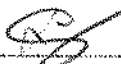


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECANICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Airton Lourenço

..... E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 27.08.1993



ORIENTADOR

Tese de Mestrado

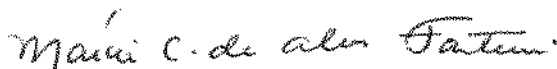
Título da Tese: "OXIDO DE INDIO-ESTANHO (ITO) -
PREPARACAO E CARACTERIZACAO".

Autor: Airton [Lourenço 384]

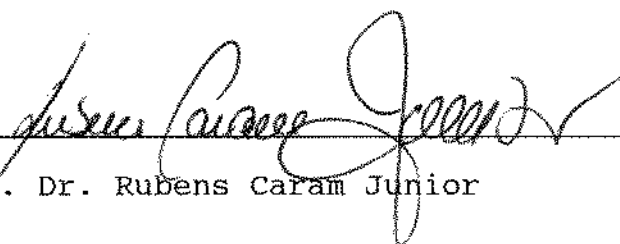
Orientador: Prof. Dr. Roberto T. [Assumpção]

Co-orientador: Profa. Dra. Annette [Gorenstein]

Aprovador por



Profa. Dra. Marcia Carvalho Abreu Fantini



Prof. Dr. Rubens Caram Junior



Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção

Campinas, 27 de agosto de 1993.

Ao meu filho Rafael.

AGRADECIMENTOS

- Aos Profs. Roberto Assumpção e Annette Gorenstein pela orientação e amizade.
- A minha esposa pela compreensão.
- Ao amigo João R. Moro pelo incentivo.
- A Profa. Marcia Fantini pela análise de raios-X.
- Ao pessoal do Laboratório pelas dicas e colaboração durante a realização deste trabalho.
- A Rita pela colaboração na microscopia eletrônica de varredura.
- Ao Arturo pela ajuda nas medidas realizadas na Suécia.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Filmes de Óxido de índio dopado com estanho (ITO) foram preparados pela técnica de sputtering RF reativo. Os filmes foram caracterizados no que concerne: propriedades elétricas (resistência de folha, resistividade-dc, concentração de portadores e mobilidade de Hall), propriedades ópticas (transmitância e refletância em função do comprimento de onda), difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Sob ótimas condições de deposição foram obtidos filmes com uma resistência de folha de $4,2\Omega/\square$, resistividade elétrica de $1,23 \times 10^{-4}\Omega\text{-cm}$ com uma transmitância visível melhor que 87% ($0,55\mu\text{m}$) e refletividade infravermelha ao redor de 80% ($2,5\mu\text{m}$).

ABSTRACT

Tin-doped Indium Oxide (ITO) films were prepared by the reactive RF sputtering technique. The films were characterized concerning: electrical properties (sheet resistance, dc-resistivity, carrier concentration and Hall mobility), optical properties (transmittance and reflectance as a function of wavelength), X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Under optimum deposition conditions, films with sheet resistance of $4.2\Omega/\square$, electrical resistivity of $1.23 \times 10^{-4}\Omega\text{-cm}$ with a visual transmittance better than 87% ($.55\mu\text{m}$) and infrared reflectivity above 80% ($2.5\mu\text{m}$) were obtained.

INDICE

I - INTRODUÇÃO.....	01
---------------------	----

II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

II.1- A técnica de deposição de filmes por sputtering RF reativo.....	07
II.2- Preparação do alvo.....	10
II.3- O substrato utilizado.....	12
II.4- Condições gerais de deposição.....	14
II.5- As medidas de espessura.....	17
II.6- As medidas elétricas.....	20
II.7- As medidas ópticas.....	27
II.8- As medidas estruturais.....	28

III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

III.1 - CARACTERIZAÇÃO ELETRO-ÓPTICA DO FILME.

III.1.1 - Amostras da Série A - A influência do fluxo de oxigênio (espessura=1100Å).....	35
III.1.2 - Amostras da Série B - A influência da temperatura de deposição.....	40
III.1.3 - Amostras da Série C - A influência da espessura.....	45

III.1.4 - Amostras da Série D - A influência do fluxo de oxigênio (espessura=3000Å).....	50
III.1.5 - Amostras da Série E - A influência do fluxo de oxigênio em baixa temperatura de deposição (espessura=3000Å).....	55
III.2 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO FILME POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X.	
III.2.1 - A influência do fluxo de oxigênio.....	60
III.2.2 - A influência da temperatura.....	65
III.2.3 - A influência da espessura.....	70
III.3 - MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	71
IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO.....	73
V - APÊNDICES.....	89
VI - REFERÊNCIAS.....	95

I - INTRODUÇÃO.

Neste trabalho discutimos o crescimento e a caracterização do óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), mais comumente chamado de ITO (indium-tin-oxide), na forma de um filme fino crescido através de "sputtering" reativo (assistido por rádio-frequência) a partir de uma liga metálica contendo 90% de índio + 10% de estanho.

O trabalho se divide em quatro capítulos, sendo que o primeiro apresenta o conceito de materiais eletrocondutores transparentes, os principais materiais conhecidos e as formas de obtenção dos mesmos além dos seus diversos campos de aplicação.

O segundo capítulo apresenta a parte experimental relativa ao crescimento dos filmes, bem como os métodos de caracterização e o instrumental utilizado.

Os resultados das medidas são apresentados no terceiro capítulo e a análise dos resultados e conclusão se encontram no quarto e último capítulo.

Materiais denominados eletrocondutores transparentes, são materiais que conduzem eletricidade e ao mesmo tempo mostram-se transparentes à luz visível.

Transparência parcial visível e boa condutividade elétrica podem ser obtidas em filmes ultra-finos de uma variedade de metais. HOFFMAN [32] por exemplo, cresceu por evaporação térmica em substrato de vidro um filme fino de Au ($80\text{\AA}$) sobre filme fino de Cr ($5\text{\AA}$), obtendo transparência visível da ordem de 70% e resistência quadrada= $100\Omega/\square$.

Um outro método de obtenção simultânea de alta condutividade elétrica e transparência visível está na introdução controlada de impurezas não estequiométricas e/ou dopantes apropriados em materiais óxidos. Estas condições são convenientemente obtidas em óxidos de cádmio, estanho, índio, zinco e suas várias ligas em forma de filme fino, preparadas por numerosas técnicas de deposição, como discutido abaixo.

O primeiro trabalho registrado sobre um filme fino que era ao mesmo tempo transparente a luz visível e eletricamente condutor foi apresentado por BADECKER em 1907 [3], o qual preparou um filme fino de óxido de cádmio a partir da oxidação térmica de um filme de cádmio depositado por "sputtering". O trabalho teve caráter puramente acadêmico até os anos quarenta, quando a primeira aplicação da descoberta surgiu pela necessidade da indústria aeronáutica de utilizar janelas com um filme condutor transparente que funcionasse como degelo/desembaçador para serem adaptados nas aeronaves.

