.9	Formas típicas de geometria para medidas elétricas sugeridas pelo fabricante.....	62
FIG. 5.10	Visão tridimensional da amostra, placa Fizeau e franjas.	64
FIG. 6.1	Variação da resistência de um filme de ITO durante o tratamento térmico.....	70
FIG. 6.2	Variação da resistência de um filme de ITO durante o tratamento térmico isotérmico.	70
FIG. 6.3	Taxa de deposição de um filme de ITO, depositado a $3,5 \times 10^{-3}$ torr, em função da potência.	73
FIG. 6.4	Taxa de deposição de um filme de ITO, depositado com 40 W, em função da pressão.....	73
FIG. 6.5	Difratogramas de raios X de filmes de ITO depositados a: (a) 15×10^{-3} torr; (b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr.	75
FIG. 6.6	Morfologia da superfície do filme depositado a 15×10^{-3} torr (filme 6)...	76
FIG. 6.7	Morfologia da superfície do filme depositado a $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8)..	76
FIG. 6.8	Espectros de transmitância de filmes de ITO depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).....	78

FIG. 6.9	Espectros de refletância de filmes de ITO/substrato depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).....	78
FIG. 6.10	Coeficiente de absorção de filmes de ITO depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).....	79
FIG. 6.11	Banda proibida de filmes de ITO depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).	79
FIG. 6.12	Espectros de transmitância de filmes de ITO produzidos com potências diferentes: a) 20 W; b) 30 W; c) 40 W.	82
FIG. 6.13	Banda proibida de filmes de ITO depositados a: a) 20 W; b) 30 W; c) 40 W.	82
FIG. 6.14	Difratogramas de raios X dos filmes tratados a: a) 473 K; b) 523 K; c) 573 K.	85
FIG. 6.15	Micrografia de força atômica do filme de ITO como depositado.	85
FIG. 6.16	Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 473 K.	86
FIG. 6.17	Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 573 K.	86
FIG. 6.18	Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 473 K; área varrida 500 nm.	87
FIG. 6.19	Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 573 K; área varrida 500 nm.	87
FIG. 6.20	Espectros de transmitância dos filmes de ITO: a) tratado a 473 K; b) tratado a 523 K; c) tratado a 573 K; d) como depositado.	90

FIG. 6.21 Espectros de refletância dos filmes de ITO tratados a: a) 473 K;
b) 523 K; c) 573 K. 90

FIG. 6.22 Banda proibida dos filmes de ITO: a) tratado a 473 K; b) tratado a
523 K; c) tratado a 573 K; d) como depositado. 91

LISTA DE TABELAS

TAB. 6.1	Propriedades dos filmes de ITO depositados com diferentes concentrações de oxigênio no gás de trabalho.	67
TAB. 6.2	Propriedades dos filmes de ITO tratados a 593 K durante 1 h.....	68
TAB. 6.3	Parâmetros usados para calibrar o medidor de taxa de deposição....	71
TAB. 6.4	Características elétricas dos filmes de ITO depositados com pressões diferentes.	74
TAB. 6.5	Rugosidade de filmes de ITO depositados a diferentes pressões de deposição.	77
TAB. 6.6	Características elétricas dos filmes de ITO depositados com potências diferentes.	80
TAB. 6.7	Características elétricas de filmes de ITO depositados a 40 W, com pressão de 15×10^{-3} torr, após tratamento térmico em diferentes temperaturas.	83
TAB. 6.8	Rugosidade (RMS) dos filmes tratados.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ABREVIATURAS

RF	-	Radiofrequência
PET	-	Polietileno terefilato
DQV	-	Deposição química por vapor
MEV	-	Microscópio eletrônico de varredura
MFA	-	Microscópio de força atômica

SIMBOLOS

E	-	Campo elétrico
α	-	Coefficiente de absorção óptica
λ	-	Comprimento de onda
n	-	Concentração de portadores
k	-	Constante de Boltzmann
R_H	-	Constante Hall
J	-	Densidade de corrente
N	-	Densidade de estados
t	-	Espessura
E_g	-	Energia da banda proibida
F	-	Fator de correção
Q	-	Fator de simetria
η	-	Índice de refração
σ_P	-	Intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas
γ	-	Livre caminho médio
m_p	-	Massa do portador
μ	-	Mobilidade
E_F	-	Nível de Fermi
$f(E)$	-	Probabilidade de ocupação de um estado energético
P	-	Potência de deposição
p_d	-	Pressão de deposição
R	-	Refletância

R_{\square}	-	Resistência de folha
ρ	-	Resistividade
T_x	-	Taxa de deposição
Δt	-	Tempo de deposição
V_H	-	Tensão Hall
$T\%$	-	Transmitância
v_d	-	Velocidade de deriva

RESUMO

Neste trabalho, o processo de deposição de filmes finos de óxido de índio-estanho (ITO) foi otimizado. Uma correlação entre as propriedades destes filmes e sua microestrutura foi estabelecida. Os filmes foram produzidos por pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante. Um tratamento térmico foi realizado para melhorar as propriedades dos filmes.

Para otimização dos parâmetros foi necessário a caracterização elétrica, óptica e microestrutural dos filmes, onde se pôde observar a influência dos parâmetros de deposição tais como: potência, pressão de deposição e composição do gás de trabalho.

Foi verificada uma forte influência da pressão nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais do filmes. Filmes produzidos a baixas pressões são cristalinos com orientação preferencial [400]. A condutividade e a transmitância destes filmes são superiores à dos filmes depositados em pressões elevadas.

Não foi observada influência da potência nas propriedades elétricas e ópticas, mas ela é fator limitante da pressão utilizada.

Tratamentos térmicos realizados a 523 K durante 1 h em vácuo se mostraram eficientes para uma melhora nas propriedades. Foi possível reduzir a resistência de folha e aumentar a transmitância dos filmes.

O filme que apresentou o melhor compromisso entre alta taxa de deposição e baixa resistência foi depositado com 40 W e pressão de trabalho de $3,2 \times 10^{-3}$ torr. A taxa de deposição nestas condições foi 2 Å/s. A resistência de folha, a mobilidade e a concentração de portadores do filme foram, respectivamente, $29,4 \Omega/\square$, $27 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $2,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

ABSTRACT

In this work the parameters of deposition of indium tin oxide films produced by RF magnetron sputtering were optimized. A correlation between the properties of these films and their microstructure was established. A post-deposition heat treatment was carried out to improve the electrical properties of the films.

The electrical, optical and microstructure properties were investigated in order to understand their dependence on deposition parameters such as: deposition power, deposition pressure, deposition rate and oxygen content on the working gas.

It was found that electrical, optical and structural properties of the films depend strongly on the pressure. Films produced at low pressures are crystalline and have [400] orientation. The conductivity and transmittance of these films are higher than of those films deposited at high pressures. The electrical, optical and structural properties of the films did not show any power dependence, but power limits the range of deposition pressure.

Heat treatments carried out at 523 K for 1 h in vacuum improved the film properties: the sheet resistance was reduced and transmittance was increased.

The best compromise between high deposition rate and low resistance was achieved for films deposited at 40 W and $3,2 \times 10^{-3}$ torr. At these conditions the deposition rate was 2 Å/s. The sheet resistance, the mobility and the carrier concentration were $29,4 \Omega/\square$, $27 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, and $2,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectively.

1 INTRODUÇÃO

Desde 1907 (VOSSEN, 1971) filmes finos transparentes e condutores vêm despertando o interesse dos pesquisadores. Devido a suas propriedades sua utilização na indústria vem crescendo desde então.

A partir da década de 60 (BAÍA, 1999) filmes de óxido de índio-estanho atraíram a atenção de vários pesquisadores, devido a propriedades como alta condutividade elétrica e alta transmitância na faixa de comprimento de onda do visível. Assim foi possível sua utilização em vários dispositivos, como, por exemplo, heterojunções, contatos frontais de células solares, mostradores de cristal líquido, sensores de imagem e pára-brisas de aeronaves (MENG, 1998).

O interesse deste estudo está na utilização de filmes transparentes para a aplicação em contatos frontais para células solares. Para a aplicação em células solares, é necessário a criação de uma camada seletiva que transmita no visível e reflita no infravermelho próximo. Os filmes de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) se comportam dessa maneira, deixando passar apenas a radiação visível.

As camadas transparentes mais utilizadas em células solares são os filmes de óxido de estanho (SnO_2) e óxido de índio (In_2O_3). Devido ao elevado valor de banda proibida, esses materiais seriam definidos como isolantes, servindo especificamente para conversão térmica. No entanto, as vacâncias de oxigênio os tornam bons condutores. Para aumentar a condutividade estes materiais são produzidos em estados dopados, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$.

Os mecanismos que governam as propriedades destes filmes bem como a correlação entre a estrutura e as propriedades elétricas e ópticas não são completamente compreendidos; até mesmo a diferença entre estados cristalinos e amorfos (MORIKAWA, 2000). Assim, vários estudos atualmente procuram entender tal correlação.

Neste trabalho optou-se pelo ITO, devido ao fato de ser uma seqüência nos trabalhos desenvolvidos no laboratório, procurando fabricar filmes com boa qualidade para aplicações tanto em células solares como em contatos para

dispositivos optoeletrônicos. Ainda levou-se em conta o fato de ser este material o mais utilizado para este fim nos trabalhos pesquisados.

Para se obter os filmes de ITO, foi utilizada a técnica de “pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante” (RF Magnetron Sputtering) (JARZEBSKI, 1982), mas pode-se produzir tais filmes utilizando outras técnicas (ROHDE 1997) como, por exemplo: deposição química por vapor (DQV), evaporação térmica, feixe de íons e outras técnicas de pulverização. Existem fatores que influenciam diretamente as propriedades dos filmes, como por exemplo, pressão parcial de O₂, taxa de deposição, tratamento térmico, temperatura do substrato, composição e estequiometria. O controle de tais fatores contribui para a melhoria das propriedades desejadas. Uma das razões para que se utilize a técnica de pulverização catódica se deve ao fato do ITO ser um composto, onde processos térmicos de deposição são mais difíceis de se trabalhar em função das diferentes temperaturas de evaporação de cada elemento químico. E ainda podemos produzir filmes com grandes áreas, por exemplo, 300x400 nm (BAÍA, 1999).

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi otimizar o processo de deposição e estudar a correlação entre as propriedades e a microestrutura dos filmes de ITO, procurando entender de que forma os fatores de processo interferem nas características dos filmes. Assim, será estudada a influência da microestrutura do material, que pode ser controlada durante o crescimento seguido de tratamento térmico, nas suas propriedades.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTRODUÇÃO

A primeira observação de um filme fino semitransparente para a luz visível e ainda com boa condutividade é atribuída a Badeker (VOSSEN, 1971), em 1907, quando foi publicado um artigo sobre filmes de CdO (óxido de cádmio) produzidos por oxidação térmica de filmes de cádmio (Cd) pulverizados.

A pesquisa sobre tais filmes atraiu a atenção da indústria aeronáutica, que a partir de 1940 (JARZEBSKI, 1982) passou a investir na investigação para a aplicação em desembaçadores de pára-brisas. Devido ao grande interesse em materiais fotovoltaicos, foi desenvolvida uma grande quantidade de materiais e técnicas para a sua produção. Já em 1955, Holland escreveu uma revisão sobre os materiais e técnicas desenvolvidas até então. Existem dois tipos de materiais transparentes ou semitransparentes e condutores ao mesmo tempo: semicondutores óxidos e filmes muito finos metálicos. As propriedades dos filmes óxidos dependem do estado de oxidação, da natureza e da quantidade de impurezas no filme. Já as dos filmes metálicos dependem da espessura, muitas vezes menores que 50 Å, e da nucleação e coalescência dos grãos.

3.2 PRODUÇÃO DE FILMES ÓXIDOS TRANSPARENTES

Dentre as várias técnicas que podem ser utilizadas para a produção de filmes finos transparentes destaca-se, como já mencionado, a “pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante”, que será a utilizada neste estudo.

3.2.1 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

A técnica de pulverização catódica envolve o transporte de átomos ou moléculas ejetados de uma fonte (alvo) para um substrato. A ejeção ocorre por meio do bombardeamento iônico da superfície do alvo.

Se uma tensão acima de um determinado valor conhecido como “tensão de ruptura” é aplicada entre dois eletrodos próximos, com um gás a baixa pressão, haverá um fluxo de corrente de elétrons saindo do cátodo em direção ao ânodo. Nesse percurso os elétrons gerados são acelerados através do campo elétrico existente entre os eletrodos e ao se chocarem com os átomos do gás residual, os elétrons têm energia cinética suficiente para arrancar outros elétrons das moléculas de gás, e esses elétrons irão se somar à corrente de elétrons original e continuar o processo de ionização de outras moléculas de gás. Em consequência desse processo, formar-se-ão íons que serão acelerados pelo campo elétrico na direção oposta à do movimento dos elétrons, produzindo uma corrente iônica que se dirigirá ao cátodo. No cátodo é fixado um alvo que será a fonte de material a ser depositado. Devido à massa e a velocidade com que os íons atingem o alvo haverá desprendimento de partículas do alvo durante a colisão, principalmente moléculas neutras, as quais se difundirão para todo o sistema. Esta corrente aumenta com o aumento do espaço entre os eletrodos, desde que a tensão aplicada exceda o potencial de ionização do gás. Considera-se que os eletrodos sejam suficientemente grandes para que nem elétrons nem íons sejam perdidos por difusão fora do espaço entre eletrodos.

O aumento na corrente eletrônica com o aumento do espaçamento entre eletrodos a uma dada pressão ocorre porque os elétrons que saem do cátodo e chegam ao ânodo realizam um número fixo de colisões ionizantes por unidade de comprimento de tal forma que quanto maior a distância que eles percorrem, mais colisões ionizantes são conseguidas.

Quando um sólido (alvo) é bombardeado com átomos, íons ou moléculas, muitos fenômenos podem acontecer dependendo da energia cinética dessas partículas que o bombardeiam. Se a energia cinética é baixa, menor que 5 eV, a interação é

essencialmente confinada à superfície do alvo, e um átomo de gás nobre, ou seja, um gás que não interaja quimicamente com os materiais presentes na câmara, com essa energia ao bombardear a superfície do alvo não deve causar nenhum efeito. O átomo de gás nobre pode ser refletido ou entrar em equilíbrio térmico com a superfície e ser evaporado. Por outro lado, se a partícula tem uma energia cinética muito alta poderá atravessar o alvo. O conceito de valor de energia cinética alta depende da natureza do alvo. A energia potencial das espécies bombardeadoras tem um importante papel porque é responsável pelas transições eletrônicas que causam a ejeção de elétrons secundários e a quebra ou rearranjo das ligações químicas, enquanto a energia cinética das espécies que bombardeiam são responsáveis pela movimentação de átomos na rede cristalina e pela danificação da superfície do alvo.

Íons são partículas convenientes para o bombardeio porque podem ser acelerados através de campos elétricos até adquirirem a energia cinética necessária para causar apenas o desprendimento de átomos neutros do alvo. Além disso, o efeito físico da pulverização catódica é o mesmo tanto se as partículas são moléculas ou íons.

As colisões entre os íons e o alvo podem ser imaginadas como choques individuais entre átomos no espaço, como num jogo de bilhar. Se a massa do íon é menor que a do alvo, ele pode ser refletido ou disperso em uma única colisão. Se sua massa é maior, só poderá ser refletido como resultado de mais de uma colisão.

3.2.1.1 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA COM RADIOFREQUÊNCIA ASSISTIDA POR UM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE

A preparação de filmes finos feitos com alvos de materiais isolantes por pulverização catódica com tensão contínua conduz a insucesso devido à formação de uma superfície de íons com carga positiva na parte frontal do alvo. Isso interrompe o bombardeio de íons ao alvo. Em princípio, o acúmulo de carga positiva pode ser superado por vários métodos, como o bombardeio do alvo com feixes de

íons e de elétrons alternadamente, através do fluxo desses íons para fora da superfície aquecida do alvo, ou através de uma rede metálica sobre a superfície do alvo ou próxima. Nesse último caso, o campo elétrico necessário para atrair os íons também provê elétrons secundários que possam neutralizar os íons que atingem o alvo. Essas soluções são, contudo, inadequadas para a produção de filmes finos porque proporcionam espessuras não uniformes e causam alta contaminação nos filmes devido à geração de substâncias residuais no sistema.

Considere um tubo de descarga de vidro com dois eletrodos metálicos frente a frente e separados por alguns centímetros. Se ao invés de tensão direta, for aplicada uma tensão alternada de baixa frequência, será possível observar uma região escura na vizinhança dos dois eletrodos. A região escura é observada sempre próxima ao cátodo, fato notado na descarga com tensão direta. De fato, nessa nova situação de tensão alternada o sistema pode ser visto como uma sucessão de descargas de tensão direta de vidas curtas, com alternância de polaridade, já que a baixas frequências, há bastante tempo para a descarga se estabelecer a cada ciclo. A tensão alternada, portanto, elimina o acúmulo de cargas e se mostra adequada à pulverização de alvos isolantes.

Se a frequência da tensão aplicada aumenta suficientemente, observa-se que a pressão mínima para a descarga operar é gradualmente reduzida. Este efeito é detectável a frequências acima de 50 kHz até poucos MHz. Os elétrons adicionais que são gerados na descarga a alta frequência são consequência do fato de que elétrons oscilando em um campo de rádio frequência conseguem receber mais energia do campo elétrico para causar a ionização das moléculas de gás residual.

É bem conhecido que um elétron livre em vácuo oscilará em um campo alternado com sua velocidade defasada de 90° com relação ao campo aplicado. Sob essas condições ele não absorverá na média potência do campo aplicado. O elétron pode, contudo, ganhar energia do campo elétrico se ele colidir com átomos de gás enquanto seu movimento harmônico simples é modificado para um movimento randômico. O elétron pode aumentar a componente randômica de sua velocidade com cada colisão até ter energia suficiente para ionizar um átomo de gás através de colisão. A alta tensão no cátodo que é essencial em uma pulverização catódica com tensão direta para geração de elétrons, não é mais necessária na pulverização catódica por radiofrequência. O fato de que um elétron pode continuar ganhando

energia movendo-se e se distanciando ou se aproximando do cátodo pode ser compreendido pela observação de que a energia absorvida é proporcional ao quadrado do campo elétrico e, portanto, é independente do sinal da velocidade do elétron.

Quando se utiliza um campo magnético para aumentar a taxa de pulverização, o processo é chamado de pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante. A FIG. 3.1 mostra um esquema deste sistema. Um campo magnético confina os elétrons produzidos na descarga nas proximidades da superfície do alvo. Esta alta densidade de elétrons ioniza o gás de trabalho em uma região próxima ao alvo. Assim, os íons têm uma chance maior de atingir o alvo, o que faz com que a taxa de pulverização nestes sistemas seja bem elevada. Sobre o alvo é aplicado um potencial negativo, e os íons são atraídos para o alvo. O impacto dos íons com o alvo arranca átomos ou moléculas da superfície, que são coletados em um substrato. Devido à alta taxa de ionização, baixas pressões de gás podem ser usadas (3×10^{-4} torr) e mesmo assim altas taxas de deposição serão alcançadas.

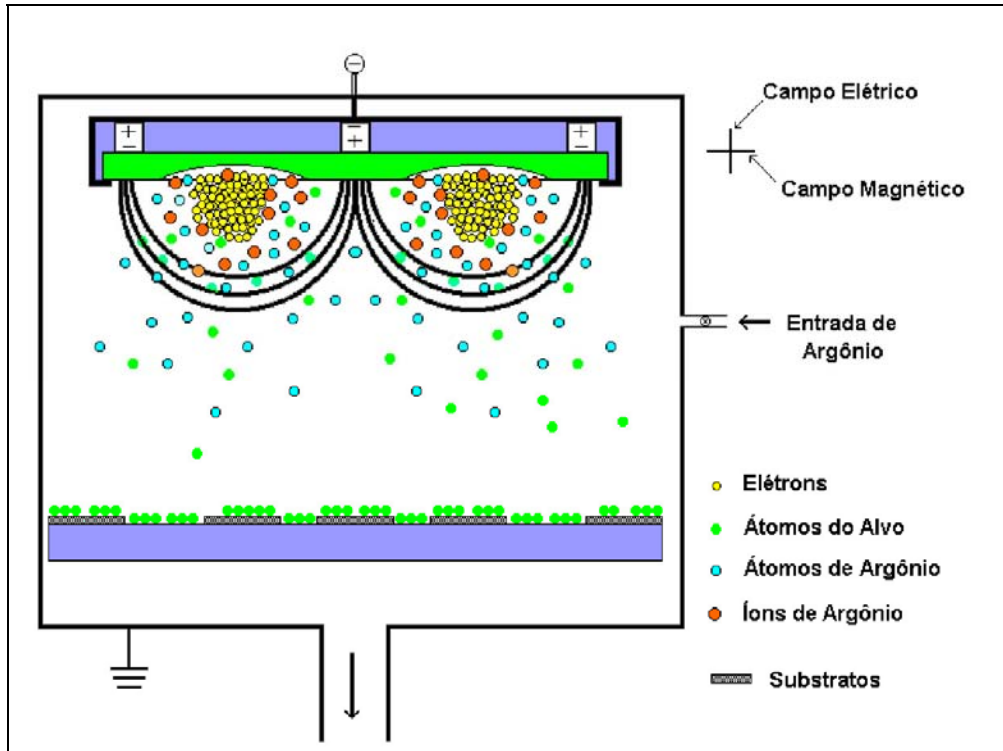


FIG. 3.1 Representação esquemática da pulverização catódica por radiofrequência assistida por campo magnético constante.

Como poucos elétrons escapam do campo magnético, o bombardeamento do substrato é minimizado, causando pouco aquecimento do substrato.

Uma grande variedade de trabalhos tem sido publicada sobre preparação de filmes óxidos por pulverização catódica e, apesar de esforços, vários problemas básicos, tais como o mecanismo com que o alvo metálico interage com o oxigênio e o plasma, não têm uma elucidação satisfatória (RODHE, 1997), ainda que seja evidente que os átomos de oxigênio possam reagir com a superfície do alvo e conseqüentemente o óxido será pulverizado. Isto pode ser assumido, pois há uma oxidação da superfície do alvo que, sob certas condições, pode causar um decréscimo na taxa de deposição.

A magnitude do desvio da composição estequiométrica do alvo é outro problema importante. A opção por parâmetros para as condições da pulverização catódica é todavia empírica, ainda que Kaganovich e colaboradores (1979, p. 335-340) tenham calculado a concentração de moléculas de oxigênio no gás de trabalho (usualmente uma mistura de oxigênio - argônio), necessária para oxidar o metal que consegue alcançar o substrato. Eles concluíram que se a potência de pulverização for aumentada até um valor, fica impossível de ocorrer oxidação completa pela introdução somente de oxigênio puro. Assim, no caso de óxido de estanho, uma mistura de SnO e SnO₂ pode ser formada (LEJA, 1979) dependendo das pressões parciais de oxigênio durante a deposição.

O processo convencional de pulverização ocorre sob uma elevada pressão do gás de trabalho (geralmente entre 6×10^{-3} a 9×10^{-2} torr). Tais pressões podem causar uma rugosidade na superfície dos filmes (THORNTON, 1976), o que é inconveniente para algumas aplicações. Todavia, para aplicações como pára-brisas de aviões, esta técnica produz bons resultados com coberturas de ITO (alvos com 90% In +10% Sn) com uma resistividade específica menor que $3,7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, chegando a ter uma transmitância de 90%.