Devido ao fato de que esses condutores transparentes, dependendo das condições de deposição, além de se mostrarem com alta transparência visível, apresentam uma alta refletividade no infravermelho, GILMAN e PRESTON (1952) [12], GILMAN (1955) [13], HOLLAND e SIDALL (1958) [7], sugeriram a possibilidade do uso desse

mecanismo seletivo como espelho refletor de calor. Consta entre as primeiras aplicações o uso desse tipo de filme em lâmpadas de sódio de baixa pressão, onde a perda de calor era minimizada pela baixa emissividade do calor pelo filme. Estas lâmpadas foram comercializadas nos anos setenta pela Philips Company - GROTH e KAUER (1965) [15]. Ao mesmo tempo, iniciam-se pesquisas na área de economia e eficiência de energia, e durante os anos setenta essa atividade foi intensificada devido a crise do petróleo. Aplicações tais como espelhos de calor em vidros de cobertura das placas de coletores solares - GOODMAN e MENKE (1975) [14] e a janela com camada de baixa emissão - WARTENBURG e ACKERMAN (1968) [16] tornam-se de grande interesse.

Devido ao crescente interesse acadêmico e tecnológico, estes materiais vem sendo preparados através de diversos tipos de técnicas de deposição e pela combinação de diferentes estruturas, a saber: óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) [34], óxido de estanho dopado com flúor (FTO) [5] e óxido de índio dopado com estanho (ITO) [34, 35, 36, 37] além de outros, alguns já em escala de produção industrial.

Os principais processos que tem sido usados para depositar esses condutores transparentes são: "spray" pirólise; evaporação térmica; "sputtering"; "eletron-beam" e CVD (deposição química a partir do vapor) [1, 2, 17, 25].

O óxido de índio dopado com estanho (ITO) mostra-se como um dos eletrocondutores mais importantes tanto do ponto de vista das propriedades eletro-ópticas como em termos dos processos tecnológicos de produção. A adição de átomos de estanho em uma matriz de In_2O_3 atua como impureza na rede do óxido de índio. Se íons Sn^{4+} substituem íons In^{3+} em sítios de cátions, estes atuam como doadores. Porém, o mecanismo de dopagem do In_2O_3 tem sido discutido em muitas publicações

[4, 10. 11], não sendo entretanto completamente entendido, parte devido às diferentes técnicas de deposição resultando em filmes com diferentes propriedades e principalmente devido à complexidade física e química envolvida no processo.

Como características gerais do material, podemos citar a alta transparência visível (média de 87%), a alta refletividade na região do infravermelho (cerca de 80% em $2,5\mu\text{m}$) e a baixa resistividade elétrica (cerca de $1,0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$). A reflexão (ao redor de 10%) é a principal fonte de perda no visível e o índice de refração no visível exibe valores entre 1,8 e 2,1 [1, 2].

Uma grande quantidade de aplicações eletrônicas, opto-eletrônicas e mecânicas baseadas em condutores transparentes emergiu, tais como: camadas anti-estáticas para embalagens, eletrodos transparentes (para estudos eletroquímicos, vídeos, janelas eletrocromáticas) cobertura resistiva aquecedora em vidros funcionando como degelo/desembaçador (aeronaves e balcões frigoríficos, etc), cobertura antirefletora em células solares; heterojunções semicondutor/isolante/semicondutor (SIS); coberturas protetoras e resistentes ao desgaste para recipientes de vidro; sensores de gás; espelhos de calor (p.e. para coletores solares e janelas de edifícios).

Este último baseia-se no fato de que a radiação solar que penetra na atmosfera terrestre com incidência normal (AM1), cobre uma faixa entre $0.3 < \lambda < 3\mu\text{m}$ do espectro eletromagnético.

A Figura I(a) mostra o espectro solar (AM1), a sensibilidade relativa do olho humano padrão e a radiação de um corpo negro em três temperaturas distintas. Este último espectro não se sobrepõe aos dois primeiros sugerindo a possibilidade de desenvolvimento de materiais com alta transmitância na região do espectro solar e alta refletância na região infravermelha.

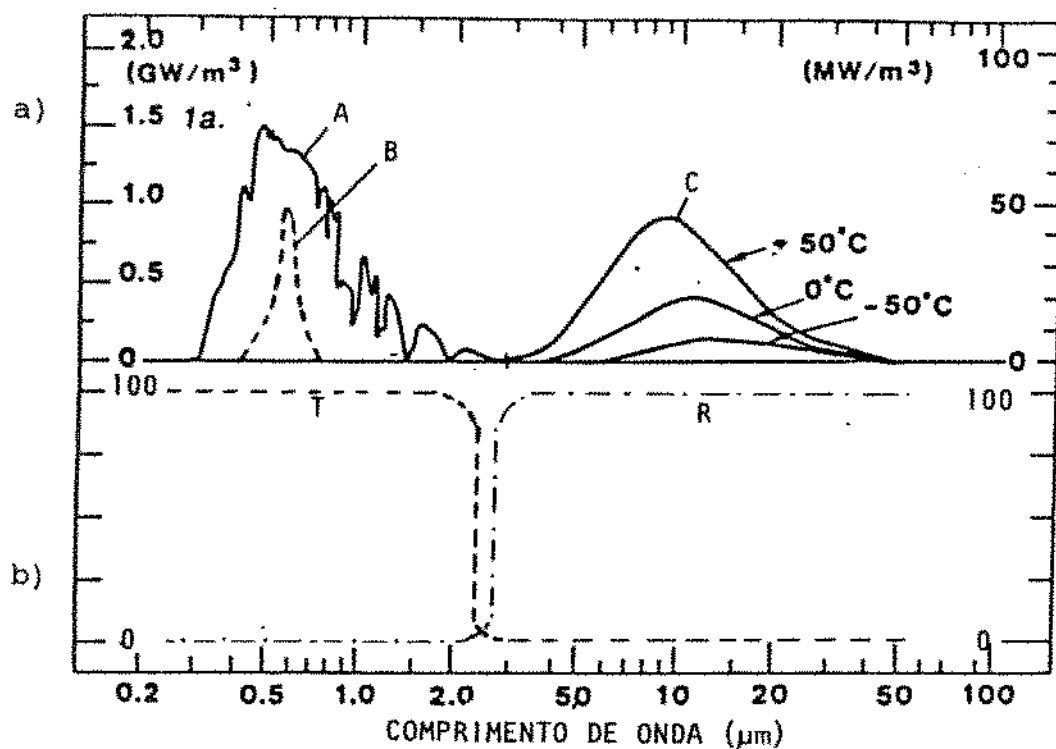


Figura I(a):A-Espectro solar, B-sensibilidade relativa do olho humano padrão, C-radiação de um corpo negro. (b):curva ideal da transmitância e refletância para um espelho de calor.