De qualquer maneira, os filmes de ITO são melhorados por um subsequente tratamento térmico para melhorar a condutividade e a transmitância.

3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES DE $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

3.3.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS

A rede do $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ é cúbica do tipo bixbyte (FAN, 1977) que é formada por uma sub-rede cúbica de face centrada de íons de índio, onde três quartos dos interstícios tetraédricos são ocupados por íons de oxigênio e um quarto permanece vazio. Os íons de estanho substituem os átomos de índio. A disposição desses vazios define um modelo que se repete com um parâmetro de rede igual a 10,118 Å. A FIG. 3.2 mostra uma representação da célula unitária do ITO.

O óxido de índio estequiométrico tem $\text{In}5s$ (estado ativado) formando a banda de condução e a banda de valência está preenchida com $\text{O}^{2-}2p$ (estado ligado), sendo a banda proibida de 3,5 eV. A FIG. 3.3 apresenta o diagrama de bandas do ITO (Fan, J. C. C, 1977).

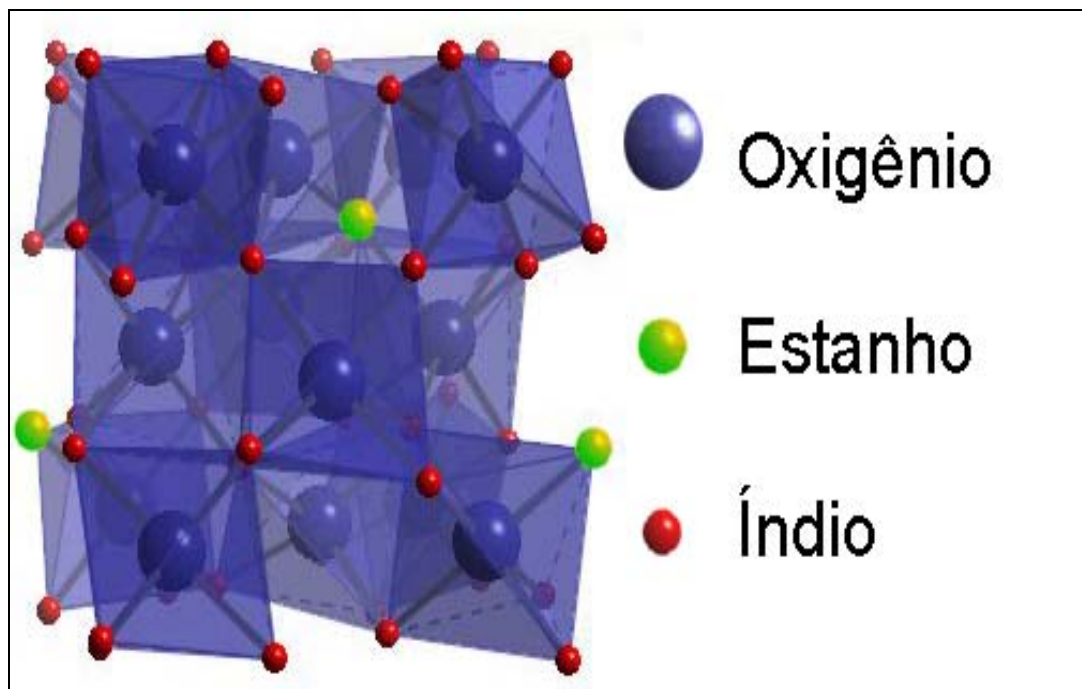


FIG. 3.2 Representação da célula unitária do ITO.

Os filmes de In_2O_3 geralmente são encontrados no estado reduzido e representados através da fórmula $\text{In}_2\text{O}_{3-2x}$, onde x representa a ausência de íons de oxigênio (vacâncias de oxigênio) nos interstícios tetraédricos da sub-rede cúbica de face centrada do índio. A vacância de oxigênio é cercada por $\text{In}^{+3}:5s$ que se estabiliza em $\text{In}:5s$ por falta de ligação covalente com a ausência do íon O^{2-} . Jarzebski (1982, p. 14-39) sugere um nível doador de dois elétrons em torno de 0,03 eV abaixo da banda de condução para pequenas quantidades de vacâncias de oxigênio. Para altas concentrações de vacâncias as bandas de impureza formadas sobrepõem a banda de condução, produzindo um semiconductor degenerado. O perfil da densidade de estados mostra o nível de Fermi pouco abaixo da banda de condução para baixas concentrações de vacâncias de oxigênio.

O desvio da composição estequiométrica do filme melhora as propriedades elétricas, mas a redução não pode ser muito grande, pois pode prejudicar a transmissão óptica (JARZEBSKI, 1982).

A concentração de elétrons de condução é função da concentração de vacâncias. O In_2O_3 também apresenta mobilidade do íon O^{2-} , o que o classifica como um condutor misto. A condução do íon O^{2-} é relevante quando a concentração de vacâncias de oxigênio é alta; no entanto, sua condução é insignificante quando comparada à condução do elétron.

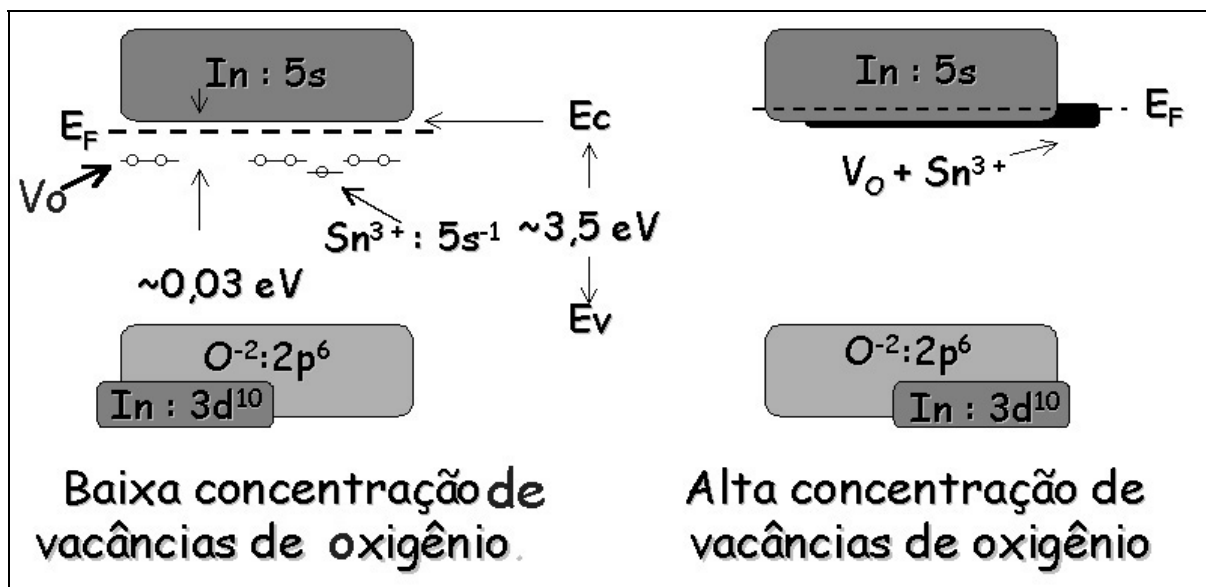


FIG. 3.3 Diagrama de bandas do ITO (FAN, 1977).

O In_2O_3 pode ser dopado com uma impureza doadora pela substituição do índio por estanho. Como em um semicondutor convencional, o átomo doador tem carga nuclear maior, havendo uma estabilização do nível $\text{Sn}:5s$ pouco abaixo da banda de condução. Este nível difere do nível doador de dois elétrons das vacâncias de oxigênio, por ser um nível doador de um elétron. Em filmes de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, tanto as vacâncias de O_2 como os átomos doadores (Sn) contribuem para a condução de elétrons.

L. Meng e M. P. dos Santos (1997, p. 151-155) investigaram a influência da pressão de trabalho nas propriedades estruturais dos filmes. Depositaram filmes pelo método de pulverização catódica com radiofrequência sobre substratos de vidro variando a pressão entre $5,70 \times 10^{-3}$ e $6,00 \times 10^{-4}$ torr. Os filmes preparados a uma baixa pressão de trabalho apresentaram uma forte intensidade de orientação na direção (222) e os produzidos a altas pressões apresentavam forte orientação na direção (440). Todos os filmes eram sujeitos a uma tensão compressiva e à medida que a pressão ia aumentando a tensão relaxava. Os filmes apresentaram concentração de elétrons semelhantes, mas os produzidos a baixas pressões apresentavam alta mobilidade de portadores e conseqüentemente uma menor resistividade elétrica.

P. Thilakan e colaboradores (2001, p. 34-40) utilizaram a difração de raios X para analisar a textura em filmes finos de ITO produzidos por pulverização catódica e investigaram a influência da taxa de deposição e composição do gás de trabalho. Eles observaram que havia uma variação da orientação entre os planos (222) para 400 ao passo que a taxa de deposição aumentava. Em relação à concentração de oxigênio no gás do trabalho, observaram que a orientação (222) aumenta com o aumento da concentração. Os filmes com orientação preferencial (400) mostraram tamanho de grão maior que os com orientação preferencial (200). Tal estudo mostrou que a orientação do filme é muito dependente da concentração de oxigênio.

E. Terzini e colaboradores (2000, p. 110-114) fabricaram filmes de ITO com variações na potência de deposição ($0,36$ a 2 W/cm^2) e utilizaram argônio puro e uma mistura de argônio/oxigênio como gás de trabalho. Os substratos foram mantidos a 250°C durante a deposição. Tal procedimento visava o estudo da correlação da orientação preferencial com as propriedades. A investigação mostrou que, até mesmo a 250°C , a oxidação do filme está em competição com o fenômeno

de remoção de O_2 controlado pela RF. Esta competição causa uma modificação na orientação, passando de (111) para (100). Uma oxidação estequiométrica permite a obtenção de filmes com orientação (111) e uma deficiência de oxigênio conduz a orientações (100). Os filmes com orientação (100) resultam em amostras com deficiência em dopantes Sn_4 , a mobilidade e transmitância ficam prejudicadas. Já os filmes com orientação (111) apresentam um grande número de dopantes Sn_4 , possuem alta transmitância e alta mobilidade de portadores de carga. Deve-se controlar os parâmetros de deposição para um melhor controle da microestrutura e obter as propriedades desejadas.

A. K. Kulkarni e colaboradores (1999, p. 273-277) investigaram filmes finos de ITO que foram depositados sobre vidro e plástico PET (Polietilenotereftalato), pelo método de pulverização catódica. Os parâmetros do processo tais como pressão parcial de oxigênio, potência de pulverização e temperatura de tratamento térmico foram variados para se determinar a variação da resistência de folha com esses parâmetros. Foi observada uma variação da resistividade com o tamanho e orientação dos grãos dos filmes, isto correlacionado com a mobilidade dos elétrons nos contornos de grão. Grãos grandes nos filmes de ITO resultam em um filme com baixa resistência de folha ($250 \Omega/\square$). Este tipo de microestrutura de grãos grandes foi obtido com uma potência média de 100 W e baixa quantidade de oxigênio (10%). Estes filmes de ITO apresentaram uma forte orientação na direção (400) com um tamanho de grão de aproximadamente 25 nm e uma alta transmitância, da ordem de 86%, em $\lambda = 550$ nm. Eles observaram pelas medidas de difração de raios X que a resistência dos filmes diminui proporcionalmente com o aumento do tamanho de grão. Esta variação da resistência com o tamanho de grão é abordada quantitativamente supondo que a mobilidade é controlada pelo espalhamento por contornos de grão. O mecanismo de espalhamento pelos contornos de grão pode ser o mecanismo predominante se o tamanho de grão for pequeno e o potencial dos contornos for grande (~ 0.1 eV). O aumento no tamanho de grão é correlacionado com um aumento na orientação dos grãos na direção $\langle 400 \rangle$ o qual foi constatado na figura de difração de raios X.

Sawada e colaboradores (1998, p.157-160) investigaram as características elétricas dos filmes de ITO preparados por implantação de estanho em filmes de óxido de índio. Foram preparados filmes de óxido de índio depositados sobre

substratos de vidro a 423 K por pulverização catódica por tensão direta e assistida por campo magnético em atmosfera de argônio e oxigênio. Íons de estanho foram implantados a uma energia de incidência de 190 eV. A resistividade diminuiu com o aumento da dose de íon de estanho, e o valor de $1,39 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ foi obtido com dose de $6,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Confirmou-se que a concentração de portadores de carga aumentou de $6,93 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para $6,38 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Contudo, a mobilidade Hall diminuiu com o aumento da dose de estanho. A intensidade do pico de difração de raios X do plano (440) diminuiu e a base do pico alargou com o aumento da dose de íon de estanho. A deterioração da cristalinidade do plano (440) é considerada como a causa da redução da mobilidade Hall. Através de recozimento em vácuo a 773 K após a implantação iônica pôde-se melhorar a cristalinidade do plano (440) e houve diminuição da resistividade de $1,39 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ para $4,46 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para filmes de óxido de índio implantados com íon de estanho a uma dose de $6,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

I. Baía e colaboradores (1999, p. 171-175) caracterizaram filmes com grandes áreas (300x400 mm) produzidos por pulverização catódica com substratos variando de posição, ortogonal a direção de deposição. O tratamento térmico realizado a pressão atmosférica conduz a uma melhor incorporação de O_2 compensando as divacâncias. O excesso de O_2 aumenta a densidade de defeitos e assim limita a redução da resistividade do filme. O recozimento sob vácuo com uma pressão base de hidrogênio remove o excesso de O_2 incorporado nos contornos de grão e a superfície/defeitos será passivada.

H. Morikawa e M. Fujita (1999, p. 309-313) estudaram a relação entre o decréscimo na resistividade e crescimento de grão de filmes de ITO que foram depositados sobre substratos a temperatura ambiente e posteriormente submetidos a tratamento térmico a 533 K em vácuo. Com imagens de MET (microscópio eletrônico de transmissão) do filme de ITO, que foi depositado sobre carbono a temperatura ambiente, os autores observaram que quase toda área era amorfa e somente uns poucos pontos estavam cristalizados. A resistividade, a concentração de portadores e a mobilidade Hall dos filmes como depositados a temperatura ambiente foram $5-7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $3-4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $20-30 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente. O número de cristais no ITO depositado não foi sempre o mesmo, variando numa faixa de 2×10^8 a $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. A dependência entre resistividade e número de cristais não foi elucidada. Após tratamento térmico a 533 K, todo o filme estava cristalizado e a

resistividade diminuiu em virtude do aumento da concentração de número de portadores. Muitos portadores provêm provavelmente da área cristalizada. Eles concluíram que o dopante Sn pode ser inativo no ITO amorfo e, por conseguinte, ser ativo com a cristalização.

H. Morikawa e M. Fujita (2000, p. 61-67) também estudaram a influência da atmosfera no tratamento térmico de filmes de IO (In_3O_2) e ITO, procurando estabelecer as diferenças de mecanismo que atuam sobre os filmes. A resistividade de filmes de IO como depositados distribui-se numa faixa de $2,5 - 4,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, porém é uma média menor que do ITO, $4,5 - 8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. As concentrações de portadores de ambos os filmes, ITO e IO, como depositados foram iguais. Tal equivalência se deve ao fato que suas concentrações de portadores estão sofrendo influência das vacâncias de oxigênio e não do Sn, implicando que a maior parte do Sn pode estar neutralizada no filme de ITO amorfo. A concentração de portadores de IO não aumenta com a cristalização porque ele não tem o Sn. Uma estimativa da concentração de Sn ionizado no filme de ITO pode ser encontrada em alguns trabalhos, e estes valores são obtidos supondo que a concentração de vacâncias de oxigênio pode ser minimizada pela oxidação do ITO no ar a temperaturas superiores a 600 K.

3.3.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os filmes de ITO apresentam uma alta transmitância no visível e uma alta refletância no infravermelho. A alta transmitância no visível se deve ao valor de sua banda ($\sim 3,50$ eV). Assim, ondas eletromagnéticas com energias inferiores a esta são facilmente transmitidas pelo filme. Só que ainda ele reflete o infravermelho, energias inferiores a 2 eV. Isto se deve ao grande número de portadores (elétrons no caso do ITO), que funcionam como centros espalhadores, refletindo a radiação incidente (Hamberg, I, 1986, p.123-159).

A morfologia da superfície é também um aspecto que influencia as propriedades ópticas dos filmes e é determinada no processo de fabricação.

I. Baía e colaboradores (1999, p. 171-175) investigaram as propriedades ópticas de filmes finos de ITO pelo fator HAZE (razão de difusão para a luz total transmitida). Eles observaram que a transmitância e n (índice de refração) dos filmes após dois recozimentos não variaram. Após envelhecimento a transmitância diminuiu 10% com o aumento da concentração de oxigênio. Um comportamento reverso foi observado para n . O mesmo procedimento foi feito para a transmitância, como função da pressão de deposição. O resultado encontrado mostra que os filmes produzidos possuem um fator Haze <5%, significando que a superfície possui uma baixa rugosidade. Sendo assim uma boa característica óptica e mecânica foi obtida.

L. Meng e M. P. dos Santos (1998, p. 56-62) estudaram as propriedades ópticas de filmes produzidos a diferentes temperaturas de substrato. Os espectros de transmitância e refletância na região do visível e infravermelho próximo para os filmes de ITO preparados a diferentes temperaturas de substratos mostraram que a transmitância do filme diminui na região do visível quando a temperatura é aumentada. Esta variação pode ser relacionada com a estrutura do filme. Como foi observada, a superfície do filme mostrava-se rugosa com o aumento da temperatura e isto resultava em um maior espalhamento da luz e assim uma baixa transmitância na região do visível.

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 SEMICONDUTORES

Quando um átomo participa na formação de um cristal os elétrons interagem com os átomos vizinhos, seja com as nuvens eletrônicas (forças de repulsão entre cargas de mesmo sinal), ou com os núcleos (forças de atração), modificando a configuração dos níveis de energia.

A distância entre os níveis de energia pode diminuir ou aumentar, de acordo com o tipo de estrutura cristalina formada e do tipo de ligação química. Elétrons de mesmo spin não ocupam o mesmo orbital. Caso dois elétrons tenham o mesmo spin (spins paralelos), um deverá saltar para um orbital superior, aumentando a sua energia.

O tipo de cristal formado interfere porque uma estrutura mais compacta tende a aumentar as forças de atração entre os núcleos, assim o raio do orbital diminui, por conseqüência, a energia do elétron dessa órbita. As ligações entre os átomos, covalentes ou metálicas, sofrem interferência dos spins dos elétrons que podem afetar a distribuição destes nos orbitais. Dois elétrons de mesmo spin tendem a criar entre si uma força de repulsão, aumentando a energia do orbital, ao passo que elétrons de spins opostos tendem a interagir e criar um orbital menor.

Assim sendo, os elétrons, quando situados em uma rede, podem apresentar pequenas variações nos orbitais permitidos, ou seja, os níveis de energia ficam divididos em alguns subníveis.

Para um cristal sólido, ocorrem diversas interações entre elétrons e núcleos de vários átomos vizinhos, havendo a formação de um número maior de subníveis eletrônicos.

À medida que os átomos se aproximam para formar o cristal, os níveis se dividem em vários subníveis. Assim, os elétrons não possuem mais níveis discretos de energia, mas regiões em torno desses níveis, que são as bandas de energia.

As propriedades elétricas de um dado material dependem diretamente da configuração das bandas de energia e do tamanho das bandas proibidas. Este comportamento é determinado pelas bandas de valência e de condução. A banda de valência é a última banda de energia ocupada por elétrons ligados. Este nome é devido ao fato que é este orbital atômico que define a valência do elemento químico. A banda de condução é o próximo nível energético permitido, acima da banda de valência. Nesta região, os elétrons são livres e podem se movimentar no material formando a corrente elétrica. Para analisar o comportamento elétrico do material deve-se verificar o posicionamento dessas duas bandas e da banda proibida entre elas.

A teoria quântica demonstra que em um sólido existem certas faixas (bandas) de energias permitidas, separadas por faixas (bandas) proibidas.

Nos metais não existem faixas proibidas entre a faixa de valência e a de condução. Elas se superpõem conforme mostra a FIG. 4.1(a). Assim, mesmo em temperaturas baixas, existem elétrons com energia suficiente para serem elétrons livres. Os materiais que possuem a camada de valência incompleta tendem a perder facilmente esses elétrons para atingir o equilíbrio químico. São materiais bons condutores de eletricidade, pois possuem elétrons livres em grande quantidade.

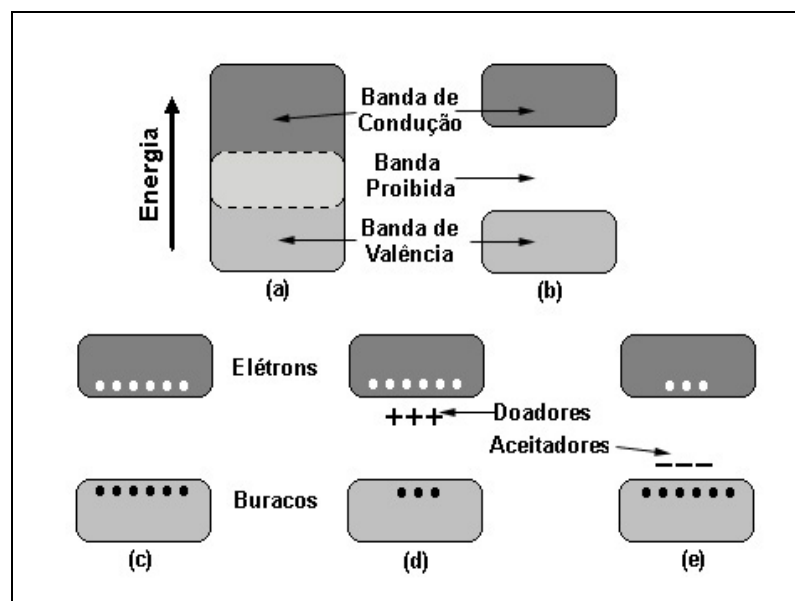


FIG. 4.1 Configurações das bandas de materiais: a) metálicos; b) isolantes; c) semicondutor intrínseco; d) semicondutor tipo n; e) semicondutor tipo p.

No caso dos isolantes a banda de valência está completa e é separada por uma banda proibida da banda de condução. Assim, para termos um elétron livre é necessário fornecer a um elétron uma energia muito alta para ele passar para a banda de condução. Mas a largura da banda proibida é muito grande, portanto, a energia necessária para colocar um elétron na banda de condução é elevada. Praticamente os isolantes não apresentam elétrons livres, conforme mostrado na FIG. 4.1(b).

Nos materiais semicondutores também existe uma faixa proibida, porém é mais estreita que nos isolantes. A baixas temperaturas, estes materiais têm um comportamento semelhante ao dos isolantes, pois seus elétrons não possuem energia suficiente para passar para a banda de condução, pois suas ligações covalentes permanecem intactas. Quando se aumenta a temperatura, alguns elétrons adquirem energia suficiente para transpor a banda proibida e passar para a banda de condução, conforme apresentado na FIG. 4.1(c). Os semicondutores deste tipo são chamados de puros ou intrínsecos.