Estes materiais, ditos espelhos de calor, permitiriam a passagem de radiação visível bem como a parte "quente" do espectro solar e impediriam a saída do calor gerado internamente, sendo portanto potencialmente úteis na otimização de gastos energéticos em climas frios. A Figura I(b) mostra a transmitância e refletância espectral ideal para um espelho de calor.

Este trabalho direcionou-se então na produção de filmes eletrocondutores transparentes de ITO com alta transmitância visível, alta refletância no infravermelho, aliadas a uma baixa resistividade elétrica, que são as propriedades que em geral são exigidas nas suas

múltiplas aplicações.

A importância do trabalho, além das contribuições ao desenvolvimento e compreensão das propriedades eletro-ópticas e estruturais dos filmes de ITO, está no fato de que apesar do grande número de aplicações destes filmes, ao que é do nosso conhecimento, eles não são produzidos industrialmente no Brasil.

II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

II.1 - A técnica de deposição de filmes por "sputtering" RF reativo.

A técnica de deposição de filmes por "sputtering" é bastante conhecida [17, 25]. A Figura II.1 mostra esquematicamente uma câmara de "sputtering" DC, com um conjunto de dois eletrodos circulares paralelos, chamados de *sistema diodo*. O eletrodo superior é o catodo ou alvo e o eletrodo inferior é o anodo ou porta-substrato.

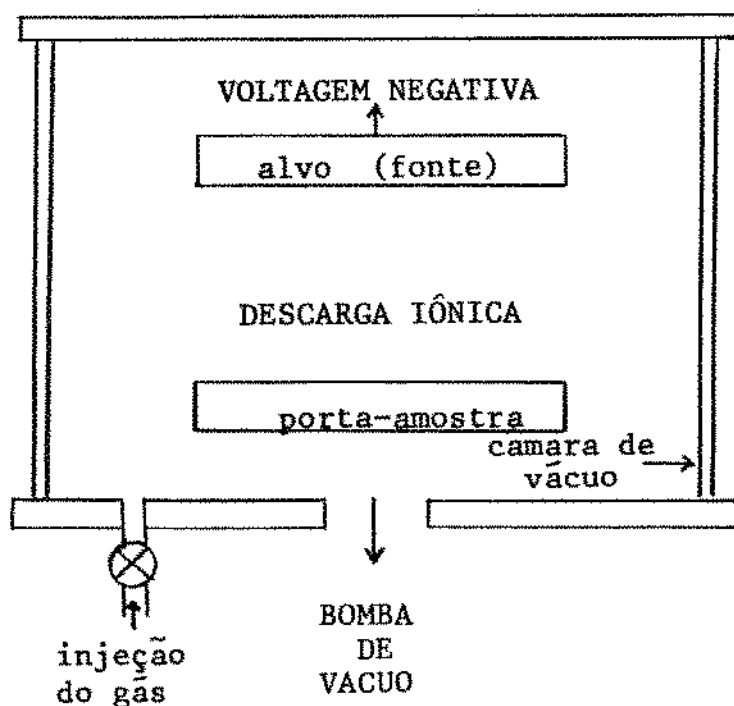


Figura II.1- Esquema de uma câmara de deposição por "sputtering" DC.

O alvo é polarizado negativamente através de uma fonte de alta tensão de corrente contínua (2-5kV) e o porta-substrato, juntamente com a câmara metálica, é ligado ao potencial terra. Argônio é continuamente introduzido na câmara, e, através de um balanço adequado entre a introdução do gás e o bombeamento da câmara, uma pressão de equilíbrio de argônio, entre 30 e 70 mTorr, é mantida. A alta tensão entre os eletrodos ioniza o argônio, de tal forma que estes íons (positivos), são acelerados em direção ao alvo colidindo com os átomos deste. Assim, um fluxo contínuo de átomos é ejetado do alvo vindo a se depositar no eletrodo oposto formando um filme. A Figura II.2 ilustra o processo de interação íon-superfície do alvo.

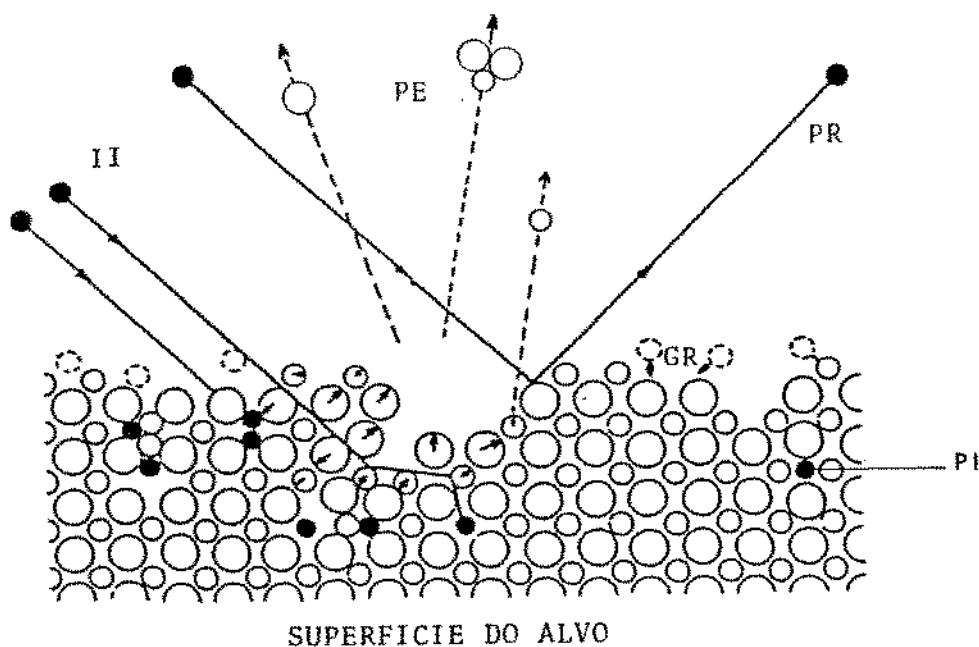


Figura II.2-Processo de interação íon-superfície do alvo:II-íons incidentes, PE-partículas ejetadas, PR-partículas refletidas (ionizadas ou neutras), GR-gás residual, PI-partícula implantada

No caso da deposição de filmes por "sputtering" RF, ou descarga assistida por Rádio-frequência, os eletrodos são ligados a um gerador de frequência variável. A alta frequência é aplicada entre os eletrodos. Para que haja melhor eficiência na deposição do filme, é preciso que o alvo seja predominantemente negativo, isto é, tenha em cada ciclo, um valor médio negativo. Para isso, emprega-se um sistema de capacitores de bloqueio onde como resultado, o potencial do alvo, que oscila com a frequência do gerador terá um valor médio fortemente negativo.