Impurezas em materiais semicondutores são propositalmente inseridas na rede cristalina para que forneçam ao material propriedades características. Existem dois tipos de impurezas: doadoras e aceitadoras.

a) Impurezas doadoras:

As impurezas doadoras possuem mais elétrons de valência do que o átomo da matriz do semicondutor. Isso faz com que a impureza forneça um elétron ou mais para a rede. Semicondutores dopados com impurezas doadoras são semicondutores tipo-n. Um semicondutor tipo-n apresenta elétrons como portadores em maioria.

b) Impurezas aceitadoras:

As impurezas aceitadoras têm a característica de aceitar os elétrons da rede. Isto ocorre porque o material aceitador possui um elétron a menos na sua camada de valência do que o material semicondutor. Semicondutores dopados com impurezas aceitadoras são chamados de semicondutores tipo-p. Semicondutores do tipo-p apresentam buracos como portadores em maioria.

Quando impurezas doadoras são incluídas, FIG. 4.1(d), cria-se um nível de energia dentro da faixa proibida, próximo à banda de condução. Na temperatura ambiente, quase todos os elétrons têm energia suficiente para passar para a banda de condução e se tornarem livres.

Para impurezas aceitadoras, o nível permitido está próximo da banda de valência. Os elétrons podem passar da banda de valência para o nível dos aceitadores com grande facilidade, deixando buracos na banda de valência. Assim, os aceitadores ficam carregados negativamente conforme mostra a FIG. 4.1(e).

4.2 DISTRIBUIÇÃO DE FERMI EM UM SEMICONDUTOR

A distribuição de energia dos elétrons em um cristal é governada pela estatística de Fermi-Dirac. Com esta distribuição, mostrada na EQ. 4.1, é possível obter a probabilidade de que um estado eletrônico com energia E esteja ocupado por um elétron.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}} \quad (4.1)$$

Na EQ. 4.1, E_F é chamado de nível de Fermi, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

O nível de Fermi é o potencial químico dos elétrons no cristal, ou simplesmente é a energia para a qual a probabilidade de ocupação desse nível de energia é exatamente $\frac{1}{2}$. A função de distribuição de Fermi-Dirac é simétrica em relação ao nível de Fermi, E_F . Dessa maneira, quando o número de estados disponíveis nas bandas de condução e de valência for igual, o nível de Fermi estará no centro da banda proibida, FIG. 4.2(a).

Em um semicondutor tipo-n, o número de elétrons na faixa de condução é maior do que no caso intrínseco. Entretanto, a densidade de estados de energia é a mesma que no caso intrínseco. Em um semicondutor tipo-n, o nível de Fermi e a função de distribuição serão deslocados para cima, próximo à banda de condução, FIG. 4.2(b). Já com um semicondutor tipo p, eles serão deslocados para baixo, FIG. 4.2(c).

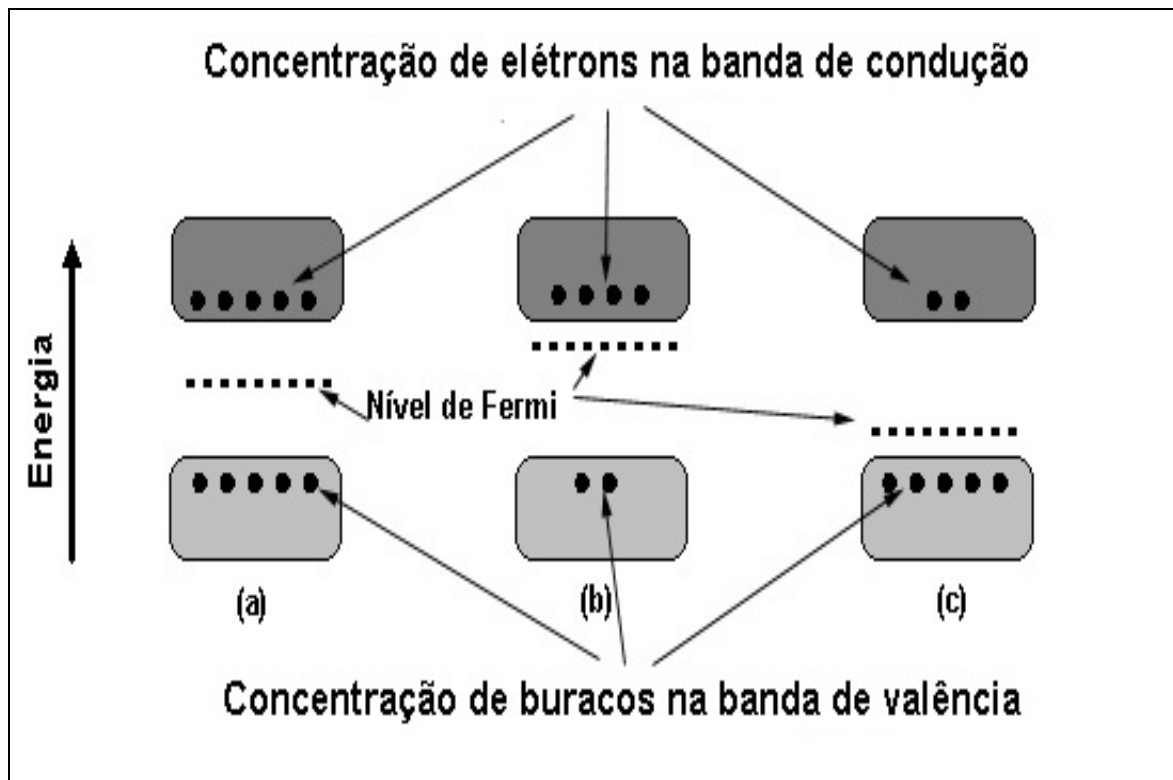


FIG. 4.2 Posicionamento do nível de Fermi em semicondutores : a) intrínseco; b) tipo n; c) tipo p.

4.3 NÚMERO DE PORTADORES EM UM CRISTAL

O número de portadores em um semicondutor intrínseco normalmente não é suficiente para que o nível de Fermi se aproxime das bandas de condução ou valência. À medida que a concentração de elétrons aumenta e a concentração de buracos diminui o nível de Fermi se aproxima da borda da banda de condução. Quando a concentração de elétrons diminui e a concentração de buracos aumenta o nível de Fermi se aproxima da borda da banda de valência. Quando o nível de Fermi se aproxima muito da banda de condução ou da banda de valência, dizemos que o semicondutor é degenerado.

4.3.1 CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES

Em semicondutores intrínsecos o produto das concentrações de elétrons e buracos é independente do nível de Fermi, não dependendo do tipo de semicondutor:

$$n = p = n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (4.2)$$

onde n , p e n_i são as concentrações de elétrons, buracos e intrínseca em um semicondutor, respectivamente. N_C e N_V são as densidades efetivas de estado nas bandas de condução e de valência, respectivamente, E_g é a energia da banda proibida, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Da EQ. (4.2), pode-se constatar que a concentração de portadores intrínseca é uma função do material semicondutor e da temperatura.

4.3.2 MOBILIDADE DE PORTADORES

Os portadores de carga em um semicondutor se movem aleatoriamente devido à agitação térmica, até que seu movimento seja interrompido por colisões, de tal forma que o deslocamento total do portador, após um certo número de colisões, é nulo, pois não há direção preferencial para o movimento dos portadores após estas colisões. Se um campo elétrico é aplicado ao semicondutor, uma componente de velocidade será adicionada ao movimento do portador, na direção do campo aplicado.

Se o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas é τ_p , então a velocidade média de deslocamento (deriva) será dada por:

$$\bar{v}_d = \frac{q\tau_p \vec{E}}{2m_p} = \mu \vec{E} \quad (4.3)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico aplicado, q é a carga do portador, m_p é a massa do portador e μ sua mobilidade.

4.4 EFEITO HALL

4.4.1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Suponhamos que um cristal seja submetido simultaneamente a um campo elétrico e a um campo magnético perpendiculares entre si, conforme mostra a FIG. 4.3.

O campo elétrico pode ser aplicado, por exemplo, ligando-se uma fonte de tensão V às extremidades do cristal. O campo magnético pode ser aplicado colocando-se o cristal entre os pólos de um eletroímã.

Sob a ação do campo elétrico, os portadores do cristal adquirem uma certa velocidade de deriva \vec{v} . Sabe-se do eletromagnetismo que uma partícula carregada sob a ação de um campo magnético \vec{B} está sujeita a uma força perpendicular à direção do movimento e à direção do campo magnético. Essa força é dada pela EQ. (4.4):

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (4.4)$$

onde q é a carga da partícula.

A FIG. 4.4 mostra o que acontece quando o portador é um buraco (a) e quando o portador é um elétron (b).

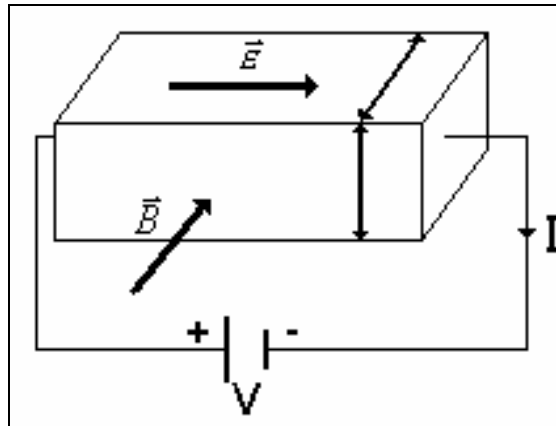


FIG. 4.3 Cristal submetido a um campo magnético e a um campo elétrico.

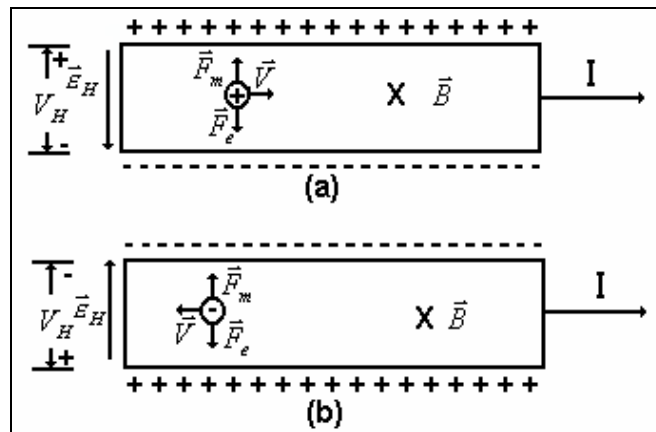


FIG. 4.4 Ação dos campos sobre os portadores: a) buracos; b) elétrons.

Sob a ação do campo magnético, os portadores se deslocam para uma das faces do cristal. Surge então um campo elétrico transversal, \vec{E}_H , produzido pelo desequilíbrio de cargas. Em equilíbrio, a força aplicada ao portador pelo campo magnético, \vec{F}_m , é igual à força aplicada pelo campo elétrico transversal, \vec{F}_e . Para a geometria da FIG. 4.4, podemos escrever;

$$F_m = qvB \tag{4.5}$$

e

$$F_e = qE_h \tag{4.6}$$

Assim, em equilíbrio temos:

$$vB = \varepsilon_H \quad (4.7)$$

Agora, chamando de \vec{J} a densidade de corrente e de n a concentração de portadores:

$$J = qnv \quad (4.8)$$

Assim:

$$v = \frac{J}{qn} = \frac{I/A}{qn} = \frac{I}{qnht} \quad (4.9)$$

onde ht é a área por onde passa o fluxo de corrente.

Em conseqüência:

$$\varepsilon_H = vB = \frac{IB}{qnht} \quad (4.10)$$

A diferença de potencial entre a face superior e a face inferior do cristal é dada por:

$$V_H = \varepsilon_H h = \frac{1}{qn} \frac{IB}{t} \quad (4.11)$$

ou

$$V_H = R_H \frac{IB}{t} \quad (4.12)$$

onde, $R_H = 1/qn$ é chamado de constante de Hall do material considerado.

Quando os portadores em maioria são elétrons, podemos escrever;

$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad (4.13)$$

Quando os portadores majoritários são buracos, temos:

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (4.14)$$

As EQ. (4.13) e EQ.(4.14) mostram que a polaridade da tensão V_H (que é chamada de tensão de Hall) depende do tipo de portador presente no cristal. O efeito Hall pode ser usado para determinar se um semiconductor é tipo-n ou p e ainda calcular a concentração de portadores.

4.4.2 MÉTODO DE VAN DER PAUW.

O Método de Van der Pauw é utilizado para obter as propriedades elétricas de um material. Um arranjo geral para medidas elétricas utilizando este método pode ser visto na FIG. 4.5. Uma corrente constante é aplicada a dois contatos adjacentes e a diferença de potencial é medida nos outros dois contatos. A resistividade é então obtida pela EQ. (4.15):

$$\rho = \frac{\pi t}{2 \ln(2)} \left[\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] F(Q) \quad (4.15)$$

onde t é a espessura do filme, Q e F são fatores de simetria e correção respectivamente.

Se a espessura não for conhecida pode-se definir uma resistência de folha:

$$R_{\square} = \rho/t \quad (4.16)$$

F é um fator de correção para a assimetria geométrica e não para anisotropia ou não homogeneidade da amostra. F é uma função do fator de simetria Q , definido como:

$$Q = \frac{V_{43}I_{14}}{V_{12}I_{23}} \quad (4.17)$$

ou seu recíproco, o que for maior que 1.

F é normalmente obtido por referência a gráficos. Porém, se a assimetria não é muito grande, a seguinte aproximação pode ser usada;

$$F = 1 - 0.34657A - 0.09236A^2 \quad (4.18)$$

onde;

$$A = \left[\frac{\frac{V_{43}}{I_{12}} - \frac{V_{23}}{I_{14}}}{\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}}} \right]^2 = \left[\frac{Q-1}{Q+1} \right]^2 \quad (4.19)$$

No sistema utilizado a resistividade é medida com um mesmo valor de constante de corrente e para todas as seis possíveis permutações. As tensões são medidas em ambas direções e são calculadas as médias.

As EQ. (4.16) e EQ. (4.17) são então reduzidas para EQ. (4.20) e EQ. (4.21):

$$R_{\square} = 2.2662 \frac{(V_{43} + V_{23})}{I} F(Q) \quad (4.20)$$

$$Q = \frac{V_{43}}{V_{23}} \quad (4.21)$$

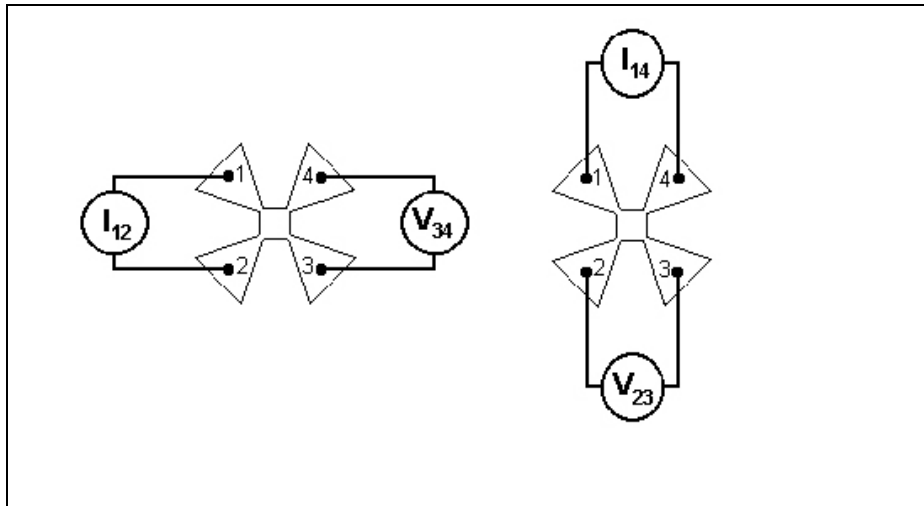


FIG. 4.5 Arranjo para medidas elétricas.

4.5 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

A espectroscopia óptica se tornou uma ferramenta experimental muito importante para as caracterizações ópticas e determinação das estruturas das bandas de um cristal (KITTEL, 1978). Nestas experiências, medidas de transmitância e refletância da radiação eletromagnética servem para dar a fração da radiação absorvida, a qual é analisada como função do comprimento de onda da radiação. O processo de absorção mais importante, o qual envolve a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, refere-se à absorção fundamental (FANRENBRUCH, 1983).

A intensidade da absorção pode ser caracterizada pelo chamado coeficiente de absorção óptica do material, α , o qual é uma função do comprimento de onda da radiação, λ . Se uma radiação de intensidade I_0 incide sobre a superfície de um meio, a intensidade transmitida, I , através de uma espessura, t , pode ser obtida pela EQ.(4.22):

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.22)$$

A transmitância do meio, T, é dada pela razão entre a intensidade de radiação transmitida e a de radiação incidente, EQ. (4.23):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.23)$$

Imaginemos um feixe de luz atravessando um cristal. A radiação que atravessa a primeira interface (ar-material) é dada por:

$$(1 - R)I_0 \quad (4.24)$$

onde R é a refletância do material.

A radiação incidente na segunda interface do cristal (material-ar) é:

$$(1 - R)I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.25)$$

Dessa forma, a intensidade da radiação que é transmitida através do cristal é obtida por:

$$(1 - R)(1 - R)I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.26)$$

As reflexões internas podem ser desconsideradas por serem muito atenuadas (PANKOVE, 1971). Chega-se a uma expressão para se obter a transmissão:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha t}}{1 - R^2 e^{-2\alpha t}} \quad (4.27)$$

Quando o produto entre o coeficiente de absorção e a espessura do cristal for muito grande o segundo termo do denominador pode ser desprezado:

$$T \approx (1-R)^2 e^{-\alpha t} \quad (4.28)$$

Considerando um conjunto filme/substrato, obtém-se a expressão da transmitância para o conjunto:

$$T_{f,s} \approx (1-R_{f,s}) e^{-\alpha_f t_f} e^{-\alpha_s t_s} \quad (4.29)$$

onde os índices s e f referem-se ao substrato e ao filme, respectivamente, e o índice f,s refere-se ao filme depositado sobre substrato.

Conhecendo:

$$T_s = (1-R_s) e^{-\alpha_s t_s} \quad (4.30)$$

pode-se assim obter o coeficiente de absorção do filme, substituindo a EQ. (4.30) na EQ. (4.29):

$$\alpha_f = \frac{-1}{t_f} \ln \left[\frac{(1-R_s)}{T_s} \cdot \frac{T_{f,s}}{(1-R_{f,s})} \right] \quad (4.31)$$

Quando um fóton com energia da ordem da banda proibida incide sobre um material, ocorre um significativo aumento da absorção, porque os fótons incidentes possuem energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esta absorção é chamada de absorção óptica fundamental. O processo de absorção fundamental envolve a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, devido à incidência de fótons, conservando tanto a energia como o vetor de onda.

Na absorção fundamental um elétron absorve um fóton (do feixe incidente), adquirindo energia suficiente para saltar da banda de valência para a banda de condução, se a energia do fóton for igual ou maior do que a diferença de energia que separa as duas bandas. A frequência (ν) deve ser, portanto:

$$\nu \geq \frac{E_g}{h} \quad (4.32)$$

onde E_g é a energia de banda proibida e h a constante de Planck.

No processo de transição (absorção de fóton), a energia total e o momento do sistema elétron-fóton devem ser conservados. Portanto:

$$\vec{E}_f = \vec{E}_i + h\nu \quad (4.33)$$

e

$$\vec{K}_t = \vec{K}_i + \vec{q} \quad (4.34)$$

onde E_i e E_f são as energias inicial e final do elétron nas bandas de valência e condução, respectivamente, e \vec{K}_i e \vec{K}_f referem-se aos momentos inicial e final do elétrons. O vetor \vec{q} é o vetor de onda do fóton absorvido. Como o vetor de onda de um fóton na região óptica é desprezível, a EQ 4.34, reduz-se para:

$$\vec{K}_t = \vec{K}_i \quad (4.35)$$

Existem dois mecanismos possíveis de absorção: absorção direta e absorção indireta. No processo de absorção direta um fóton é absorvido pelo cristal com a criação de um par elétron-buraco. Neste processo, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem no mesmo valor do vetor de onda, $q = 1/\lambda$. O elétron não modifica o seu momento ao passar da banda de valência para a banda de condução, e dessa forma, as leis de conservação de energia e do vetor de onda são observadas.

No processo de absorção indireta, a diferença de energia mínima da estrutura de banda envolve elétrons e buracos separados por um substancial vetor de onda \vec{q} . Neste caso uma transição direta do fóton na diferença de energia mínima não pode satisfazer a necessidade da conservação do vetor de onda, porque os vetores de onda dos fótons são desprezíveis no intervalo de energia de interesse. Portanto, neste processo, existe a necessidade da cooperação de um fônon com vetor de

onda \vec{q} e freqüência ν para que haja a conservação do vetor de onda da partícula no processo de excitação. A energia do fônon será geralmente muito menor do que E_g : um fônon, mesmo possuindo um vetor de onda elevado, é uma fonte dissipativa na quantidade de movimento do cristal, as energias dos fônons são pequenas ($\sim 0,01$ até $0,03$ eV) em comparação com a diferença de energia. Portanto, nos materiais que sofrem este tipo de absorção, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência encontram-se localizados em diferentes valores de \vec{q} . Nestes casos, não há possibilidade de a transição ser direta ($\Delta q = 0$), ocorrendo a necessidade de interação do elétron com um fônon da rede cristalina. As transições indiretas envolvem ou a absorção de um fóton e um fônon, ou a absorção de um fóton e a emissão de um fônon, dependendo da intensidade da energia da radiação incidente.

O coeficiente de absorção para transições diretas está relacionado com a energia do fóton pela expressão: (FANRENBRUCH, 1983)

$$\alpha = c(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.36)$$

Para absorção indireta α é dado por:

$$\alpha = c(h\nu - E_g)^2 \quad (4.37)$$

onde E_g é o valor da banda proibida direta, $h\nu$ é a energia do fóton e c uma constante.

A forma mais imediata de observar a absorção fundamental é através de medidas de transmissão óptica. Em geral, as medidas de transmitância são feitas em espectrômetros de feixe duplo, onde uma amostra padrão (substrato sem filme) é colocada no feixe de referência e a outra amostra (substrato com filme) é colocado no feixe paralelo. Desta forma, as contribuições do substrato para as medidas de transmitância são anuladas.

Pode-se traçar um gráfico de α^2 e $\alpha^{1/2}$ em função de $h\nu$ para obter o valor da banda proibida direta ou indireta, utilizando as EQ. (4.36) e EQ.(4.37).

5 MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Para a produção dos filmes utilizamos um sistema pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante. A FIG. 5.1 e a FIG. 5.2 mostram uma vista externa e interna do sistema de deposição. O sistema é composto de uma campânula, no interior da qual está colocado um suporte para substrato (mesa), um medidor de taxa de deposição próprio para pulverização catódica fabricado pela INFICON, um obturador (shutter) e um canhão (catodo) desenvolvido pela US GUN. Junto ao cátodo é fixado um alvo (90% In_2O_3 + 10% SnO_2) fabricado pela Kurt J. Lesker Company com 3" de diâmetro e 0,125" de espessura. Na lateral do sistema existem duas válvulas, uma para entrada de ar e outra para controle da entrada do gás de trabalho, e dois medidores de pressão fabricados pela Balzers: um penning e um pirani. A radiofrequência adotada no sistema tem o valor usual de 13,56 MHz e é controlada por uma fonte de RF fabricada pela Advanced Energy. Os parâmetros geométricos utilizados neste trabalho são os seguintes: distância substrato-alvo: 5 cm, altura da campânula: 25,5 cm, diâmetros da campânula: 30,5 cm o interno e 32,5 cm o externo.

Ainda fazem parte do sistema um cilindro de argônio, um cilindro de oxigênio, um sistema de bombas fabricado pela Balzers (bomba mecânica selada a óleo e bomba turbomolecular), um controlador do casador de impedância desenvolvido pela US'GUN, um painel do medidor da taxa de deposição fabricado pela SYCON, controle da válvula pneumática desenvolvido pela PFEIFFER, painel do medidor de pressão fabricado pela INFICON, controle das bombas fabricado pela PFEIFFER, cabo RF e entrada e saída de água. A FIG. 5.3 mostra uma vista geral do equipamento.

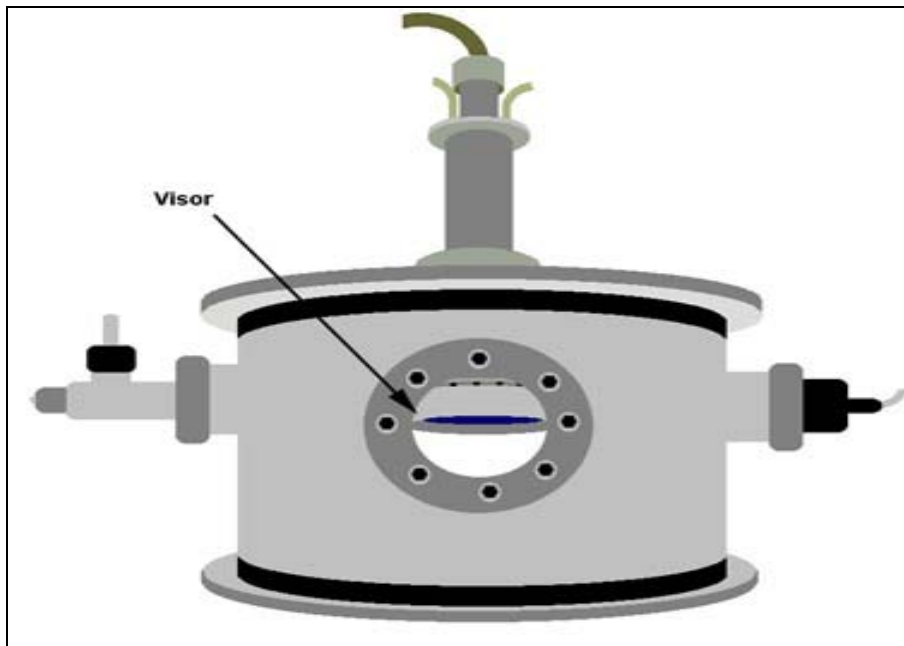


FIG. 5.1 Vista externa do sistema de pulverização catódica.

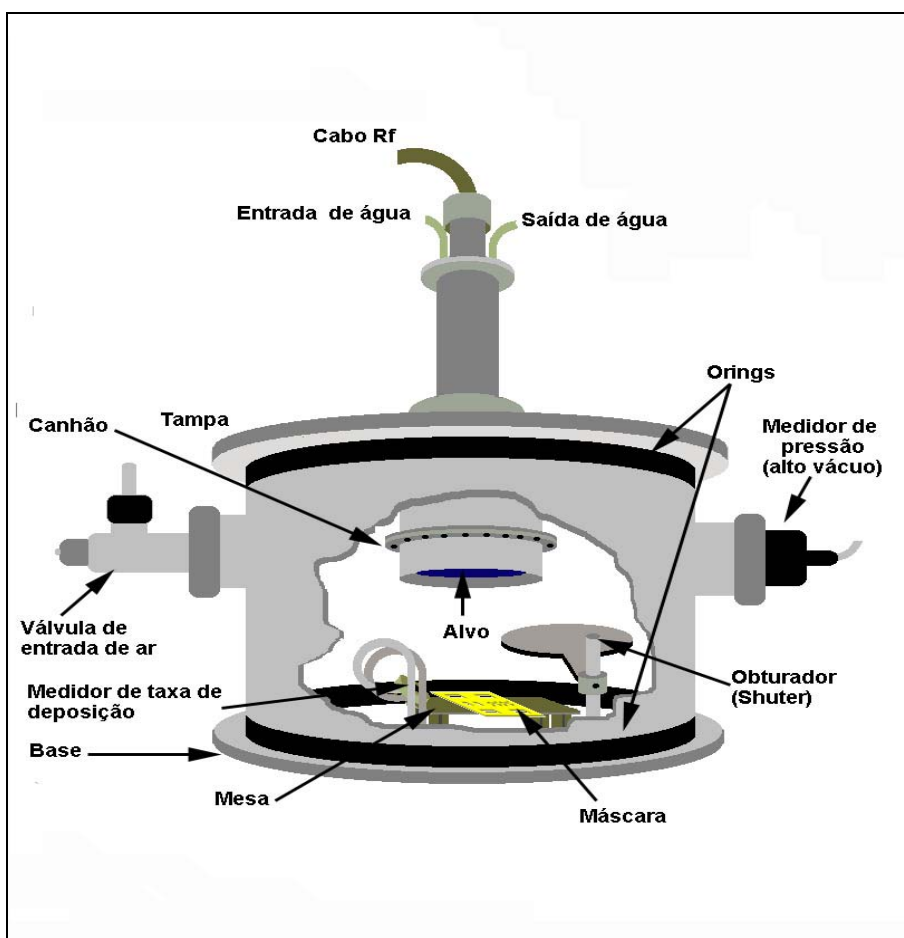


FIG. 5.2 Componentes do sistema de deposição (válvula agulha para entrada de gás de trabalho, localizada atrás da campânula).

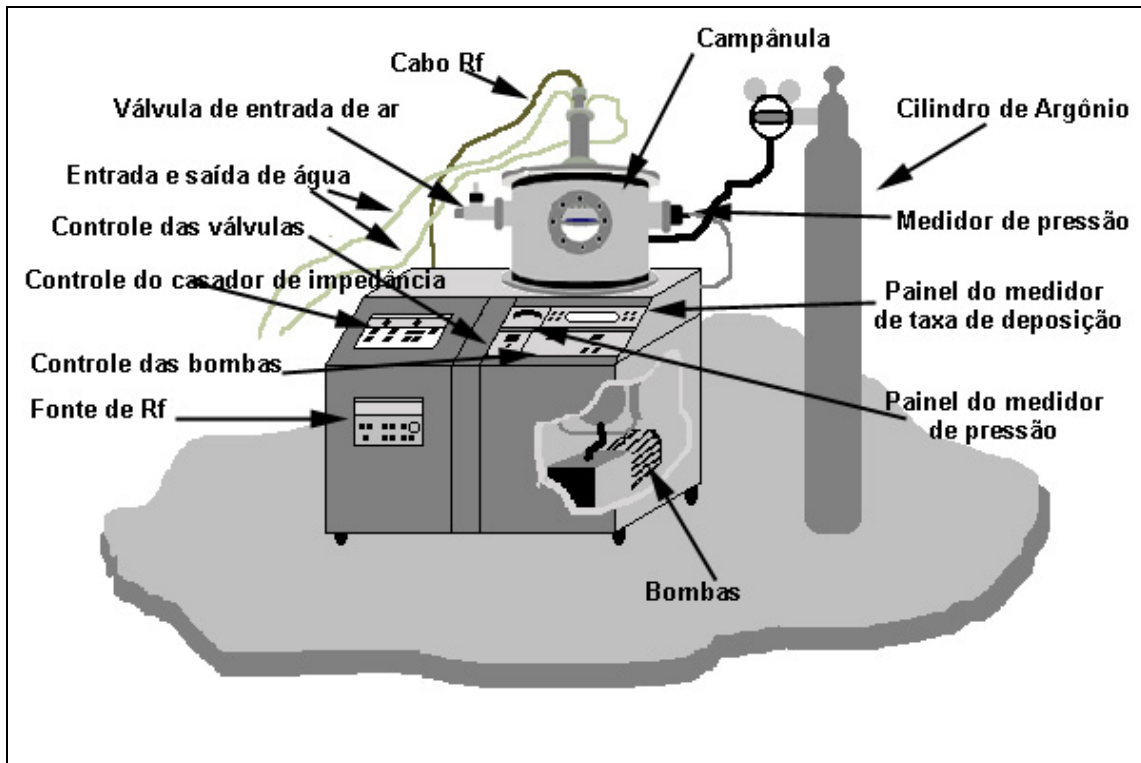


FIG. 5.3 Equipamento utilizado para fabricação e tratamento dos filmes.

5.2 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Durante o decorrer do trabalho, surgiram problemas ou idéias que motivaram a otimização do sistema de deposição. Foram desenvolvidos os seguintes aparatos:

a) Máscara para substratos

Foi construída uma máscara para substratos com 6 aberturas de forma que, em cada deposição, 6 amostras idênticas eram produzidas para as diversas análises. A FIG. 5.4 mostra um esquema da máscara utilizada. Uma das aberturas foi fabricada na forma de um trevo de quatro folhas, visando a produção de filmes com geometria adequada para as medidas elétricas. Uma outra abertura permitia a formação de degraus abruptos nas amostras para a leitura da espessura.

b) Instalação de um medidor de taxa de deposição

Na escolha dos parâmetros de deposição existem muitas variáveis que influem nas características e propriedades dos filmes. É conveniente que a espessura dos filmes sejam, se não as mesmas, muito próximas. Assim torna-se conveniente um bom controle do crescimento do filme.

Medidores de taxa de deposição já são largamente utilizados em equipamentos evaporadores resistivos e similares, mas em sistemas de pulverização catódica não há indícios de uma grande utilização, pois não se pode utilizar o medidor de taxa convencional. Durante a deposição por pulverização há uma grande quantidade de elétrons livres, devido ao plasma. Tais elétrons interferem na medida, não sendo confiável o resultado obtido. No presente trabalho, foi utilizado um medidor de taxa de deposição próprio para o sistema de pulverização catódica, fabricado pela INFICON. Os sensores para pulverizadores têm um magneto interno que deflete os elétrons livres que estão presentes no plasma (MUELLER, R. 2001) e impede que eles colidam com o cristal. Tais colisões causariam um aquecimento do cristal interferindo no seu funcionamento. Nos sensores convencionais o magneto não existe, pois elétrons livres não estão presentes em evaporação por feixe de elétrons ou resistiva.

c) Confecção e instalação da mesa

Para controlar a distância alvo-substrato foi construída uma base para apoiar a máscara de substratos, conforme mostra a FIG. 5.5. Tal mesa possui na base quatro parafusos que permitem ajustar a sua altura. As propriedades dos filmes são influenciadas pela distância da fonte-substrato. Assim, um controle dessa distância torna possível a reprodutibilidade das condições de deposição.

d) Aquecedores

Para tratamentos térmicos após a deposição, ou até mesmo propiciar a deposição filmes com substratos aquecidos, foi desenvolvido um aquecedor que foi instalado sobre a mesa. O aquecedor foi fabricado com fios de Kanthal suportados em folhas de mica e possui uma resistência interna no valor de 8Ω . Quando ligado a um varivolt, pode-se controlar a potência aplicada ao aquecedor, que pode variar desde 0 W até 1800 W. A FIG. 5.6 mostra um esquema do aquecedor e a FIG. 5.7 mostra a montagem final das placas do aquecedor.

e) Porta-substrato para tratamento térmico

Com a necessidade de se otimizar o tratamento térmico optou-se por construir um porta-substrato adequado para acompanhar a resistência e a temperatura dos filmes durante o tratamento. Pode-se acompanhar a resistência de até três filmes ao mesmo tempo, conforme mostra a FIG. 5.8. O valor da resistência é medido entre as pontas das garras de pressão.

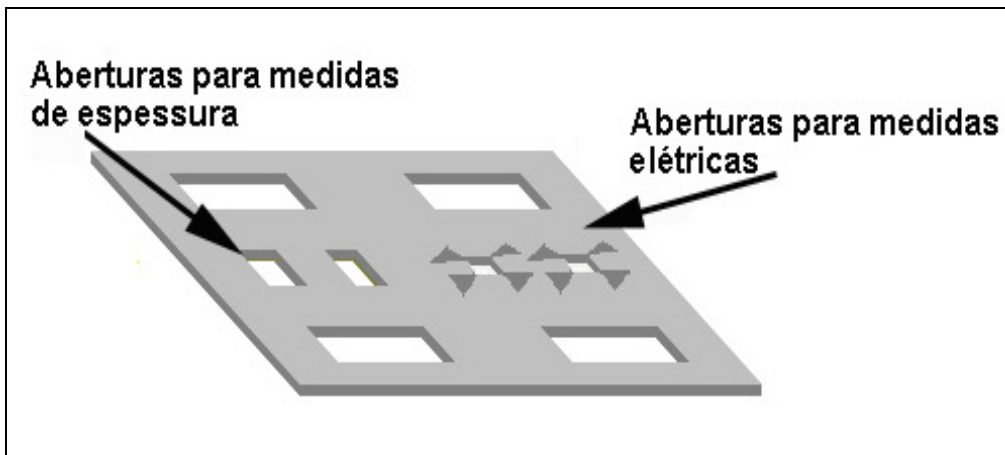


FIG. 5.4 Máscara de substratos para deposição dos filmes de ITO

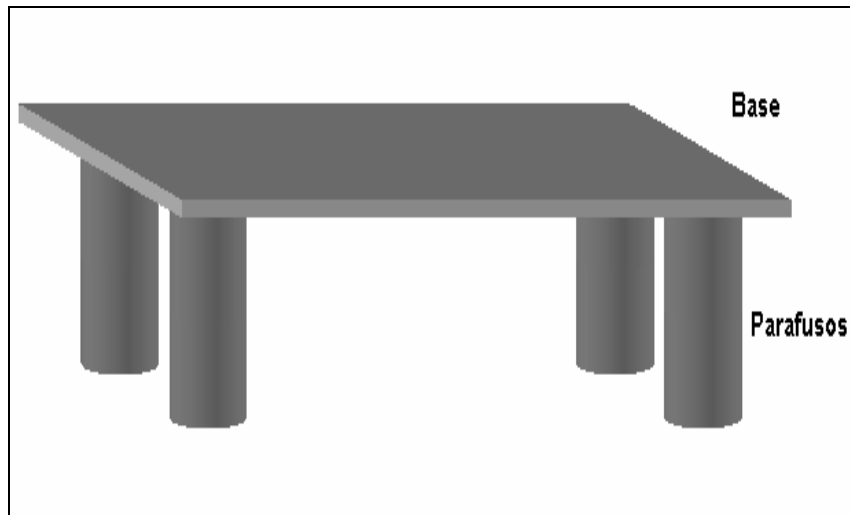


FIG. 5.5 Porta-máscara para deposição.

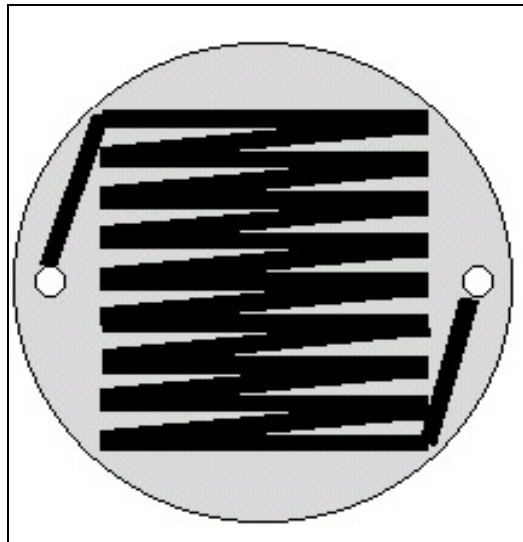


FIG. 5.6 Placa interna do aquecedor; em preto, fio de Kanthal.

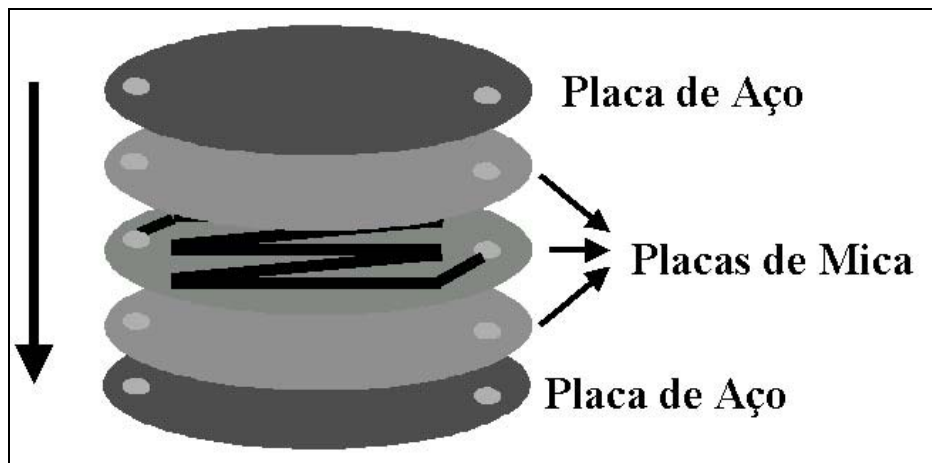


FIG. 5.7 Esquema de montagem das placas do aquecedor.

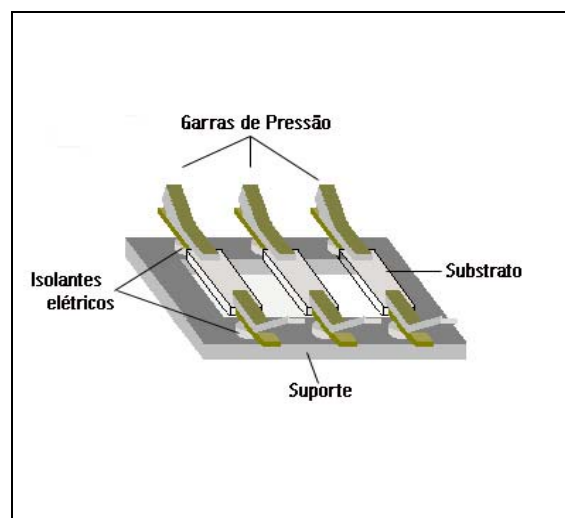


FIG. 5.8 Porta-amostra para o acompanhamento da resistência durante o tratamento térmico.

5.3 PROCEDIMENTO DE DEPOSIÇÃO

Para deposição dos filmes baseamos o procedimento em um trabalho de iniciação à pesquisa elaborado por Alcântara. J. Filho, (1999, p. 16-19), o qual foi desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia.

Para evitar resíduos de outros materiais na campânula, antes da primeira deposição de ITO procedeu-se à limpeza do sistema com álcool isopropílico e esponja abrasiva. Essa limpeza foi feita com a proteção de luvas de plástico para evitar a contaminação dessas peças pela mão do usuário. Para as demais deposições não foi necessária essa limpeza pelo fato do resíduo ser do mesmo material da deposição. Por fim, os componentes foram secados com um aquecedor elétrico.

5.3.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos de vidro devem estar com a superfície suficientemente limpa para não haver perdas de adesão entre o substrato e o material depositado. Para assegurar a qualidade do substrato procede-se ao seguinte método de limpeza:

1 - Utilização de luvas para evitar a contaminação do substrato pelas impurezas nas mãos (gordura e partículas);

2 - Desengorduramento da superfície do substrato: podem ser utilizados desengraxantes como éter de petróleo e tricloro etileno. Este desengorduramento é feito colocando-se o substrato entre dois tecidos, próprios para limpeza e embebidos em éter, e esfregando-se os tecidos sobre as superfícies do substrato;

3 - Remoção do éter de petróleo: após a etapa 2, é necessário a remoção do éter, o que é feito imergindo-se os substratos em um béquer contendo água destilada e detergente neutro Extran MA 02 fabricado pela MERCK e aquecendo-se até a temperatura de ebulição da solução. Em seguida, substitui-se a solução de água destilada e detergente por água destilada pura até que não haja mais a

formação de espuma, ou seja, até que não haja mais detergente na água. Feito isso, a água é aquecida novamente até a ebulição e deixada esfriar;

4 - Imersão dos substratos em álcool isopropílico e agitação ultra-sônica: visando eliminar quaisquer partículas que porventura ainda estejam sobre o substrato, retira-se a água destilada, coloca-se álcool isopropílico e leva-se ao agitador ultra-sônico por 10 minutos;

5 - Imersão em água deionizada, aquecimento e agitação ultra-sônica: após a etapa 4, remove-se o álcool isopropílico, adiciona-se água deionizada, aquece-se até a temperatura de ebulição e leva-se, em seguida, ao agitador ultra-sônico por 10 minutos, para a retirada de impurezas iônicas da superfície do substrato;

6 - Secagem dos substratos: finda a etapa 5, resta somente secar os substratos, o que é feito dispendo-os obliquamente nas bordas de uma placa de Petri e levando-se a placa à estufa a 373 K pelo tempo necessário à secagem (10 minutos). Após este tempo, os substratos estão prontos para serem utilizados. Os substratos só são retirados da estufa no momento de sua utilização, para que não haja contaminação pelas partículas dispersas no ambiente. Por este motivo, substratos limpos não devem ser armazenados de um dia para o outro. Pode-se usar, alternativamente à estufa, uma lâmpada de luz infravermelha para a secagem dos substratos.

5.3.2 PREPARAÇÃO DA ATMOSFERA GASOSA

Após a preparação do sistema inicia-se o bombeamento visando levar o sistema à pressão de 10^{-6} torr. Para isso existem duas bombas de vácuo associadas à câmara: uma bomba mecânica selada a óleo e uma bomba turbomolecular.

Para preparar o sistema com atmosfera de argônio ou uma mistura de argônio/oxigênio, primeiro evacua-se até 10^{-6} torr, depois purga-se o sistema com argônio, isto é, injeta-se argônio numa taxa controlada até que a pressão seja 10^{-3} torr. Em seguida, evacua-se novamente até 10^{-6} torr, repetindo-se mais duas vezes essa operação a fim de produzir uma atmosfera residual de argônio. Para o controle de entrada de gás utiliza-se uma válvula agulha. O bombeamento inicial, a

partir da pressão atmosférica até 10^{-2} torr, é feito com bomba de vácuo mecânica selada a óleo, e daí até 10^{-6} torr, pela bomba turbomolecular. Como se sabe, as bombas mecânicas não operam em pressões baixas e as bombas turbomoleculares não atuam em pressões altas.

Quando da inclusão de oxigênio, a porcentagem de oxigênio no gás de trabalho era controlada pela comparação do fluxo de oxigênio com o fluxo do argônio. A medida do fluxo de ambos os gases era feita contando-se o número de bolhas do gás por unidade de tempo utilizando-se um recipiente com água e um cronômetro.

5.3.3 OBTENÇÃO DO PLASMA E DEPOSIÇÃO

Para a ignição inicial do plasma é necessário ajustar a pressão do sistema para um valor alto, em torno de $1,5 \times 10^{-2}$ torr. Os eletrodos são então polarizados e inicia-se a ionização da atmosfera de argônio (ou uma mistura de $\text{Ar} + \text{O}_2$). A potência de polarização deve ser ajustada de 0 até o valor desejado numa taxa máxima de 20 W/ min, para não danificar o alvo, pois uma taxa mais elevada pode levar a trincas no alvo, decorrentes de alterações súbitas de temperatura.