Com isso, no processo de deposição por sputtering RF, além de se obter taxas de deposições mais elevadas, é possível a deposição de materiais isolantes pois o bombardeamento alternado de íons e elétrons transfere para o alvo durante um ciclo da RF uma carga total nula.

Normalmente, os sistemas de sputtering RF podem operar no intervalo entre 5 e 40 MHz, que está dentro da faixa alocada para frequências de uso industrial, de modo a não interferir nas telecomunicações. Uma frequência muito usada, e que é a que usamos em nosso sistema é 13,56 MHz.

A técnica chamada sputtering reativo possibilita a formação de filmes de materiais compostos. Um dos materiais do filme é o material do alvo enquanto o outro é proveniente de um gás ou vapor presente na atmosfera da câmara durante o processo. A deposição por "sputtering" RF reativo é bastante reprodutiva e operacional.

II.2 - Preparação do alvo.

A maior parte dos trabalhos publicados sobre ITO, indicam que os melhores resultados foram obtidos com concentrações no alvo entre 5 e 20% em massa de estanho.

Kostlin e colaboradores [38] mostraram que melhores resultados são obtidos com concentrações entre 5 e 10% de estanho. P. Nath e colaboradores [21] mostraram resultados que indicaram uma concentração ótima entre 15 e 18% de estanho na liga, obtendo filmes de baixa resistência de folha aliada a uma alta figura de mérito ($T/R_{\square}$). J. L. Yao e colaboradores [29] em trabalho recente utilizaram um método de evaporação reativa sequencial com acurado controle da composição Sn/In e obtiveram os melhores resultados com concentração de 10% em massa de estanho. T. Nagamoto e colaboradores [31], utilizando evaporação térmica reativa a partir de duas fontes distintas contendo índio e estanho, mostraram uma otimização para a concentração de estanho entre 10 e 15%, em função das propriedades elétricas.

Em vista desses resultados, optamos por fabricar um alvo composto de uma liga metálica de 90% de índio e 10% de estanho (em massa).

Utilizou-se índio e estanho granulado 99,99% (Aldrich). O In foi

préviamente limpo através de "etching" em solução diluída de HCl/HNO_3 (3:1), seguido de lavagem em água tri-destilada e secagem em estufa à 60°C . O Sn foi préviamente limpo através de "etching" em solução diluída de HF/HCl 1:1, também submetido a lavagem em água tri-destilada e secagem em estufa à 60°C . Em seguida os dois materiais foram misturados por agitação mecânica na proporção de 90%In/10%Sn em massa, colocados em uma pastilhadora e compactado sob uma pressão de 10 toneladas (isto para facilitar a fusão). Após compactado, o disco foi colocado em um cadinho de grafite e levado ao forno a uma temperatura de 235°C por uma hora em atmosfera de nitrogênio para homogeneização e fusão da liga.

Após resfriamento, a peça apresentou um formato de disco abaulado na face superior; foi novamente prensada na forma de um disco de 2" de diâmetro por 1/8" de espessura, adaptável ao sistema de deposição utilizado neste estudo (BAE-250 Balzers). A Figura II.3 mostra as fases de preparação do alvo.

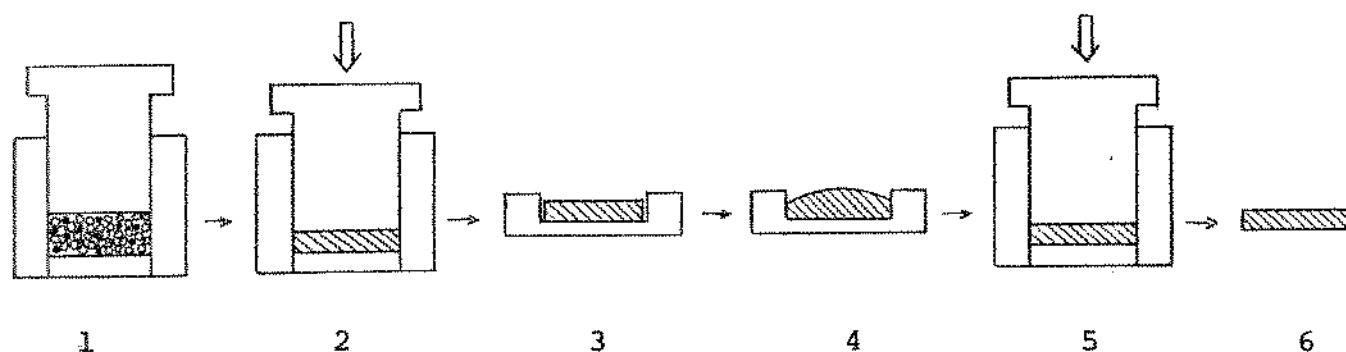


Figura II.3 - Etapas de preparação do alvo. (1) grânulos de In e Sn após limpeza e mistura é colocado na pastilhadora; (2) submetido à prensagem para compactação; (3) o disco compactado é colocado em cadinho de grafite; (4) levado ao forno para tratamento térmico; (5) Conformação; (6) Alvo de $2 \times 1/8$ ".

II.3 - O substrato utilizado.

O substrato mais comum usado na deposição de elétron-condutores transparentes é o vidro, devido à sua superfície lisa e principalmente à sua transparência tanto na região visível como no infravermelho próximo.

Entretanto, vidros comuns contêm íons que podem difundir para o óxido condutor transparente, atuando como dopantes não intencionais na rede do material depositado [2, 39]. Em particular, os íons alcalinos Li^+ e Na^+ possuem um pequeno raio iônico e podem se estabelecer facilmente em sítios intersticiais de SnO_2 , In_2O_3 e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ entre outros. Já outros íons alcalinos, comuns em vidros (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) possuem raio iônico que são relativamente grandes para posições intersticiais, mas podem se incorporar substitucionalmente em sítios espalhadores, influenciando negativamente nas propriedades de transporte do material.

Baseado no raio iônico de vários constituintes dos vidros, os seguintes íons móveis poderiam se difundir entre a rede dos filmes eletrocondutores transparentes em posições substitucionais: Li, Na, Mg, Ti, Cr, Fe, Cu e Zn [2, 39].

A presença de impurezas no filme, oriundas do substrato, é fortemente dependente da temperatura do substrato durante a deposição do filme. Assim, altas temperaturas em processos de deposição levam a uma maior difusão de impurezas no filme. Esta é a maior preocupação no nosso caso, visto que os nossos filmes de ITO foram depositados à temperaturas de até 400°C.

Várias patentes descrevem melhoramentos nas propriedades de filmes quando são depositados sobre SiO_2 puro em comparação a vidros comuns. Vidros lixiviados com um ácido mineral, ou mesmo limpos em

banhos sequenciais de solventes orgânicos antes da deposição, apresentam filmes com melhores propriedades. Uma outra técnica encontrada em literatura seria a depauperação de íons por aplicação de um campo elétrico sobre a superfície a elevada temperatura com posterior resfriamento do vidro com o campo ainda aplicado. Análise usando espectroscopia de espalhamento de íons em relação a profundidade de penetração mostrou que os íons alcalinos metálicos eram depauperados até uma profundidade de cerca de 1000Å [2,40].

No nosso caso, como substrato para os nossos filmes, optamos pelo borossilicato de bário (CORNING GLASS-7059) na forma de placas de 50x50mm, principalmente pelo seu baixo teor de íons alcalinos. De acordo com dados fornecidos pelo fabricante, o material apresenta um índice de refração entre 1,53 e 1,54 entre 656,3 e 435,8nm. Na Figura II.4 apresentamos o espectro de transmitância do vidro Corning 7059 fornecido pelo fabricante.

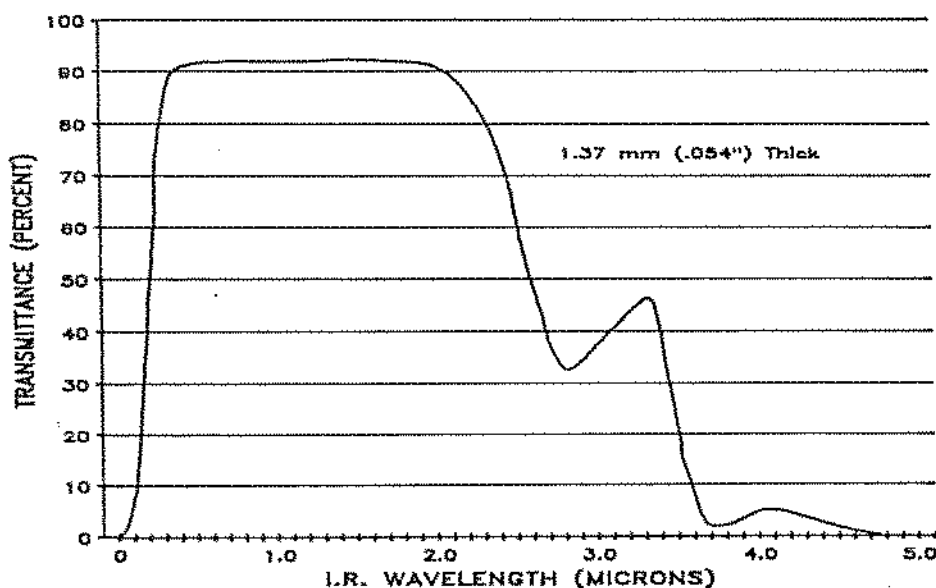


Figura II.4 - Transmitância para o vidro Corning 7059.

II.4 - Condições gerais de deposição.

Os filmes de ITO foram preparados por "Sputtering" RF reativo a partir de liga metálica índio-estanho utilizando-se o sistema BAE 250 Balzers, que é um equipamento de pequeno porte e bastante versátil, com uma câmara de deposição de 250mm de diâmetro por 400mm de altura e posição do alvo excêntrico.

O sistema comporta alvos de 2 polegadas de diâmetro com espessuras adaptáveis até 1/4 de polegada. O porta-substrato é fixado a um aquecedor elétrico com possibilidade de variação na temperatura da amostra de ambiente a 400°C. No centro e na altura do porta-substrato encontra-se o monitor de cristal de quartzo para controle da taxa de crescimento e da espessura dos filmes durante a deposição.

O sistema também possui uma unidade de controle automático de pressão de trabalho (RVG40 Balzers) que injeta controladamente o gás

de sputtering na câmara (no nosso caso o argônio). O fluxo de oxigênio é medido eletronicamente através de um controlador de fluxo de massa (modelo 825 Edwards). A pressão de trabalho resulta da introdução controlada destes dois gases na câmara de deposição.

A Figura II.5 mostra um desenho esquemático da câmara de deposição.

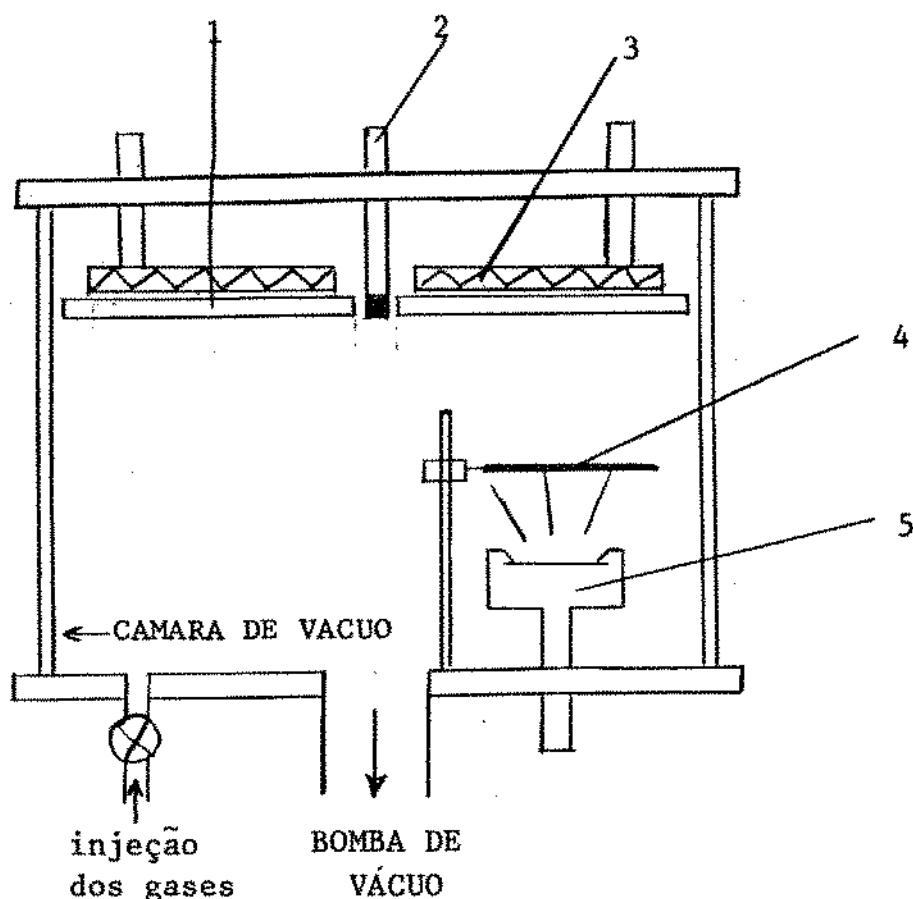


Figura II.5- Esquema da câmara de deposição: (1)Porta-substrato; (2)Monitor de espessura; (3)Resistência elétrica; (4)Shutter; (5)Alvo.

Com excessão dos parâmetros que foram as variáveis deste trabalho, a Tabela II.1 mostra resumidamente os dados relativos às condições gerais de deposição utilizadas.