Durante esse ajuste de potência já está havendo a pulverização do alvo, mas como o sistema não atingiu o equilíbrio, utiliza-se o obturador colocado sobre os substratos (FIG. 5.2) para evitar que ocorra a deposição de ITO nos substratos durante essa fase. Atingido o equilíbrio, a pressão é alterada para a pressão de trabalho desejada, espera-se 5 min, abre-se o obturador e inicia-se a deposição.

Após o término da deposição o obturador é fechado e inicia-se o processo de desligamento do sistema. Deve-se retornar à potência zero na mesma taxa com que o sistema foi carregado.

5.4 TRATAMENTO TÉRMICO

Os filmes de ITO foram recozidos no próprio sistema de deposição. Para tal, utilizou-se o aquecedor, descrito no item 5.2, que foi instalado sobre a mesa do sistema de deposição. Para garantir a uniformidade do tratamento a área do aquecedor é bem maior que a área da máscara dos filmes.

5.4.1 ROTINA PARA OS TRATAMENTOS TÉRMICOS

Inicialmente foi necessário escolher as temperaturas de tratamento térmico. A escolha foi feita baseada em um estudo preliminar no qual a resistência dos filmes era monitorada durante o tratamento térmico. Os resultados, que serão apresentados no item 6.1.2.1, indicaram que a melhor faixa de tratamento térmico a ser investigada era de 473 K a 573 K. Para este trabalho as temperaturas foram: 473 K, 523 K e 573 K. Uma calibração permitiu um controle de ± 5 K chegando até a 3K.

Os filmes eram colocados no porta substrato para tratamento térmico, o qual era fixado no obturador. O movimento do porta substrato para tratamento térmico ficava controlado pelo movimento do obturador. Ao iniciar o tratamento o obturador ficava em posição de aberto, para que o filme ficasse fora da área de atuação do aquecedor. O sistema era então fechado e bombeado. Todos os tratamentos foram realizados no vácuo, em uma pressão de 10^{-5} torr. Quando o sistema chegava a pressão desejada era iniciada a rampa de aquecimento. A temperatura foi monitorada por um termopar de “Chromel-Alumel”. Quando a temperatura atingia o valor pré-estabelecido, o obturador era colocado em posição de fechado fazendo com que os filmes ficassem sobre o aquecedor. O tempo de tratamento foi o mesmo para todos os filmes, 60 minutos Assim que transcorria o tempo do tratamento o filme era retirado do campo de ação do aquecedor.

5.5 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE

5.5.1 MEDIDAS ELÉTRICAS

Para efetuar a caracterização elétrica dos filmes utilizou-se um equipamento desenvolvido pela BIO-RAD (HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM HL 5500) que utiliza o método Van der Pauw. As medidas são coletadas em um computador e posteriormente impressas.

Dentre as geometrias sugeridas pelo fabricante, mostradas na FIG. 5.9, optou-se pelo trevo de quatro folhas. Conforme descrito no item 4.4.2, existem dois fatores de simetria Q e S, fornecidos pelo programa, que indicam se a geometria da amostra é adequada para as medidas.

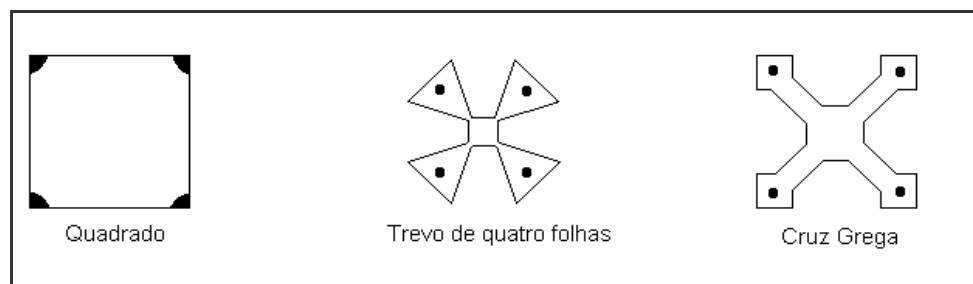


FIG. 5.9 Formas típicas de geometria para medidas elétricas sugeridas pelo fabricante.

5.5.2 MEDIDAS ÓPTICAS

A caracterização óptica foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), onde foi utilizado um espectrofotômetro Carry 500, fabricado pela Varian. O sistema era controlado por um computador onde ficavam armazenados os dados e depois

gravados em disquete. O comprimento de onda variava de 3300 nm a 175 nm em passo de 0.99 nm permanecendo 0,33 s em cada passo. Há trocas de filtros em 350 nm e de detector em 800 nm. Para realizar estas análises os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo. Isto era necessário, pois a região de absorção do vidro é próxima à região de absorção do ITO. Foram obtidos os espectros de transmitância e refletância dos filmes de ITO depositados sobre substratos. Para analisarmos as características referentes apenas aos filmes, os espectros de refletância e transmitância do substrato também foram obtidos. Com o espectro de transmitância do substrato e do conjunto pode-se dividir o sinal do conjunto pelo sinal do substrato e obtermos o espectro de transmitância dos filmes.

5.5.3 MEDIDAS DE ESPESSURA

Para as medidas de espessura utilizou-se um interferômetro de raios múltiplos Å-Scope fabricado pela Varian. O equipamento usa uma lâmpada de vapor de sódio, comprimento de onda 5892 Å, e lentes para direcionar a luz para uma placa de Fizeau, que está em contato com a amostra formando um pequeno ângulo e criando uma cunha de ar, conforme mostra a FIG. 5.10. Para a leitura de espessura dos filmes finos é necessário a criação de um degrau na sua superfície, a qual deve ser totalmente coberta com uma camada refletora, por exemplo, alumínio. Franjas de interferência, resultantes das reflexões produzidas na camada de ar, são observadas através de uma ocular. A espessura dos filmes é dada pela descontinuidade (quebra) das franjas oriunda da diferença de caminho percorrido pelo feixe refletido.

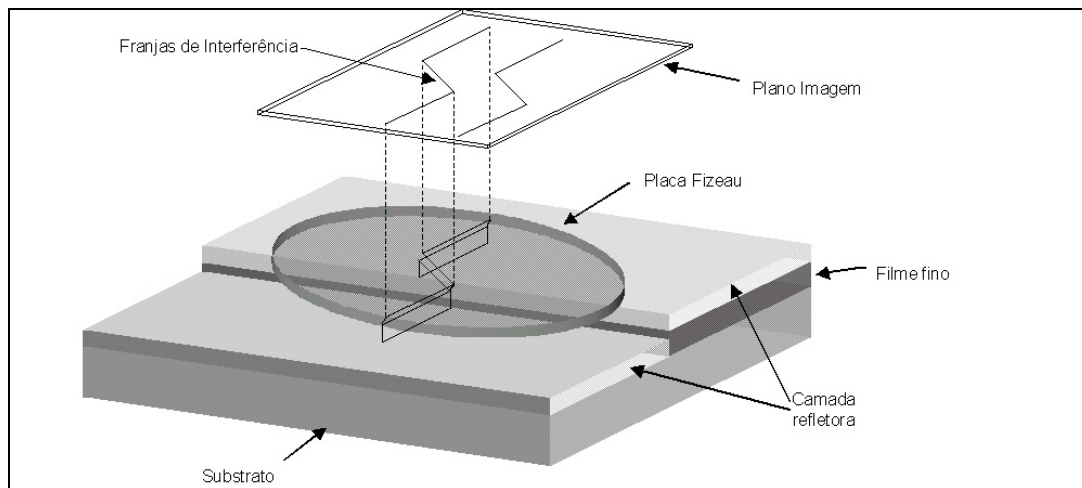


FIG. 5.10 Visão tridimensional da amostra, placa Fizeau e franjas.

5.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a análise estrutural de filmes finos normalmente se usa o método de difração de raios X com ângulo de incidência rasante. Neste método, o ângulo de incidência (θ) é desacoplado do ângulo percorrido pelo detetor (2θ) e permanece fixo em valores pequenos ($\sim 1^\circ$). Assim se garante uma baixa profundidade de penetração e um grande volume irradiado. No método convencional de difração de raios X com ângulos acoplados, chamado de Bragg-Bretano, o feixe incidente atingiria o substrato, não permitindo a obtenção de informações de amostras muito delgadas. Apesar dos filmes utilizados na dissertação possuírem uma espessura suficiente para obtenção de um bom sinal do filme, optou-se por utilizar a técnica de incidência rasante.

As análises foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), em um difratômetro da Siemens modelo D5000, com radiação $K_{\alpha}\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5406$), com passo de $0,02^\circ$, tempo de leitura de 1 s em cada passo e ângulo de incidência fixo em 1° .

5.5.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A morfologia da superfície foi observada em um microscópio de força atômica, modelo Dimension 3100, da Digital Instruments. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL) dos Estados Unidos. As imagens foram obtidas no modo contato com agulha de Si.

Esta análise também forneceu as medidas de rugosidade. A rugosidade da superfície foi obtida através de um tratamento estatístico dos dados selecionados, realizados por um programa de processamento de imagem. Assim o programa fornece um valor médio quadrático da rugosidade (RMS).

6 RESULTADOS

6.1 DEPOSIÇÕES PRELIMINARES: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Durante esta fase do projeto, procurou-se estabelecer os melhores parâmetros para a fabricação de filmes com espessura controlada, baixa resistência elétrica e alta transmitância.

6.1.1 VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE TRABALHO

O primeiro passo foi fabricar filmes com concentrações de oxigênio no gás de trabalho (argônio) que variavam a composição desde 5% até 20%, uma vez que a concentração de oxigênio influencia diretamente a transmitância e a condutividade dos filmes. Quanto mais estequiométrico for o filme maior será a sua transmitância, mas isto prejudica a condutividade dos mesmos. Procurou-se assim otimizar a concentração de oxigênio no gás de trabalho. A potência foi fixada em 40 W. Este valor foi escolhido em virtude de ter sido esta potência apontada em trabalhos anteriores realizados no laboratório de filmes finos do IME como a que produzia os melhores filmes (ALCÂNTARA. J, Filho, 1999),

A TAB. 6.1 apresenta as características dos primeiros filmes obtidos para as diferentes composições do gás de trabalho. Nesta tabela e nas que se seguem, P é a potência de pulverização, %O₂ é a porcentagem de oxigênio no gás de trabalho (Ar+O₂), Δt é o tempo de deposição, p_d é a pressão de deposição, Tx é a taxa de deposição, t é a espessura dos filmes, R_{\square} é a resistência de folha, T% é a transmitância dos filmes, μ é a mobilidade dos portadores e n é o número de

portadores. O valor da taxa de deposição foi calculado a partir da razão entre a espessura e o tempo de deposição. As espessuras dos filmes foram controladas em função do tempo de deposição, pois não havia ainda uma razão para que o gás de trabalho interferisse na taxa. A tabela mostra que diferentes concentrações de oxigênio no gás trabalho fornecem taxas diferentes, o que leva a espessuras diferentes para filmes depositados com o mesmo tempo. A inclusão de oxigênio na mistura diminui a taxa de deposição provavelmente devido ao decréscimo da taxa de pulverização, uma vez que a massa do argônio é maior que a do oxigênio.

A resistência e a transmitância aumentaram à medida que a mistura do gás ficava mais rica em oxigênio. Pode-se observar que os filmes produzidos sem a adição de oxigênio, filmes 1 e 2, apresentaram as melhores características elétricas. No entanto, a transmitância destes filmes é inferior à dos demais. O motivo pelo qual a transmitância aumentou com a adição de oxigênio foi a obtenção de filmes com composição próxima da estequiométrica. A razão pela qual a adição de oxigênio aumentou a resistência pode ser entendida observando-se o decréscimo ocorrido na mobilidade e na concentração de portadores. A introdução de oxigênio contribuiu para preencher as vacâncias e diminuir a concentração de portadores. Quanto à mobilidade, é possível que o oxigênio não tenha ocupado totalmente as vacâncias e tenha gerado defeitos na rede, o que explicaria o decréscimo da mobilidade.

O que se observa na TAB. 6.1 é que a introdução de O_2 aumentou muito pouco a transmitância e deteriorou em até 3 ordens grandeza, a resistência do filmes. Assim, para o alvo cerâmico de composição 90% In_2O_3 : 10% SnO_2 e para a faixa de potência utilizada, decidiu-se não incluir oxigênio nas deposições finais.

TAB. 6.1 Propriedades dos filmes de ITO depositados com diferentes concentrações de oxigênio no gás de trabalho.

Filme	P (W)	% O_2	Δt (min)	p_d (10^{-3} torr)	T_x ($\text{\AA}/s$)	t (\AA)	R_{\square} (Ω/\square)	T (%)	μ ($cm^2/V.s$)	n ($10^{19} cm^{-3}$)
01	40	0	30	7,8	1,4	2600	292	84,2	17,7	4,4
02	40	0	15	7,8	1,4	1300	55	88,6	27,0	32,0
03	40	05	30	7,6	0,7	1300	14 K	98,4	1,1	3,2
04	40	10	30	7,8	0,6	1100	83 K	96,0	0,3	1,9
05	40	20	30	7,9	0,6	1000	56K	90,5	0,2	5,3

6.1.2 EFEITO DE UM TRATAMENTO TÉRMICO

Um tratamento térmico foi realizado para aumentar a condutividade dos filmes. Os filmes cujas propriedades estão apresentadas na TAB. 6.1 foram depositados à temperatura ambiente. A temperatura do substrato durante a deposição foi de 323 K, aquecimento este devido ao processo de pulverização. Os filmes, apresentados na TAB. 6.1, foram submetidos a um tratamento térmico em vácuo ($\sim 10^{-5}$ torr) a uma temperatura de 593 K durante 1 h e apresentaram as características mostradas na TAB. 6.2. Como se pode observar, o tratamento térmico diminuiu a resistência dos filmes. No caso dos filmes 3, 4 e 5, a resistência após o tratamento decresceu em até 2 ordens de grandeza. Uma comparação com a TAB. 6.1 mostra que, nestes filmes, esta queda está relacionada com o aumento da mobilidade e da concentração de portadores. Nos filmes 1 e 2, o decréscimo da resistência após o tratamento foi basicamente devido ao aumento do número de portadores, visto que a mobilidade destes filmes foi muito pouco afetada pelo tratamento térmico. Estas mudanças podem estar relacionadas com uma possível cristalização ou crescimento de grão no filme durante o tratamento.

TAB. 6.2 Propriedades dos filmes de ITO tratados a 593 K durante 1 h.

Filme	P (W)	%O ₂	Δt (min)	p_d (10 ⁻³ torr)	Tx (Å/s)	t (Å)	R _□ (Ω/\square)	T (%)	μ (cm ² /V.s)	n (10 ²⁰ cm ⁻³)
01	40	0	30	7,8	1,4	2600	10	90,9	24,3	7,1
02	40	0	15	7,8	1,4	1300	24	95,9	20,3	9,9
03	40	05	30	7,6	0,7	1300	146	96,3	6,0	5,5
04	40	10	30	7,8	0,6	1100	635	92,6	5,0	1,8
05	40	20	30	7,9	0,6	1000	649	92,5	4,1	2,4

6.1.2.1 OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Para otimizar os parâmetros que foram utilizados nos tratamentos térmicos, tais como temperatura e tempo, acompanhou-se a variação da resistência dos filmes em função da temperatura e do tempo.

Em uma primeira etapa, realizou-se um tratamento térmico em um filme de ITO arbitrário, depositado com 5% de oxigênio no gás de trabalho. A rampa de aquecimento foi lenta, conforme a indicada na FIG. 6.1. A temperatura variou entre 300 K e 560 K. A resistência foi monitorada “in situ” e os resultados também estão mostrados na FIG. 6.1. Observa-se que a resistência do filme decresceu continuamente com a temperatura e com o tempo. Quando a temperatura estava em torno de 473 K, a resistência do filme estabilizou, indicando que, provavelmente, todos os mecanismos ativados com a temperatura já tinham ocorrido neste filme.

A FIG. 6.2 mostra a resistência de um filme de ITO tratado a 508 K. A medida foi feita “in situ”. O tratamento foi isotérmico, conforme mostra a rampa de aquecimento. Observa-se que a resistência decresce continuamente com o tempo e que 30 min já são suficientes para estabilizar a resistência, nesta temperatura.

Baseado nestes resultados decidiu-se estudar a influência da temperatura de tratamento térmico, na faixa de 473 K a 573K, nas propriedades dos filmes de ITO. O tempo de tratamento foi fixado em 1 h.

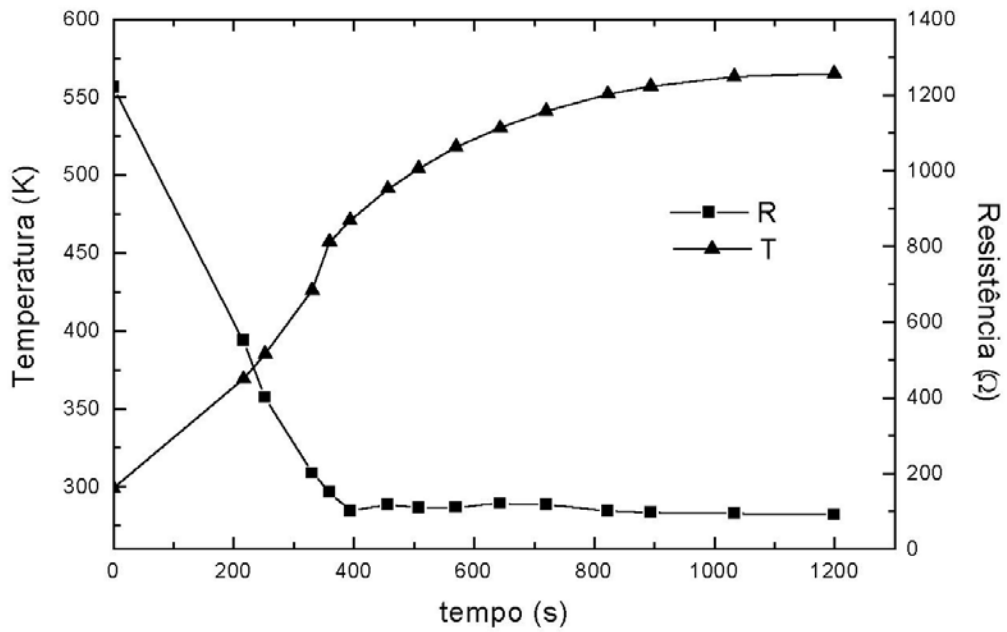


FIG. 6.1 Variação da resistência de um filme de ITO durante o tratamento térmico.

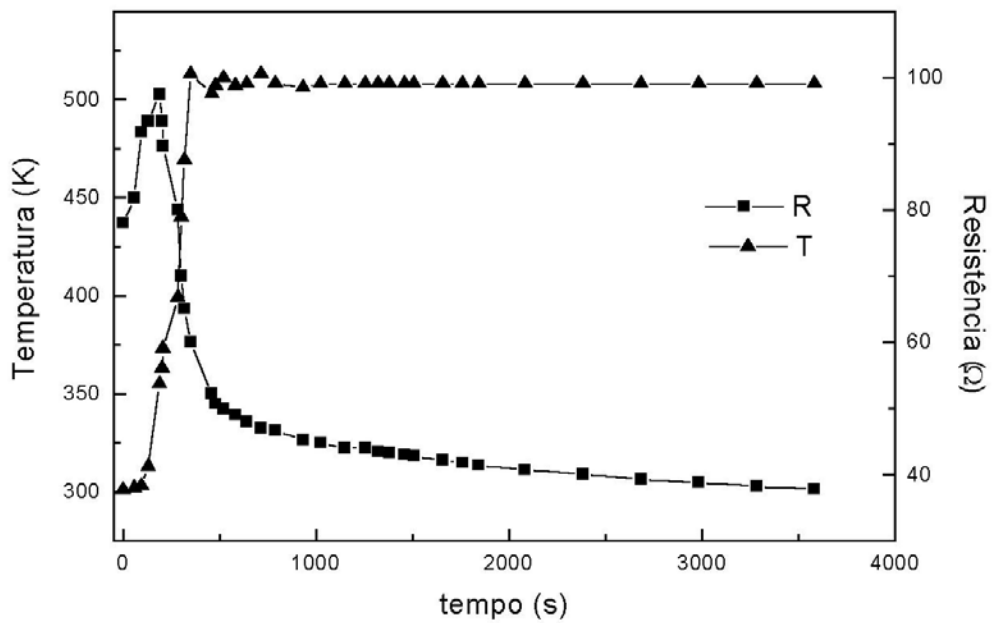


FIG. 6.2 Variação da resistência de um filme de ITO durante o tratamento térmico isotérmico.

6.1.3 CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE TAXA DE DEPOSIÇÃO

Como já mencionado no item 5.2, foi instalado um medidor de taxa de deposição para se obter um controle das espessuras. Após a instalação se fez necessário sua calibração para obter confiabilidade e segurança nas leituras. Diversos filmes foram produzidos com diferentes condições. A espessura mostrada no monitor do cristal era sempre a mesma de modo que todos os filmes apresentassem a mesma espessura. Os filmes eram crescidos até que a espessura mostrada no monitor do cristal atingisse 1000 Å. Em seguida, era feita a medida no interferômetro óptico. A TAB. 6.3 apresenta os resultados obtidos. Os valores de t mostrados na tabela referem-se à espessura real dos filmes. Os valores das taxas de deposição apresentados são aqueles fornecidos pelo monitor do cristal, antes da sua calibração.

Vale ressaltar nesta tabela o comportamento da taxa de deposição, a qual depende da pressão e da potência. Um trabalho de investigação foi feito para verificar como a taxa variava com a pressão e potência. Os resultados estão apresentados na FIG. 6.3 e na FIG. 6.4 que mostram, respectivamente, a variação da taxa de deposição com a potência e com a pressão.

TAB. 6.3 Parâmetros usados para calibrar o medidor de taxa de deposição.

% O ₂	T _x (Å/s)	p _d (10 ⁻³ torr)	P (W)	t (Å)
0	0,2	4,9	25	4900
0	0,5	5,0	40	3900
0	0,8	1,5	40	2200
5%	0,2	15	40	5956
5%	0,5	8,7	40	4126
5%	0,8	2,2	40	2421

A curva da variação da taxa com a potência apresenta uma forma linear, enquanto a taxa varia com o inverso da pressão. Isso se deve basicamente ao livre caminho médio, que é definido pela EQ. (6.1) (TECNOLOGIA DE VÁCUO, 1980).

$$\gamma(cm) = \frac{5 \times 10^{-3}}{\text{pressão}(torr)} \quad (6.1)$$

À medida que a pressão diminui, o livre caminho médio aumenta sendo possível obter altas taxas de deposição. Analisando os dois gráficos pode-se observar que a taxa sofre uma maior influência da pressão. Por este motivo, e também por questões de segurança do sistema, optou-se por variar a taxa através de variações na pressão, pois potências altas poderiam danificar o alvo.

Como resultado da calibração, esperava-se que todos os filmes apresentassem a mesma espessura, pois a espessura fixada no cristal era sempre a mesma. No entanto, pode-se observar que as espessuras variaram significativamente com as condições de deposição, sendo que filmes produzidos com parâmetros de deposição semelhantes (potência e pressão) apresentavam espessuras parecidas. Isto aconteceu porque o processo de pulverização ocorre em altas pressões, implicando em um livre caminho médio pequeno, da ordem da distância alvo-substrato. Como o cristal não ficava em uma posição próxima aos substratos, a variação da taxa ocorrida no substrato foi diferente da variação ocorrida sobre o cristal. Sendo assim, para cada condição de deposição, realizou-se uma calibração do cristal.

Nesta calibração, a espessura fornecida pelo cristal é comparada com a espessura real do filme, medida no interferômetro. A correção é feita através da EQ. (6.2) (MANUAL XTM, 1995):

$$C\% = C_i \frac{t_m}{t_i} \quad (6.2)$$

onde C é o desvio, C_i desvio atual do programa, t_i espessura fornecida pelo cristal e t_m espessura real medida no interferômetro. O valor de C é introduzido no programa do cristal juntamente com o valor da densidade do material.

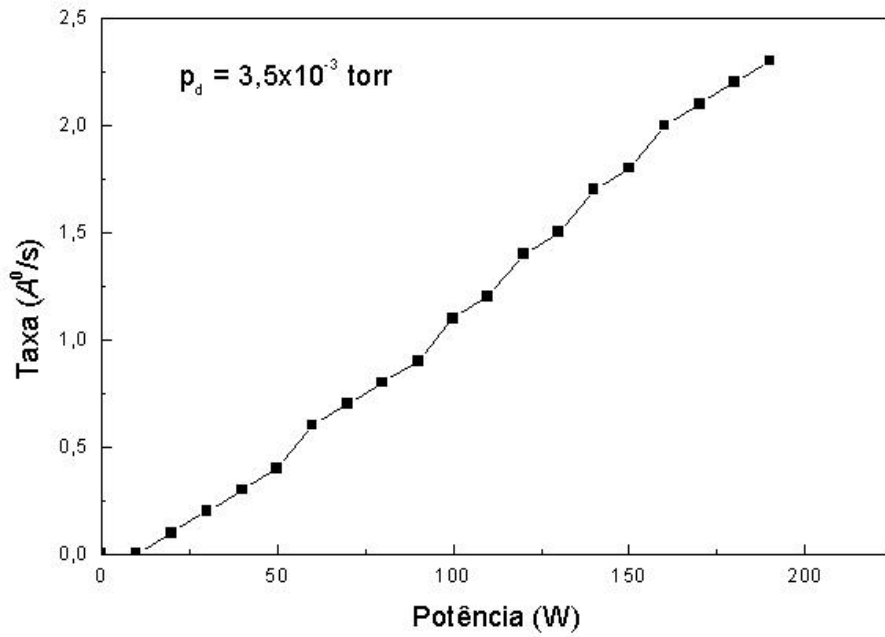


FIG. 6.3 Taxa de deposição de um filme de ITO, depositado a $3,5 \times 10^{-3}$ torr, em função da potência.

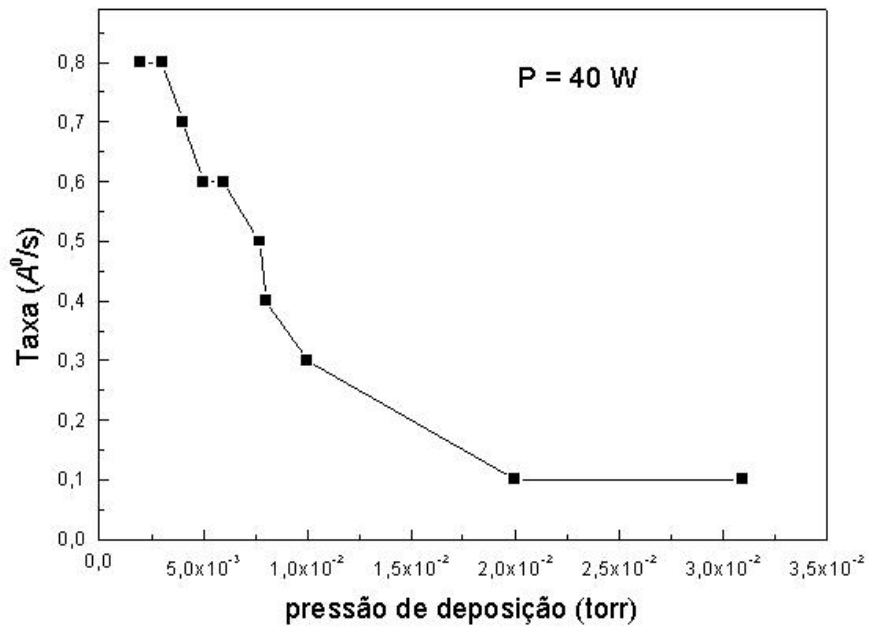


FIG. 6.4 Taxa de deposição de um filme de ITO, depositado com 40 W, em função da pressão.

6.2 DEPOSIÇÕES FINAIS

Nesta fase, procurou-se entender a influência dos principais parâmetros de deposição nas características elétricas, ópticas e estruturais dos filmes de ITO.

6.2.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE ITO

Procurou-se a seguir estudar a influência da pressão nas características elétricas, ópticas e estruturais dos filmes. Conforme explicado no item 6.1.1, para este estudo não foi introduzido oxigênio no gás de trabalho. Estabelecemos então três pressões para as quais foi fabricada uma série de filmes, todos com espessuras da ordem de 3000 Å. Na TAB. 6.4 seguem as características dos filmes.

Como o medidor de taxa já estava calibrado, o controle das espessuras era facilmente feito pelo monitor do cristal. Assim, os valores de taxa de deposição apresentados na TAB. 6.4 são valores já calibrados, registrados no monitor. As espessuras mostradas foram medidas no interferômetro óptico e pode-se observar que os valores obtidos estão próximos do valor estipulado de 3000 Å, indicando uma boa calibração.

Observa-se que a pressão influencia diretamente a resistência dos filmes. Filmes produzidos a baixas pressões, portanto em maiores taxas, apresentaram menores resistências.

TAB. 6.4 Características elétricas dos filmes de ITO depositados com pressões diferentes.

Filme	P (W)	p_d (10^{-3} torr)	Tx (Å/s)	t (Å)	R_{\square} (Ω/\square)	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	n (10^{20} cm^{-3})
06	40	15	1,5	3115	205	13,3	0,7
07	40	7,8	1,6	3020	57	22,0	1,6
08	40	3,2	2,0	2905	29	26,9	2,7

Este decréscimo da resistência de folha com a pressão está diretamente relacionado com o aumento da mobilidade e do número de portadores. Para uma melhor compreensão deste comportamento se faz necessária uma investigação da morfologia e da estrutura cristalina dos filmes. Para este estudo, optou-se por trabalhar com os filmes 6 e 8, da TAB. 6.4, que apresentaram a maior e a menor resistência, respectivamente.

A FIG. 6.5 mostra o difratograma dos filmes de ITO depositados sob pressões de: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8). Como se pode observar, o filme 6 é praticamente amorfo ou nanocristalino. Já o filme 8 apresenta um número maior de picos, todos referentes ao ITO, indicando que o filme é cristalino. Outra observação a ser destacada é que o filme produzido com a pressão mais baixa cresceu com uma orientação preferencial [400]. FIG. 6.6 e a FIG. 6.7 mostram as micrografias obtidas por MFA dos filmes 6 e 8, respectivamente.

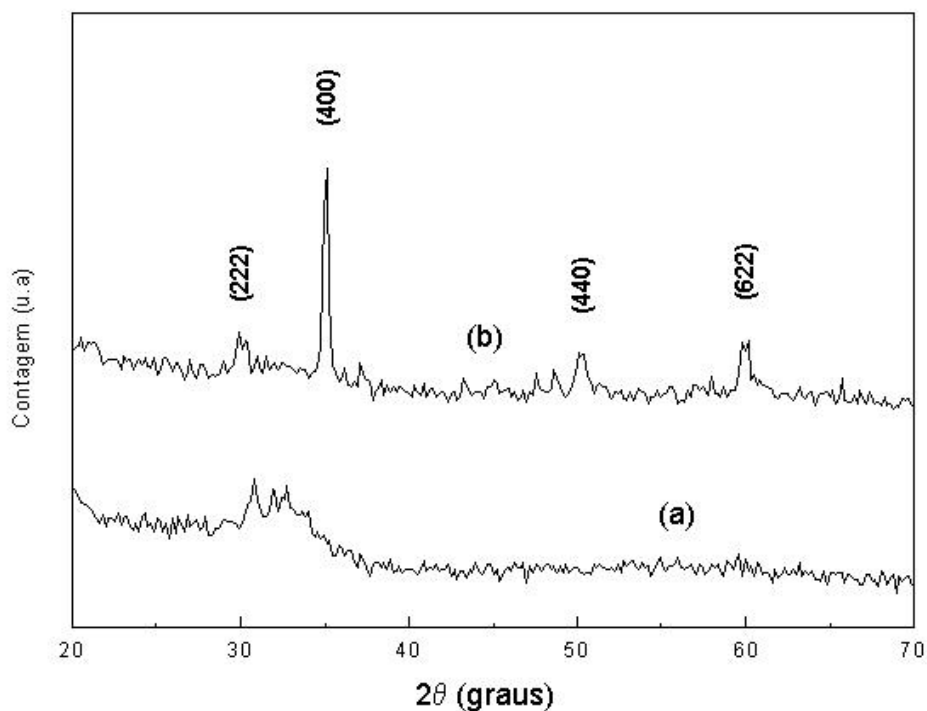


FIG. 6.5 Difratogramas de raios X de filmes de ITO depositados a: (a) 15×10^{-3} torr; (b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr.

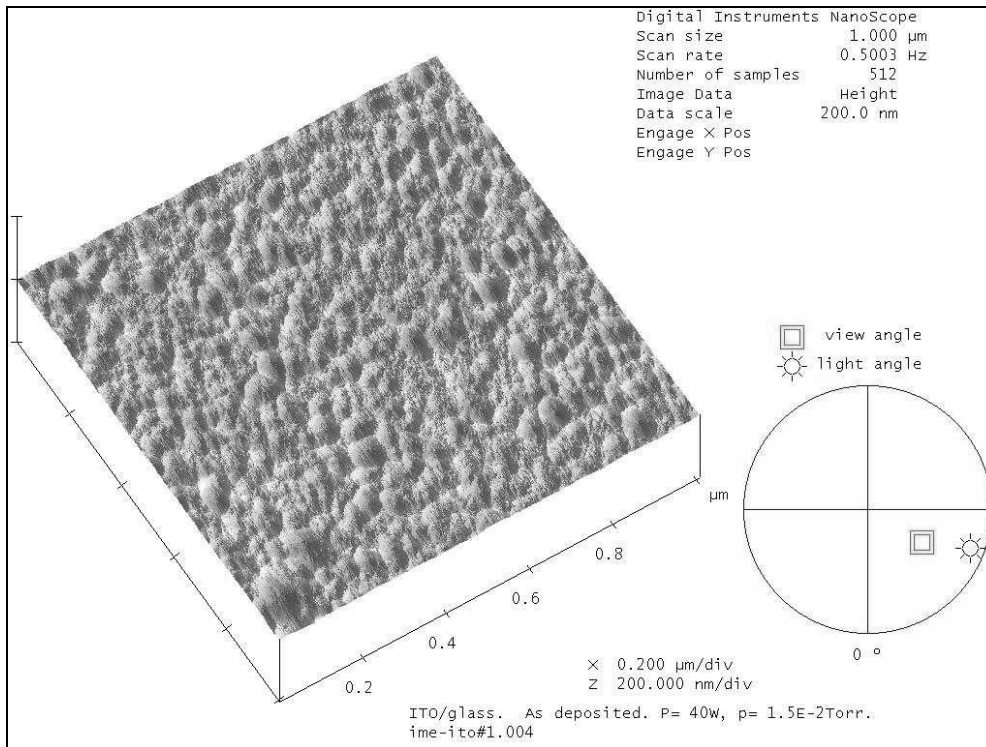


FIG. 6.6 Morfologia da superfície do filme depositado a 15×10^{-3} torr (filme 6).

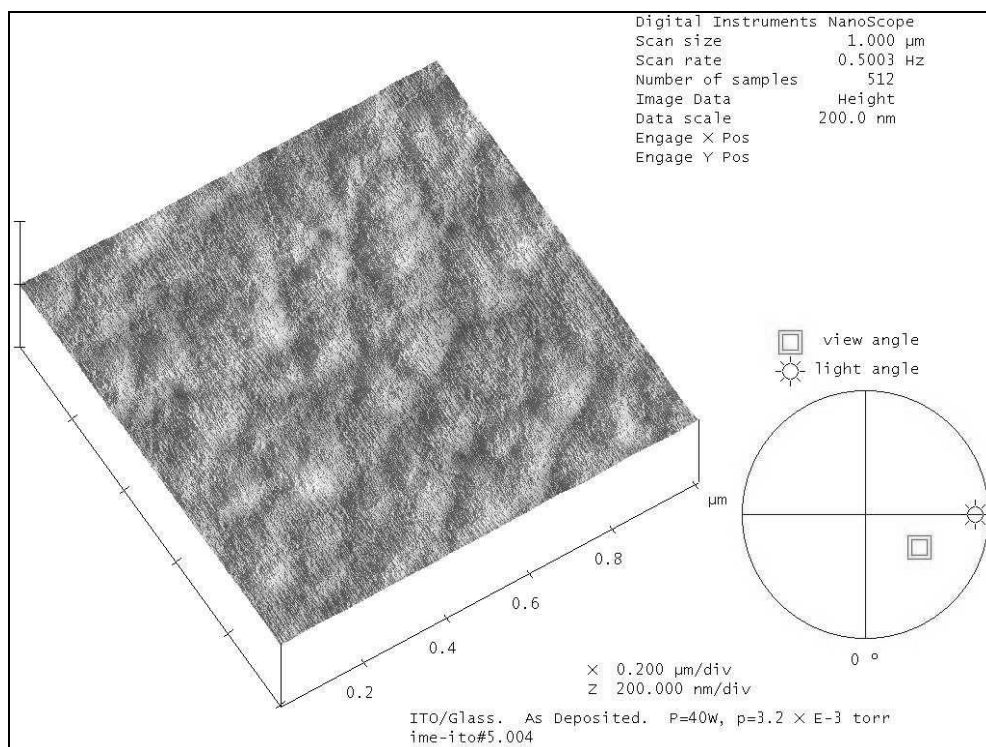


FIG. 6.7 Morfologia da superfície do filme depositado a $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).

Observa-se que a superfície do filme 6 é formada por grãos bem pequenos ($< 200 \text{ \AA}$), menores que os do filme 8 ($\sim 1500 \text{ \AA}$). Além disso, o filme 6 possui uma superfície menos rugosa conforme mostra a TAB. 6.5.

A partir destes resultados, pode-se afirmar que o decréscimo de resistência de folha observado na TAB. 6.4 é devido às diferenças observadas na estrutura e na morfologia dos filmes. A presença de uma estrutura cristalina no filme 8 favoreceu o aumento da mobilidade e da concentração de portadores, o que contribuiu para o decréscimo da resistência. A presença de grãos maiores no filme 8 também é outro fator que contribuiu para o aumento de mobilidade e o conseqüente decréscimo da resistência.

As propriedades ópticas dos filmes 6 e 8 também foram investigadas. A FIG. 6.8 e a FIG. 6.9 mostram, respectivamente, os espectros de transmitância e refletância dos filmes de ITO depositados sob pressões de: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8). As oscilações presentes em todos os gráficos de caracterização óptica na região do visível são resultantes da espessura dos filmes. Estas oscilações são devido ao fenômeno de interferência. Nota-se que a transmitância dos filmes varia pouco com a pressão. Verifica-se que o filme produzido com a pressão mais baixa (filme 8) apresenta uma refletância menor que a do filme produzido com a pressão mais alta. Isto já era esperado em virtude do filme 8 apresentar uma rugosidade maior.

Os dados de transmitância e refletância foram utilizados para calcular o valor do coeficiente de absorção, α , dos filmes. A FIG. 6.10 mostra os resultados obtidos. A partir deste gráfico, obteve-se o gráfico apresentado na FIG. 6.11, no qual a banda proibida dos filmes foi calculada a partir do método descrito no 4.5. O valor da energia da banda proibida é aproximadamente o mesmo para os dois filmes, 3,50 eV, indicando que este parâmetro não depende da pressão.

TAB. 6.5 Rugosidade de filmes de ITO depositados a diferentes pressões de deposição.

Filme	p_d (10^{-3} torr)	Rugosidade (RMS) (nm)
6	15	1,60
8	3,2	2,42

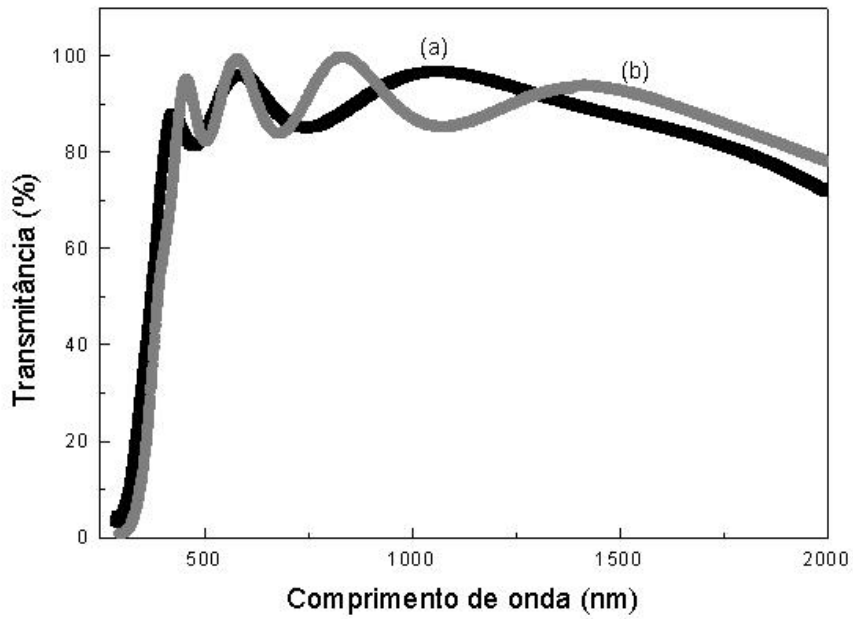


FIG. 6.8 Espectros de transmitância de filmes de ITO depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).

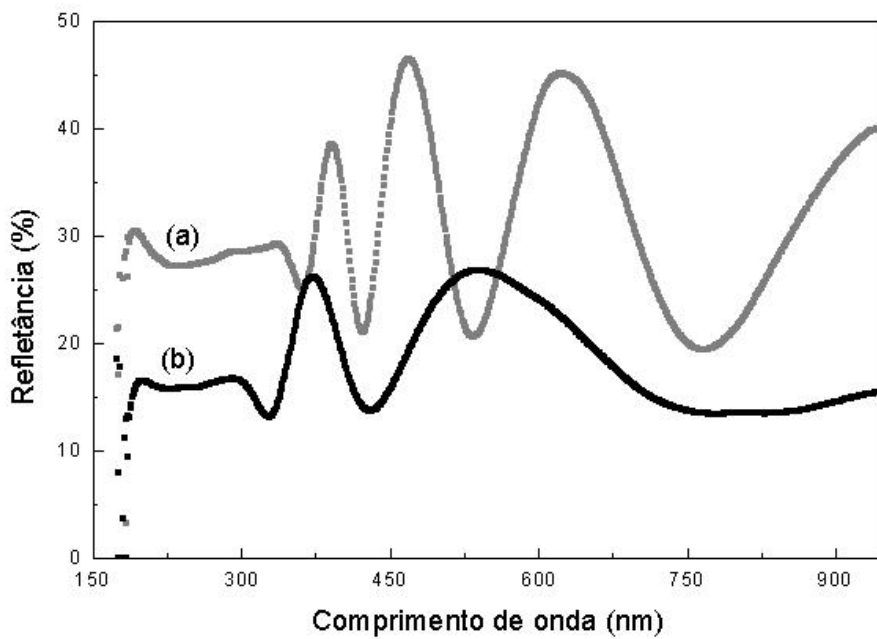


FIG. 6.9 Espectros de refletância de filmes de ITO/substrato depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6); b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).

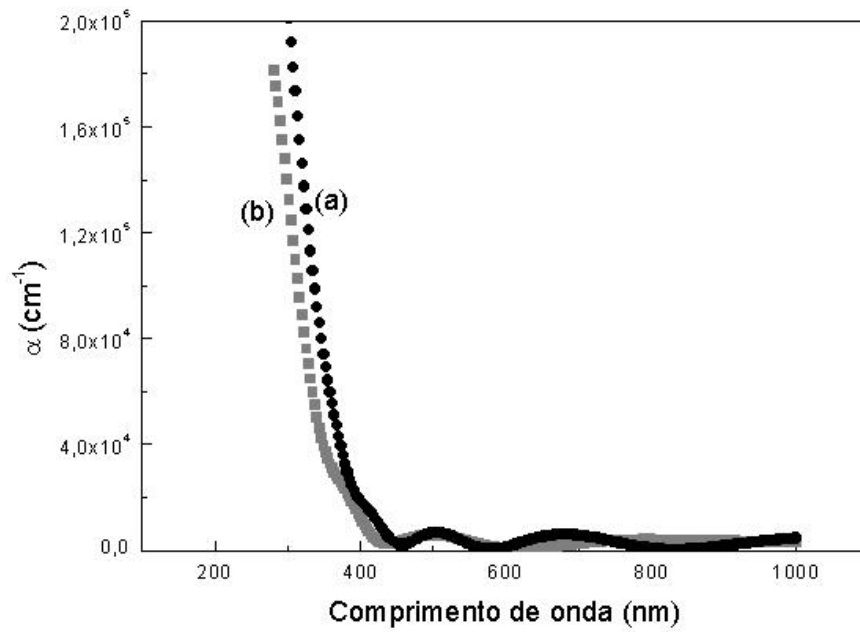


FIG. 6.10 Coeficiente de absorção de filmes de ITO depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6);
b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).

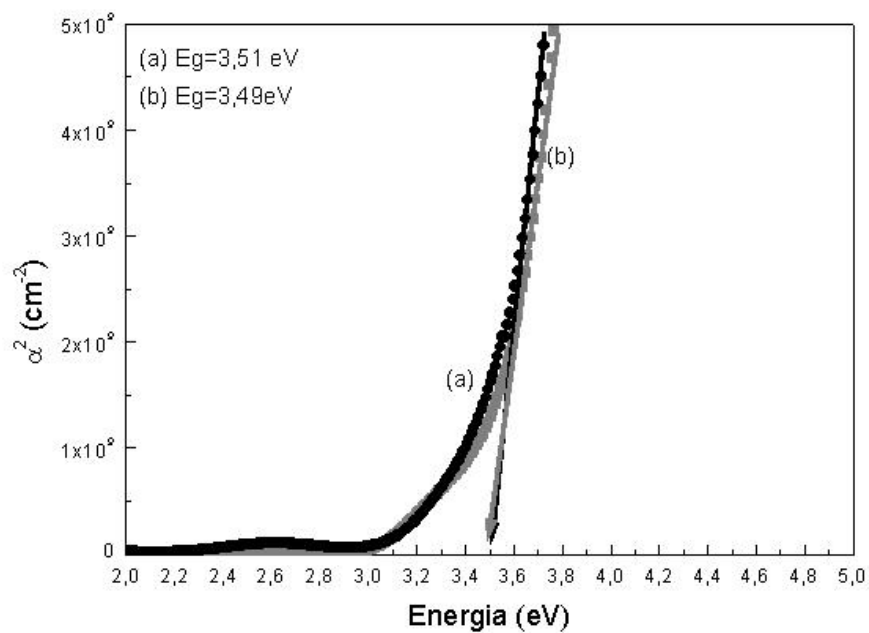


FIG. 6.11 Banda proibida de filmes de ITO depositados a: a) 15×10^{-3} torr (filme 6);
b) $3,2 \times 10^{-3}$ torr (filme 8).