Tabela II.1

Condições de deposição

Material do alvo.....	Liga metálica 90% In+10% Sn
Diâmetro do alvo.....	2"
Distância alvo/substrato.....	210mm
Atmosfera de deposição.....	Argônio+oxigênio
Pressão de trabalho.....	$7,0 \times 10^{-3}$ mbar
Potência de plasma.....	50Watts
Frequência RF.....	13,56Mhz
Taxa de deposição.....	75Å/min
Substrato utilizado.....	vidro Corning 7059

A potência do plasma também tem influência nos resultados, mas optamos por utilizar uma baixa potência (50W) e não trabalhar com esta variável pelo fato do alvo ser uma liga metálica de baixo ponto de fusão ($\sim 155^{\circ}\text{C}$) e a alta potência acarretaria maior aquecimento e possibilidade de fusão do mesmo.

O procedimento de deposição consistiu basicamente em um período inicial de aquecimento e estabilização da temperatura do substrato (cerca de 2hs), a realização do "sputtering" e finalmente um período (também de cerca de 2hs) para resfriamento da amostra sob ambiente de vácuo.

II.5 - As medidas de espessura.

A espessura dos filmes foi controlada de três maneiras: durante o crescimento do filme através do monitor de cristal de quartzo QSG-301 (Balzers); e após a deposição através do equipamento ALPHA-STEP 200 (Tencor) utilizando-se de uma "cobaia" ou do método do ataque químico.

A medida utilizando-se o QSG-301 baseia-se na variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo com relação à massa depositada sobre ele. Esta relação é descrita pela equação de Sauerbrey: $\Delta F = -k \Delta m$ [25]. Assim a unidade QSG-301 converte a variação de frequência em massa depositada. Antes da medida, o operador coloca o valor estimado da densidade do filme. Com estes dados, o sistema calcula a espessura depositada.

O ALPHA-STEP 200 baseia-se numa leitura mecânica da espessura. As oscilações verticais de uma micro agulha (diâmetro da ponta opcional de 0 a 12,5 μm) são amplificadas e tratadas eletronicamente; assim é possível medir espessuras entre 200Å e 160 μm . A Figura II.6 mostra esquematicamente o funcionamento do equipamento.

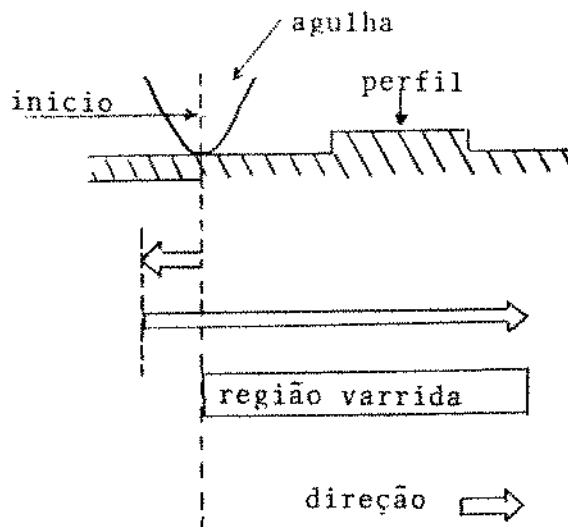


Figura II.6 - esquema de medida do ALPHA-STEP 200.

Para as medidas pós-deposição utilizamos uma "cobaia", ou seja, uma lâmina de vidro com uma máscara (para definição do degrau) colocada próxima da amostra. A Figura II.7 mostra um perfil típico de uma amostra.

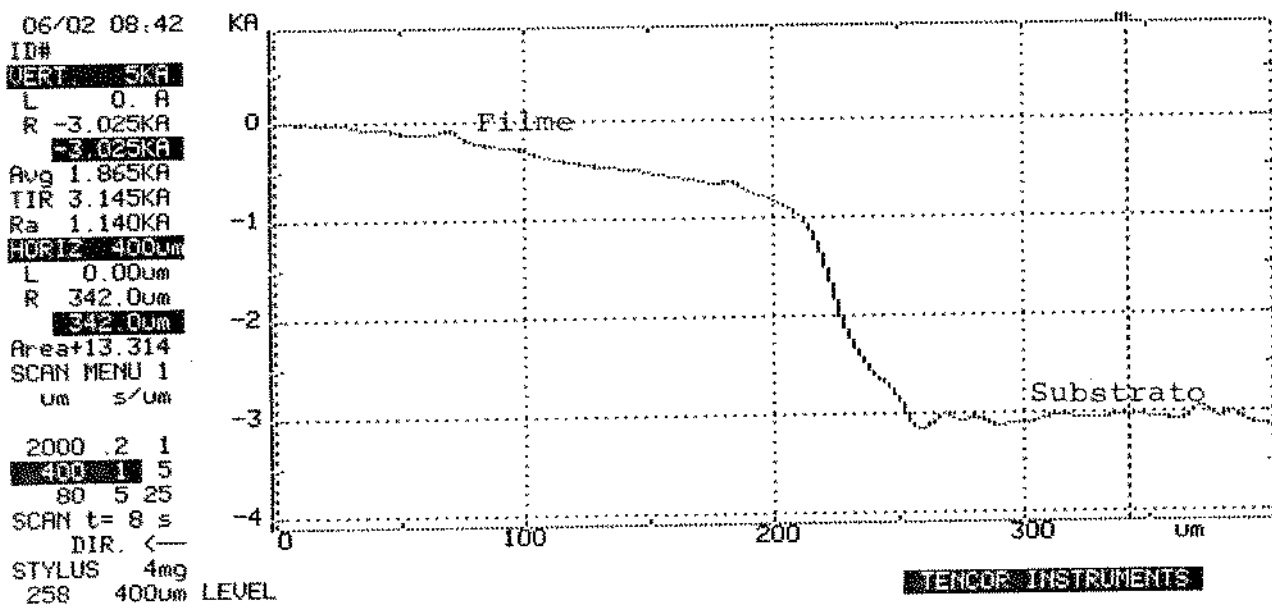


Figura II.7 - Perfil de uma medida de espessura de uma amostra.

Desenvolvemos ainda um método alternativo para as medidas de espessura no qual as amostras foram submetidas a um ataque químico com uma pequena área central alongada, pré-definida através de fita adesiva. Este tipo de medida foi importante pelo fato do degrau formado pela máscara durante a deposição, às vezes não possuir uma boa definição.

A Figura II.8 mostra as etapas de preparação das amostras para medida de espessura pós-deposição pelo método do ataque químico:

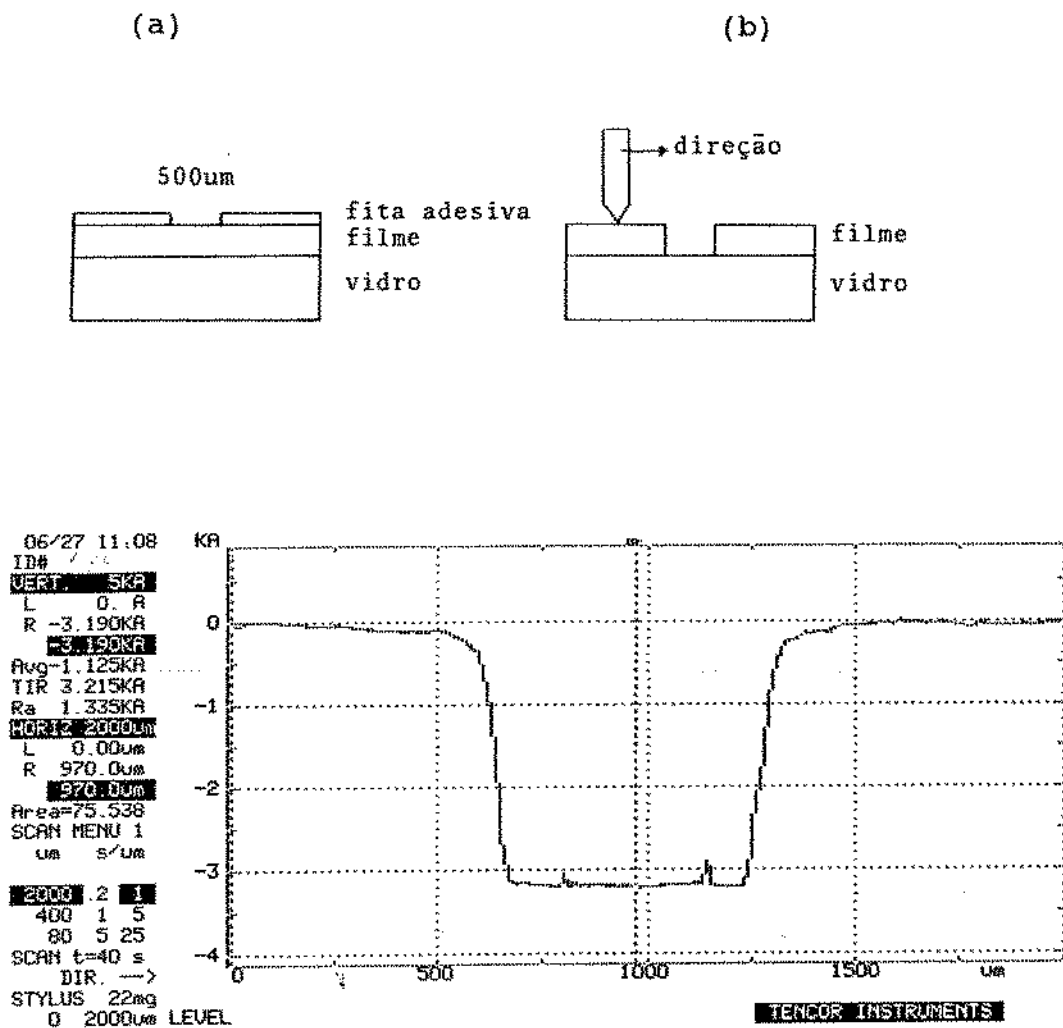


Figura II.8-Esquema utilizado para medidas pelo método do ataque químico: (a)- a amostra preparada para o ataque químico, (b)- procedimento de varredura e (c)- impressão do perfil.

II.6 - As medidas elétricas.

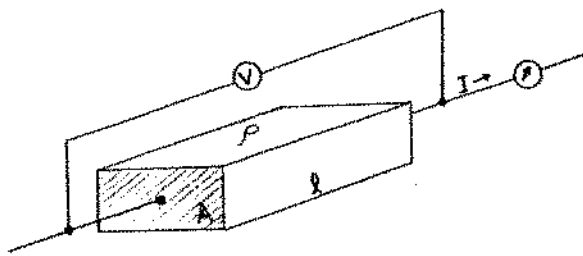
A condutividade (σ) dos filmes elétron-condutores transparentes é usualmente descrita pela sua característica inversa, ou seja, a resistividade ($\sigma=\rho^{-1}$). Os valores da resistividade não são, entretanto, usados na prática para caracterizar filmes finos condutores. O parâmetro significativo e largamente utilizado é a resistência de folha ($R_{\square}$), especificada em ohms por unidade quadrada.

Pela Lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{I}$$

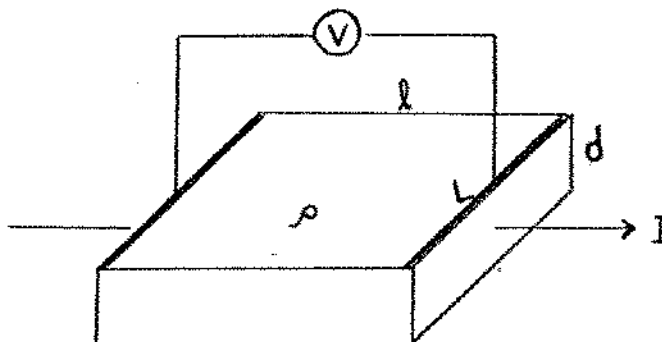
Por outro lado, a relação entre a resistência (R) e a resistividade (ρ) é dada por:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A}$$



Para a medida de $R_{\square}$ em filmes finos, definimos uma barra de contato (L) separadas de uma distância (l), sendo que (d) é a espessura do filme. Neste caso, o valor de (R) será:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{d \cdot L}$$



Portanto, se as barras de contato (L) possuírem a mesma dimensão do seu espaçamento (l) formando um quadrado, teremos: $L = l$ e

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d}$$

Para as medidas de $R_{\square}$, desenvolvemos um dispositivo simples que consiste de dez micro-agulhas (CONTACT PRODUCTS INC), sendo cinco alinhadas em 10mm de cada lado, distantes também 10mm uma fileira da outra. As agulhas são revestidas com ouro para evitar oxidação e facilitar o contato elétrico, e possuem micro-molas internas que possibilitam boa eficiência de contato mesmo para superfícies irregulares. O dispositivo é pressionado na superfície das amostras e a leitura de $R_{\square}$ era feita diretamente em um multímetro (KEYTHLEY modelo 171). A Figura II.9 mostra o esquema do dispositivo.