6.2.2 INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE ITO

A potência tem influência direta na taxa de deposição, pois ela é responsável pela eficiência de ionização do gás de trabalho. A potência necessária para se ionizar um gás depende da natureza e da quantidade de gás presente, conseqüentemente da pressão do gás. Quanto menor a quantidade de gás presente maior será a potência necessária para se ionizar o gás. Assim, para se trabalhar com baixas pressões é necessária a utilização de potências altas.

O equipamento utilizado neste trabalho fica limitado a trabalhar com baixas potências em virtude do sistema de refrigeração não ser adequado e do alvo ser cerâmico. Por este motivo, potências inferiores a 40 W foram utilizadas neste estudo.

Para estudar a influência da potência sobre as propriedades elétricas dos filmes preparou-se três amostras em três condições diferentes. A TAB. 6.6 apresenta as características obtidas. Percebe-se que não há uma variação significativa nas propriedades elétricas dos filmes em função da potência utilizada. É possível que a faixa de potência investigada tenha sido estreita o suficiente para que não sejam observadas variações nas propriedades elétricas. Vale ressaltar que as propriedades elétricas destes filmes permaneceram inalteradas mesmo quando a taxa de deposição variou de 0,9 Å/s para 2 Å/s. Na TAB. 6.4, variações bem menores na taxa de deposição (ocasionadas pela variação na pressão) levaram a grandes alterações nas características elétricas dos filmes. Este fato permite concluir que as propriedades de filmes de ITO depositados por pulverização catódica dependem de como a taxa de deposição é variada: se através da pressão ou da potência.

TAB. 6.6 Características elétricas dos filmes de ITO depositados com potências diferentes.

Filme	P (W)	p_d (10^{-3} torr)	t (Å)	Tx (Å/s)	R_{\square} (Ω/\square)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	n (10^{20} cm^{-3})
08	40	3,2	2905	2,0	29,4	26,9	2,7
09	30	3,2	3000	1,5	28,6	27,5	2,9
10	20	3,2	3000	0,9	30,5	26,2	2,5

Assim, é mais conveniente controlar as propriedades de filmes de ITO depositados por esta técnica através dos parâmetros pressão e potência. Neste trabalho, as propriedades foram afetadas basicamente pela pressão de deposição.

Apesar de não terem sido observadas mudanças significativas nas propriedades elétricas dos filmes depositados em diferentes potências, deve-se lembrar que existe uma interdependência entre a potência e a pressão. Para se trabalhar com pressões baixas deve-se utilizar potências altas.

A FIG. 6.12 mostra os espectros de transmitância dos filmes produzidos a diferentes potências. Observa-se que a transmitância, na região do visível, não sofreu influência da potência de deposição.

A FIG. 6.13 apresenta os valores da banda proibida dos filmes de ITO depositados a diferentes potências. O cálculo da banda foi realizado da mesma forma apresentada do item 6.2.1. Observa-se um decréscimo da banda quando a potência aumenta.

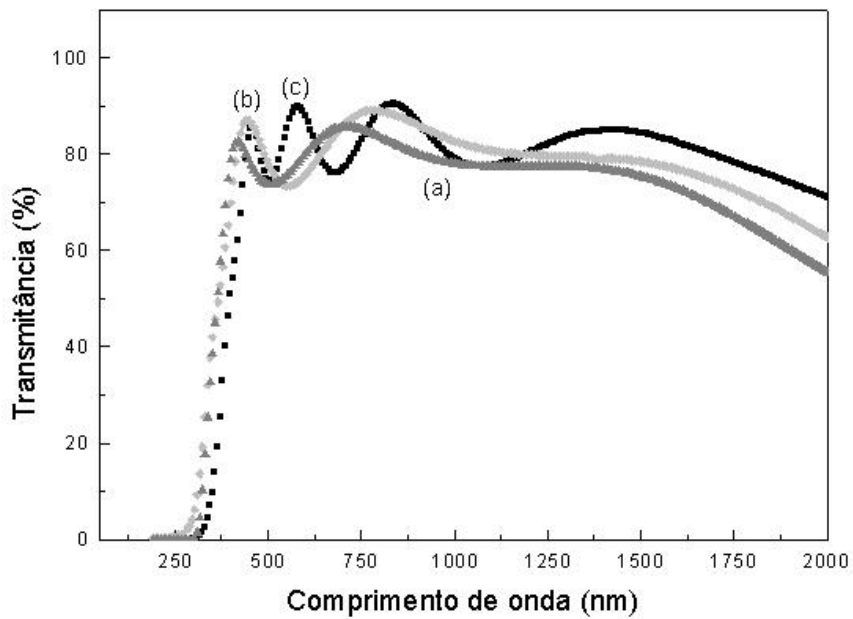


FIG. 6.12 Espectros de transmitância de filmes de ITO produzidos com potências diferentes: a) 20 W; b) 30 W; c) 40 W.

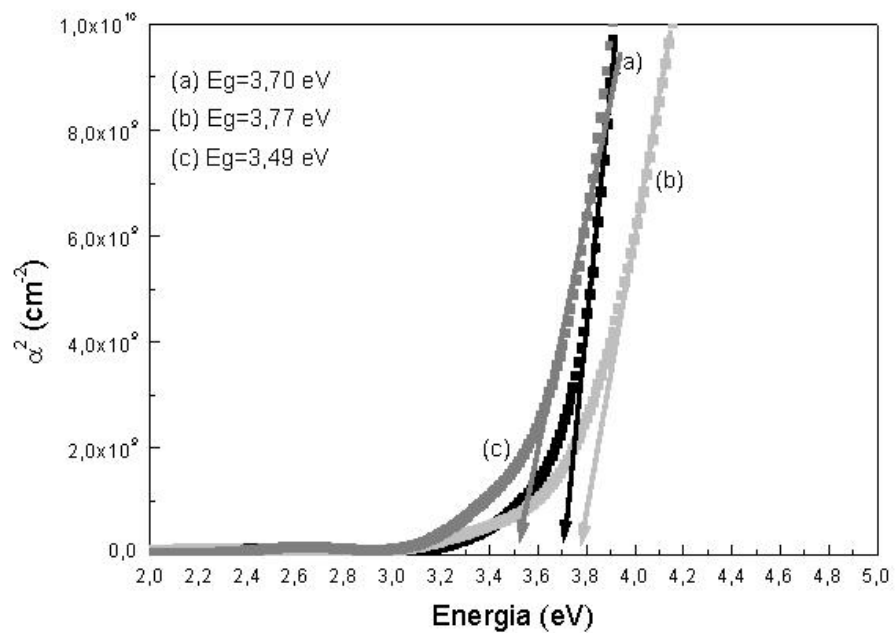


FIG. 6.13 Banda proibida de filmes de ITO depositados a: a) 20 W; b) 30 W; c) 40 W.

6.2.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE ITO

Para este estudo, escolheu-se o filme 6 da TAB. 6.4, o qual possui maior resistência de folha.

Como o estudo requeria a produção de mais amostras, foram depositados cinco conjuntos de filmes com as mesmas condições de deposição do filme 6, sendo que após caracterização eles apresentavam variações na suas propriedades inferiores a 5 % e sendo que os três conjuntos escolhidos apresentavam variações inferiores a 3%. Os filmes foram tratados durante 1h, em vácuo com pressão de 10^{-5} torr, em três temperaturas distintas: 473 K, 523 K e 573 K.

As propriedades elétricas destes filmes são apresentadas na TAB. 6.7. Todos os filmes apresentaram um decréscimo na resistência após o tratamento, sendo que os filmes tratados a 523 K e 573 K apresentaram a maior queda de resistência. Os filmes tratados nestas temperaturas apresentaram propriedades elétricas semelhantes. O aumento do número de portadores e da mobilidade após o tratamento térmico foram os responsáveis pela queda na resistência.

A FIG. 6.14 mostra os espectros de raios X dos filmes de ITO tratados a 473 K, 523 K e 573 K.

TAB. 6.7 Características elétricas de filmes de ITO depositados a 40 W, com pressão de 15×10^{-3} torr, após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

T (K)	R_{\square} (Ω/\square)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	n (10^{20} cm^{-3})
Como depositado	205	13,3	0,7
473	122	20,6	0,8
523	31	17,0	3,9
573	30	17,3	4,0

O filme tratado a 473 K apresenta um espectro de um filme amorfo, semelhante ao espectro do filme sem tratamento (FIG. 6.5a). Já os filmes tratados a 523 K e 573 K apresentam todos os picos de difração referentes ao In_2O_3 . A energia fornecida para o filme tratado a 473 K não foi suficiente para que ocorresse a cristalização. Já com os filmes tratados a 523 K e 573 K a energia foi suficiente para a cristalização. Esta variação entre o grau de cristalinidade é a responsável pela diferença de resistência apresentada entre os filmes tratados a 473 K e os tratados acima de 473 K.

Continuando a investigação, procurou-se estudar a morfologia dos filmes tratados. As FIG. 6.15, FIG. 6.16 e FIG. 6.17 mostram as micrografias dos filmes de ITO como depositado, tratado a 473 K e tratado a 573 K, respectivamente. As micrografias obtidas no MFA apresentam duas imagens de uma mesma área. A imagem da esquerda representa a micrografia obtida no modo contato e a da direita é a derivada da imagem da esquerda. A imagem da direita é útil para realçar os contornos. Pode-se notar uma variação na morfologia dos filmes mostrados na seqüência de imagens FIG. 6.15, FIG. 6.16 e FIG. 6.17. A análise das micrografias dos filmes como depositado e tratado a 473 K mostra que os grãos não estão uniformemente distribuídos e sim dispostos em aglomerados de nanogrãos. No caso do filme como depositado tais aglomerados, da ordem de 500 Å, possuem grãos menores que 200 Å. No filme tratado a 473 K estes aglomerados são maiores (~1200 Å) e formados por grãos da ordem de 200 Å. Quando a temperatura de tratamento aumenta para 573 K, os aglomerados desaparecem dando lugar a uma distribuição de grãos lisos, da ordem de 300 Å. A FIG. 6.18 e a FIG. 6.19 apresentam as micrografias da superfície dos filmes tratados a 473 K e 573 K em aumento maiores. Nestas imagens é possível observar melhor a morfologia de aglomerados de grãos e o seu desaparecimento com o aumento da temperatura.

Estes resultados permitem concluir que o tratamento térmico atuou de duas formas distintas. Em uma primeira etapa (para temperaturas até 473 K), a energia fornecida provavelmente favoreceu o alívio de tensões internas e foi responsável pelo aumento da mobilidade. Esta hipótese é sustentada pelo fato dos filmes como depositado e tratado a 473 K, além de apresentarem a mesma concentração de portadores, serem amorfos, e possuírem morfologias semelhantes o que certamente não contribuiria para a melhora da mobilidade.

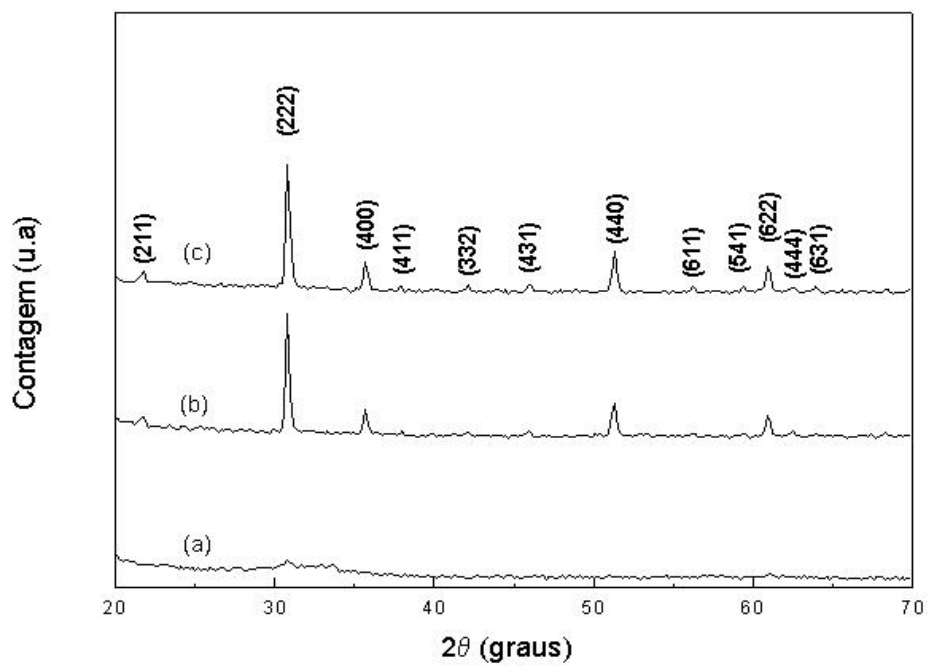


FIG. 6.14 Difratomogramas de raios X dos filmes tratados a: a) 473 K; b) 523 K; c) 573 K.

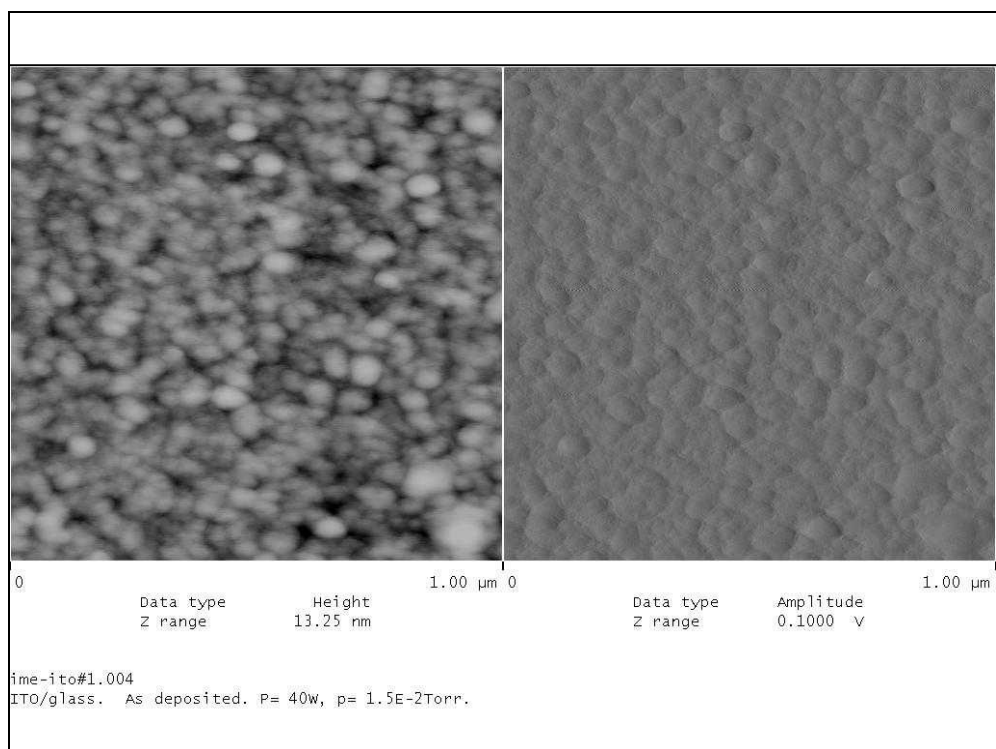


FIG. 6.15 Micrografia de força atômica do filme de ITO como depositado.

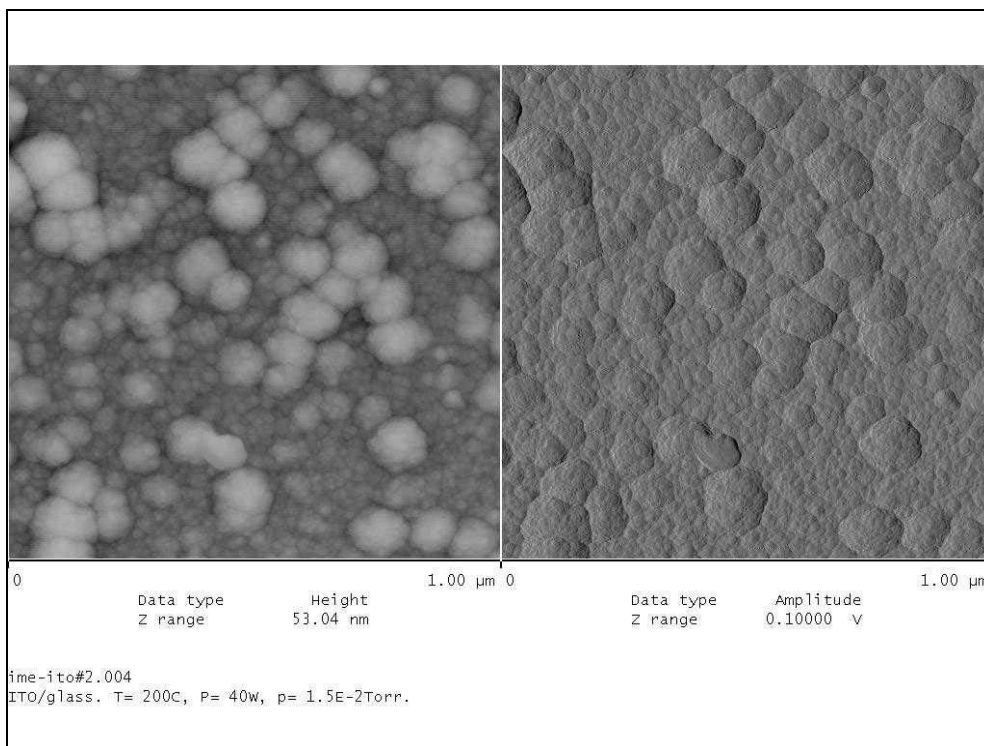


FIG. 6.16 Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 473 K.

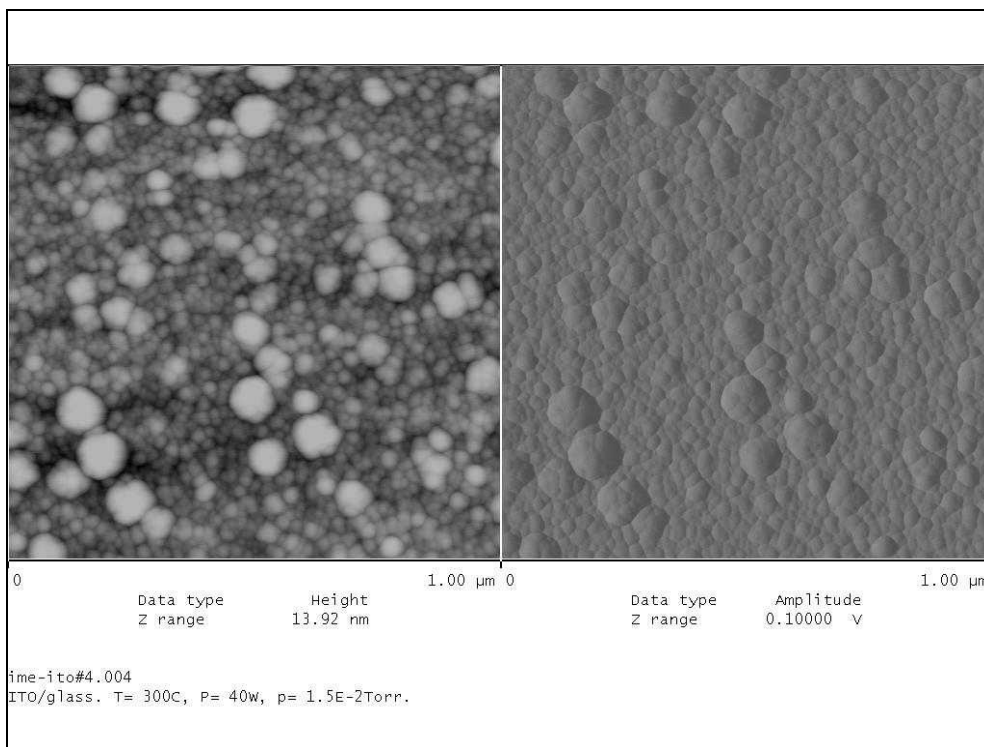


FIG. 6.17 Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 573 K.

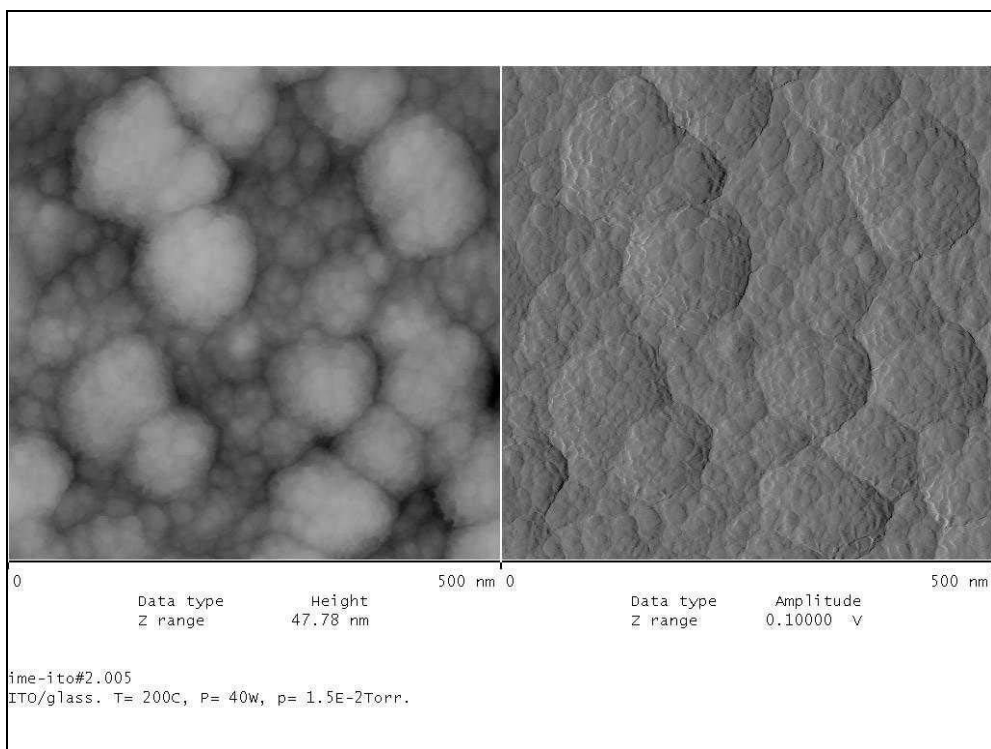


FIG. 6.18 Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 473 K; área varrida 500 nm.

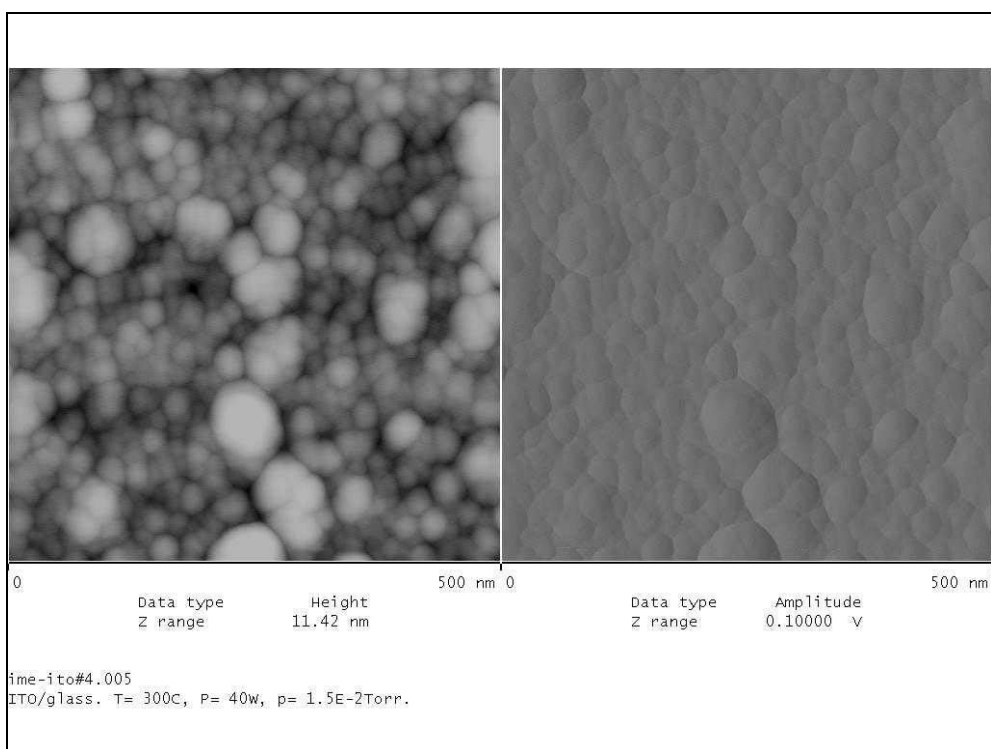


FIG. 6.19 Micrografia de força atômica do filme de ITO tratado a 573 K; área varrida 500 nm.

Em uma segunda etapa (para temperaturas acima de 473 K), a energia fornecida foi utilizada para cristalização e desaparecimento dos aglomerados, o que contribuiu para o aumento da mobilidade e da concentração de portadores. A cristalização pode ter contribuído para o aumento da concentração de portadores através da entrada do íon estanho na rede cristalina no lugar do índio.

A TAB. 6.8 mostra os valores de rugosidade obtidos na varredura com o microscópio de força atômica. Podemos notar que a rugosidade do filme tratado a 473 K é bem maior que a dos outros filmes. Isto pode ser explicado pela morfologia apresentada na FIG. 6.18 na qual se observou aglomerados da ordem de 1200 Å. Com o aumento da temperatura os aglomerados desapareceram. Não se pode dizer qual rugosidade é a melhor, tendo em vista que diferentes aplicações pedem tipos diferentes de rugosidade, mas a medida está indicando que os filmes tratados a 523 K e 573 K apresentam uma superfície mais lisa.

A FIG. 6.20 e a FIG. 6.21 mostram a transmitância e a refletância dos filmes de ITO tratados a 473 K, 523 K e 573 K. O tratamento térmico aumentou a transmitância dos filmes na região do visível, sendo que a transmitância praticamente não se altera com o aumento da temperatura de tratamento. Não foram observadas mudanças significativas nos espectros de refletância dos filmes.

Na região do infravermelho próximo, os filmes como depositado e tratado a 473 K apresentam transmitâncias semelhantes. Para temperaturas de tratamento térmico maiores, 523 K e 573 K, existe uma queda brusca da transmitância e um aumento da refletância. A queda da transmitância de todos os filmes na região do infravermelho está relacionada com a absorção e reflexão por portadores livres. Este comportamento é explicado pela teoria de Drude (apresentada em vários trabalhos, HAMBERG e GRANQVIST, 1986), na qual a transição de alta transmitância para alta refletância ocorre em comprimentos de onda menores para filmes que possuem maior concentração de portadores, o que de fato ocorre com os filmes tratados a 523 K e 573 K. Assim, a FIG. 6.20 e a FIG. 6.21 indicam que os filmes como depositado e tratado a 473 K possuem a mesma concentração de portadores e que os filmes tratados a 523 K e 573 K possuem a mesma concentração de portadores, maior que a dos demais.

A FIG. 6.22 apresenta o valor da banda proibida dos filmes de ITO como depositado e tratados a 473 K 523 K e 573 K.

TAB. 6.8 Rugosidade (RMS) dos filmes tratados.

T (K)	Rugosidade (RMS) (nm)
Como depositado	1,60
473	6,42
523	2,99
573	2,43

O valor da banda proibida dos filmes sofreu variações devido ao tratamento térmico. Nos filmes como depositado e tratado a 473 K, observa-se que os valores da banda proibida são semelhantes. Para os filmes tratados a temperaturas maiores nota-se um deslocamento da banda para energias maiores. Este deslocamento pode ser atribuído ao efeito Burstein-Moss (ver, por exemplo, Hamberg. I e Granqvist. C. G., 1986), o qual explica o alargamento da banda proibida em semicondutores degenerados, como sendo devido ao bloqueio dos estados de mais baixa energia da banda de condução. No caso deste estudo, nota-se este efeito quando a concentração de portadores mudou de $0,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para $4,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (TAB. 6.7).

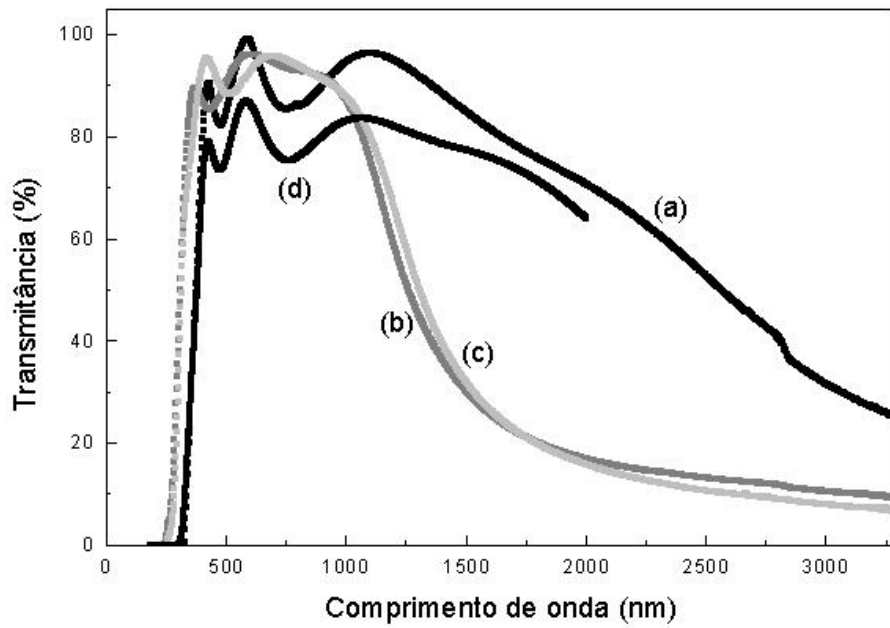


FIG. 6.20 Espectros de transmitância dos filmes de ITO: a) tratado a 473 K; b) tratado a 523 K; c) tratado a 573 K; d) como depositado.

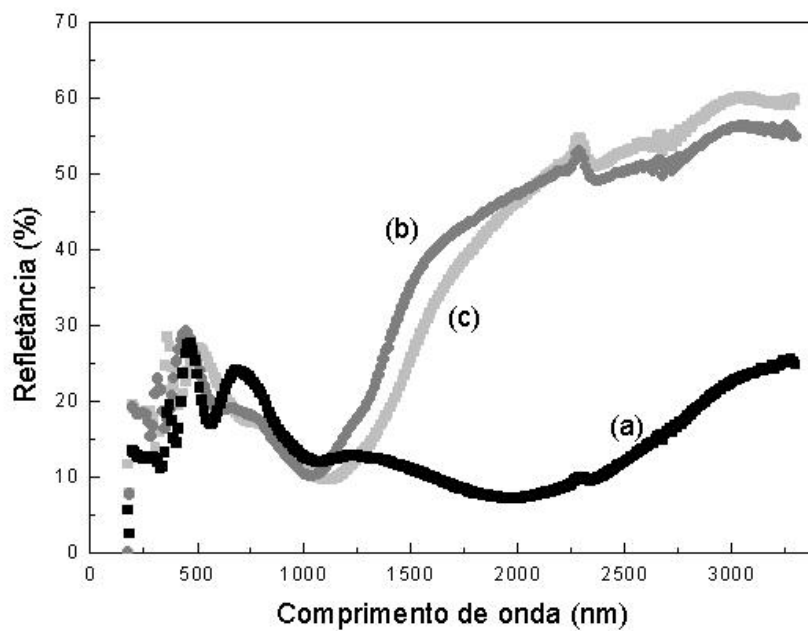


FIG. 6.21 Espectros de refletância dos filmes de ITO tratados a: a) 473 K; b) 523 K; c) 573 K.

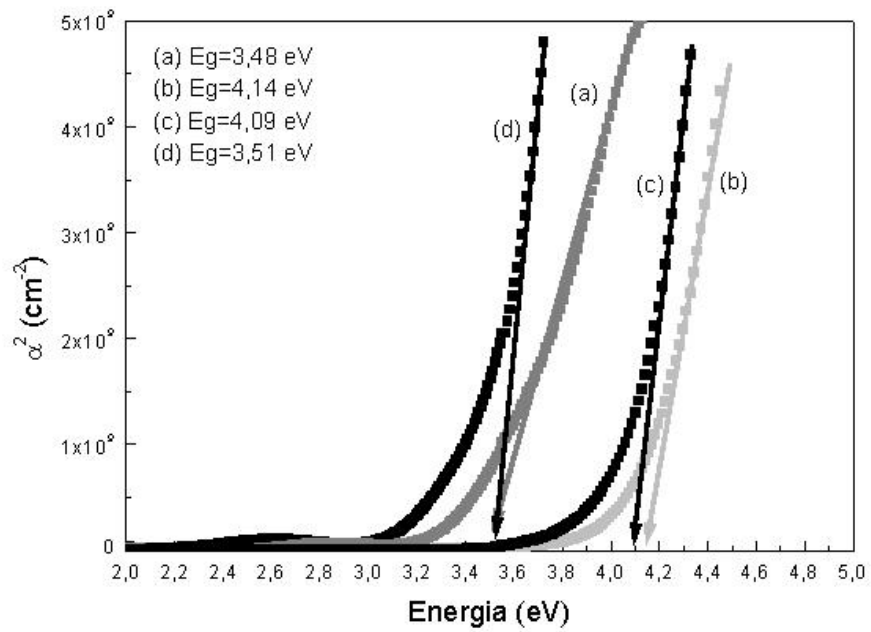


FIG. 6.22 Banda proibida dos filmes de ITO: a) tratado a 473 K; b) tratado a 523 K; c) tratado a 573 K; d) como depositado.

7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Um das primeiras preocupações no início do trabalho foi a necessidade de se verificar qual era o material que estava sendo depositado. Havia a preocupação da pulverização causar uma deficiência de oxigênio no filme, ou outro tipo de reação conduzir à formação de segregações de índio metálico ou ainda à formação de outros tipos de óxidos ou fases diferentes. As análises de raios X (FIG. 6.14) apresentaram um espectro característico do material In_2O_3 . As posições dos picos e a relação de intensidades estão de acordo com o cartão JCPDS (cartão número 06-0416).

A adição de O_2 na composição do gás de trabalho aumentou muito a resistência de folha do filme. Isto ocorreu provavelmente porque a composição do filme se aproximou da estequiométrica. As vacâncias de oxigênio contribuem para a condutividade do filme criando um estado doador de dois elétrons logo abaixo da banda de condução e quando em excesso podem criar um estado degenerado (HAMBERG, I, 1986). Assim a inclusão de O_2 no gás de trabalho supre essa deficiência e contribui para filmes com composição mais próxima da estequiométrica e mais transparentes. O comportamento apresentado pelos filmes nos levou a não mais incluir oxigênio na composição do gás de trabalho.

A potência e a pressão têm uma influência direta na taxa de deposição de filmes fabricados por pulverização catódica com rádio frequência. A taxa aumenta com o aumento da potência e com o decréscimo da pressão. Este comportamento não foi observado por Meng L. e colaboradores (p. 151-155, 1997) que produziram filmes de ITO por pulverização catódica reativa. Eles não observaram variações da taxa em função da pressão.

O estudo da influência da pressão nas propriedades dos filmes de ITO mostrou que filmes produzidos a baixa pressão possuem menor resistência de folha. Isto foi atribuído à existência de cristalinidade nestes filmes. Foi constatado que estes filmes cresceram com uma orientação preferencial [400]. Diversos autores (TERZINI, 2000, THILAKAN, 2001) apontam que há uma preferência da orientação [400] quando há um crescimento sob tensão, devido à carência de oxigênio. Isto pode ser o

mecanismo atuante em nossos filmes, visto a diferença existente entre a concentração de portadores dos filmes produzidos a alta e baixa pressão (TAB. 6.4). Não foram observadas variações significativas na transmitância e na energia da banda proibida dos filmes.

Neste trabalho não foi possível verificar uma dependência entre as propriedades elétricas e a potência de pulverização provavelmente devido às limitações impostas pelo sistema utilizado, que não permitia a utilização de potências superiores a 40 W. No entanto Terzini E. e colaboradores (p. 110-114, 2000) observaram um decréscimo na mobilidade de filmes ITO produzidos por pulverização catódica com rádio frequência quando a potência variou entre valores semelhantes aos utilizados neste trabalho. Ressalta-se, entretanto, que os filmes produzidos por estes autores foram depositados com substrato aquecido.

As propriedades elétricas dos filmes produzidos neste trabalho são dominadas principalmente pela pressão. Isto foi evidenciado pelo fato das propriedades dos filmes produzidos com potências diferentes terem permanecido inalteradas (mesmo quando a taxa de deposição variava de 0,9 Å/s para 2 Å/s, TAB. 6.6) enquanto que as dos filmes produzidos com pressões diferentes variaram significativamente (TAB. 6.4).

O tratamento térmico melhorou as propriedades elétricas e ópticas dos filmes de uma maneira geral. Isto ocorreu em virtude da cristalização dos filmes tratados a partir de 523 K, bem como do desaparecimento da morfologia de aglomerados de nanogrãos. Joshi R. N. e colaboradores (p. 32-35, 1994) também observaram uma melhora nas propriedades elétricas e ópticas para filmes tratados na mesma faixa de temperatura. Morikawa H. e Fujita M. (p. 61 – 67, 2000) atribuem esta melhora nas propriedades ao aumento do número de portadores. Eles mostram que o aumento do número de portadores foi tanto devido à contribuição das vacâncias de oxigênio quanto ao efeito da ativação do estanho após a cristalização. Esta ativação do estanho se refere à entrada do íon de estanho no local correto da rede cristalina, ou seja, substituindo um átomo de índio. Esses autores observaram uma transição do estado amorfo para cristalino em torno de 503 K, valor este próximo ao obtido neste trabalho, 523 K. Deve ser ressaltado que estes autores depositaram filmes de ITO por pulverização catódica com corrente contínua.

A morfologia de aglomerados de nanogrãos desapareceu completamente para os filmes tratados a 573 K o que contribuiu para o decréscimo da rugosidade em relação ao filme tratado a 473 K.

Outro efeito do tratamento térmico foi o alargamento da banda proibida observado em filmes tratados a partir de 523 K, que foi explicado pelo efeito Burstein-Moss. Este alargamento também foi observado por Meng L. e Santos M. P. dos (p. 56 – 62, 1998).

A máxima potência utilizada neste estudo foi 40 W. Com este valor, a taxa de deposição máxima foi 2 Å/s, a qual foi obtida com uma pressão de $3,2 \times 10^{-3}$ torr (TAB. 6.4 e TAB. 6.6). O filme obtido nestas condições (filme 8) apresenta o melhor compromisso entre alta taxa e baixa resistência. O filme 9 da TAB. 6.6 possui uma resistência um pouco menor que a do filme 8 mas a taxa de deposição é bem mais baixa, o que implica em tempos maiores de deposição. As propriedades do filme 8 ($R_{\square} = 29,4 \Omega/\square$; $\rho = 8,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $\mu = 27 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $n = 2,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $T\% = 95\%$) são comparáveis com os melhores valores encontrados na literatura. Terzini, E. e colaboradores (p. 110 – 114, 2000) obtiveram para estas propriedades valores melhores que os deste trabalho ($\rho = 1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $\mu = 30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $n = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), mas utilizaram substratos aquecidos a temperaturas elevadas.

Concluindo, o processo de deposição de filmes de ITO foi otimizado. Além disso, estabeleceu-se uma correlação entre as propriedades destes filmes e a sua microestrutura.

8 CONCLUSÕES

Como resultado desta investigação podemos concluir que:

↻ Os parâmetros de deposição, tais como pressão, potência e composição do gás de trabalho, são determinantes nas propriedades dos filmes de ITO.

↻ Para a obtenção de filmes de ITO por pulverização catódica com boas propriedades elétricas e ópticas não se faz necessário a inclusão de oxigênio no gás de trabalho.

↻ A pressão de deposição tem uma maior influência nas propriedades do que a potência.

↻ Filmes de ITO produzidos a pressões baixas apresentam menor resistividade.

↻ Tratamentos a 523 K durante 1h, em filmes de ITO amorfos, foram suficientes para eliminar os mecanismos limitantes da condutividade.

↻ Filmes de ITO amorfos tratados acima de 523 K tornam-se cristalinos, o que contribui para o decréscimo da resistividade.

↻ Filmes como depositados apresentam uma morfologia formada por aglomerados de nanogrãos. Esta morfologia é eliminada após tratamento térmico a 573 K contribuindo para o aumento da mobilidade.

↻ Tratamentos térmicos acima de 523 K aumentam a concentração de portadores dos filmes o que faz com a energia da banda proibida seja deslocada para valores maiores.

9 BIBLIOGRAFIA

Alcântara Filho, J. A. S de. **Deposição de filmes finos de ITO por pulverização catódica.** 1999. Iniciação à Pesquisa - Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais.

Baía, I. Quintela, L, et al. **Performances exhibited by large area ITO layers produced by r.f. magnetron sputtering.** Thin Solid Films. 337. p. 171-175, 1999.

Fahrenbruch, A. L. e Bube, R.H. **Fundamental of solar cells.** Academic press, New York. 1983.

Fan, J. C. C. e Goodenough, J. B. **X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films.** J. Appl. Phys. 48 : (8). p. 3524-3531. 1977.

Hamberg, I. e Gramqvist, C. G. **Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows.** J. Appl. Phys. 11. p. 123-159. 1986.

Hoshi, Y. e Ohki, R. **Low energy rf sputtering system for the deposition of ITO thin films.** Electrochimica Acta. 44. p. 3927-3932. 1998.

Introduction to the US' gun II™. Manual, Inc US. 3^a Version.

Jarzebski, Z. M. **Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films.** Phys. Stat. Sol. (a). 71 : 13. p. 14-39. 1982.

Joshi, R. N. et al. **Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f magnetron sputtering.** Thin Solid Films. 257. p. 32-35. 1994.

Kaganovich, E. B. et al. **Determination of optical reactive sputtering conditions for the preparation of conductive transparent indium oxide films.** Thin Solid Films. 60 : (3). p. 335-340. 1979.

Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido.** Editora Guanabara. Rio de Janeiro. 1978.

Kulkarni, A. K, et al. **Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain orientation determined from X-ray diffraction techniques.** Thin Solid Films. 345. p. 273-277. 1999.

Kulkarni, A. K. et al. **Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates.** Thin Solid Films. 308-9 (1-2). p. 1-7. 1998.

Leja, E. et al. **Phase-composition of SnO_x thin films obtained by reactive dc sputtering.** Thin Solid Films. 59 : (2). p. 147-155. 1979.

Melo, A. L. V. de. **Produção e caracterização de filmes de ITO por pulverização catódica.** 2000. Iniciação à Pesquisa - Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais.

Meng, Li-jian e Santos, M. P. dos. **Properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by r.f. reactive magnetron sputtering at different pressures.** Thin Solid Films. 303. p. 151-155. 1997.

Meng, Li-jian e Santos, M. P. dos. **Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature.** Thin Solid Films. 322. p. 56-62. 1998.

Mergel, D. et al. **Structural and electrical properties of In₂O₃:Sn films prepared by radio-frequency sputtering.** Thin Solid Films. 392. p. 91-97. 2001.

Morikawa, Hiroshi e Fujita, Miya. **Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin films prepared by d.c magnetron sputtering**. Thin Solid Films. 339. p. 309-313. 1999.

Morikawa, Hiroshi e Fujita, Miya. **Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films**. Thin Solid Films. 359. p. 61-67. 2000.

Moutinho, M. C. et al. **Tecnologia de Vácuo**. Serviços Gráficos da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 1980.

Mueller, R. (Richard.Mueller@Inficon.com) Re: Sputtering sensor. E-mail Legnani, C. (legnani@epq.ime.eb.br) [mensagem capturada em 21 set. 2001].

Pankove, J. J. **Optical Processes in Semiconductors**. Dover Publications Inc, New York. 1971.

Rodhe, D. et al. **Thin film deposition by reactive magnetron sputtering: On the influence of target oxidation and its effect on surface properties**. Thin Solid Films. 305. p. 164-171. 1997.

Salehi, A. **Radiation damage in air annealed indium tin oxide layers**. Thin Solid Films. 338. p. 197-200. 1999.

Salehi, A. **The effects of deposition rate and substrate temperature of ITO thin films on electrical and optical properties**. Thin Solid Films. 324. p. 214-218. 1998.

Santos, O. J dos. **Produção e caracterização de filmes de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ por evaporação reativa ativada**. 1990. Tese (Mestrado em Ciências) - Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Ciências dos Materiais. 1990.

Sawada, M. e Higuchi, M. **Electrical properties of ITO films prepared by tin ion implantation in In_2O_3 film.** Thin Solid Films. 312 : (1-2). p. 157-160. 1998.

Sequeda, O. F. **Thin film deposition techniques in microelectronics.** Journal of Metals. February. p. 55-65. 1986.

Terzini, E, et al. **Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature.** Materials Science and Engineering. B77. p. 110-114. 2000.

Thilakan, P, et al. **Investigations on the crystallization properties of rf magnetron sputtered indium tin oxide thin films.** Thin Solid Films. 388. p. 34-40. 2001.

Thornton, J. e A, Hedgcoth, V. L. **Transparent conductive Sn-doped indium oxide coatings deposited by reactive sputtering with a post cathode.** J. Vac. Sci. Technol. 13 : (1). p. 117-121. 1976.

Vossen, J. L. **RF sputtered transparent conductors the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.** RCA Review. 32. p. 289-296. 1971.

Vossen, J. L. e Poliniak, E. S. **The properties of very thin r.f sputtered transparent conducting films of $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ and $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$.** Thin Solid Films. 13, p. 281-284. 1972.

Wulff, H, et al. **In situ studies of diffusion and crystal growth in plasma deposited thin ITO films.** Thin Solid Films. 377-378. p. 418-424. 2000.

XTM/2 Deposition Manual, Leybold Inficon Inc, Nova lorque, 1995.