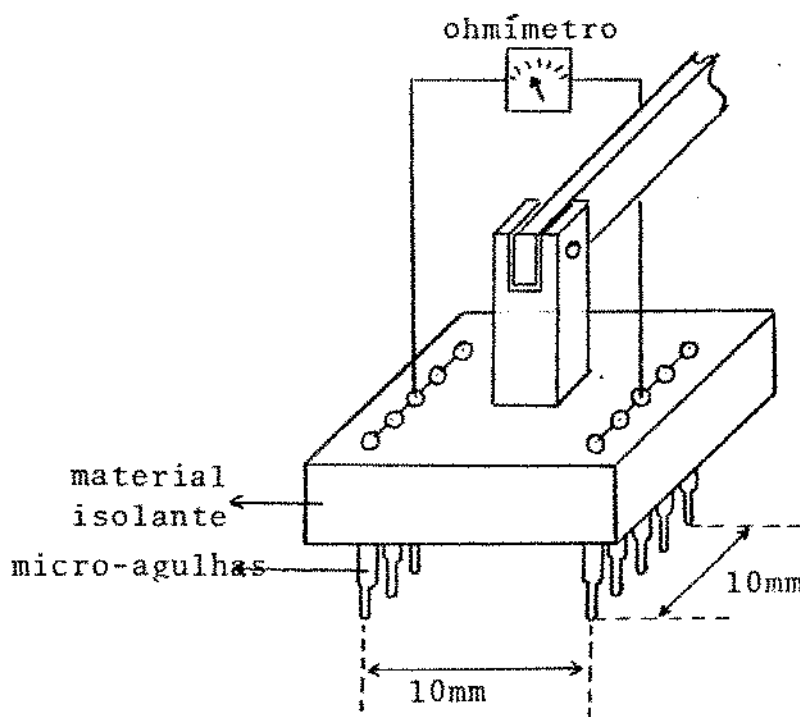


Figura II.9- Esquema do dispositivo usado para as medidas de $R_{\square}$.

Utilizamos o efeito Hall para as medidas de resistividade (ρ), densidade de portadores (N) e mobilidade de Hall (μ_H). O efeito Hall foi descoberto em 1879 por E. H. Hall [41, 42] ao estudar a natureza da força atuante num filme condutor metálico percorrido por uma corrente elétrica e em presença de um campo magnético. O efeito baseia-se no fato de que partículas carregadas em movimento, em presença de um campo magnético são defletidas. A determinação da constante de Hall (R_H) aliada às medidas de condutividade (σ) permite obter informações a respeito do número de portadores (elétrons ou buracos) presentes no material estudado, assim como calcular a mobilidade de Hall dos portadores (μ_H).

Para as medidas da resistividade (ρ), densidade de portadores (N) e mobilidade de Hall (μ_H), inicialmente nos preocupamos com os contatos.

Usualmente, os contatos em semicondutores são feitos com esferas de índio colocadas em pontos determinados da superfície e levadas ao forno (400°C) para que o índio "molhe" a superfície da amostra e propicie o contato ôhmico. Optamos por não usar este método para eliminar-mos possíveis mudanças nas propriedades do filme pela imposição do mesmo a um tratamento térmico.

Optamos então por uma liga 90% de índio + 10% de gálio (em massa) que se mostrou sólida mas suficientemente maleável para que por intermédio de uma máscara com quatro orifícios de diâmetro=1,0mm, equidistantes 10mm um do outro delineando um quadrado, pudéssemos por esfregamento (fricção) fazer os pontos de contato elétrico nas amostras, sem necessidade de tratamento térmico. Através dessa máscara pudemos fazer igualmente os contatos em todas as amostras. Medidas feitas em um traçador de curvas (TEKTRONIX, modelo 576) mostraram que este tipo de contato é ôhmico. A Figura II.10 mostra o esquema da

amostra com seus contatos.

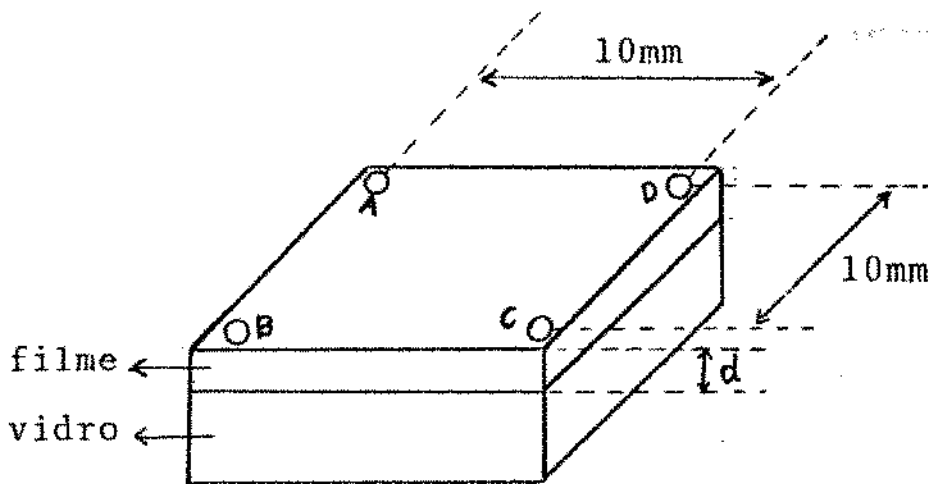


Figura II.10 - Distribuição dos contatos na amostra para o método de Van der Pauw.

L. J. Van der Pauw (1958) [22], desenvolveu um método que permite a medida da resistividade e do efeito Hall em amostras planas sem geometria definida.

Para tanto, exige-se com relação aos contatos que:

- estejam no contorno da amostra;
- sejam pequenos em relação ao tamanho da amostra.

Com relação à amostra, exige-se que:

- tenha espessura homogênea;
- sua superfície não tenha buracos isolados.

Define-se a resistência $R_{AB,CD}$ como o quociente da diferença de

potencial entre os contatos D e C ($V_D - V_C$) pela corrente entre os contatos A e B, conforme a Figura II.10. Analogamente define-se $R_{BC,DA}$ e $R_{AC,DB}$. Sendo (d) a espessura da amostra, a resistividade (ρ) é dada por:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) f \left[\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right]$$

Onde (f) é apenas uma função da razão $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ e satisfaz a relação:

$$f \operatorname{arc} \cosh \left[\frac{1}{2} \exp \left[\frac{\ln 2}{f} \right] \right] = \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}$$

Aplicando um campo magnético (B) perpendicular à superfície da amostra, aparecerá a tensão de Hall, ocasionando assim uma mudança na resistência $R_{AC,BD}$ ($\Delta R_{AC,BD}$) devido ao campo.

A constante de Hall será dada por:

$$R_H = \frac{d \Delta R_{AC,BD}}{B}$$

A mobilidade de Hall pode ser obtida através de:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho}$$

A densidade de portadores através de:

$$N = (\rho \cdot \mu_H \cdot e)^{-1} \quad (\text{onde } e = 1,6 \times 10^{-19} \text{C})$$

A Figura II.11 mostra a montagem utilizada para as medidas, que

consiste de um suporte de amostras, uma unidade seletora, uma fonte de corrente e um voltímetro, além do eletroímã e de sua fonte de alimentação. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Dispositivos Semicondutores do IFGW-UNICAMP.

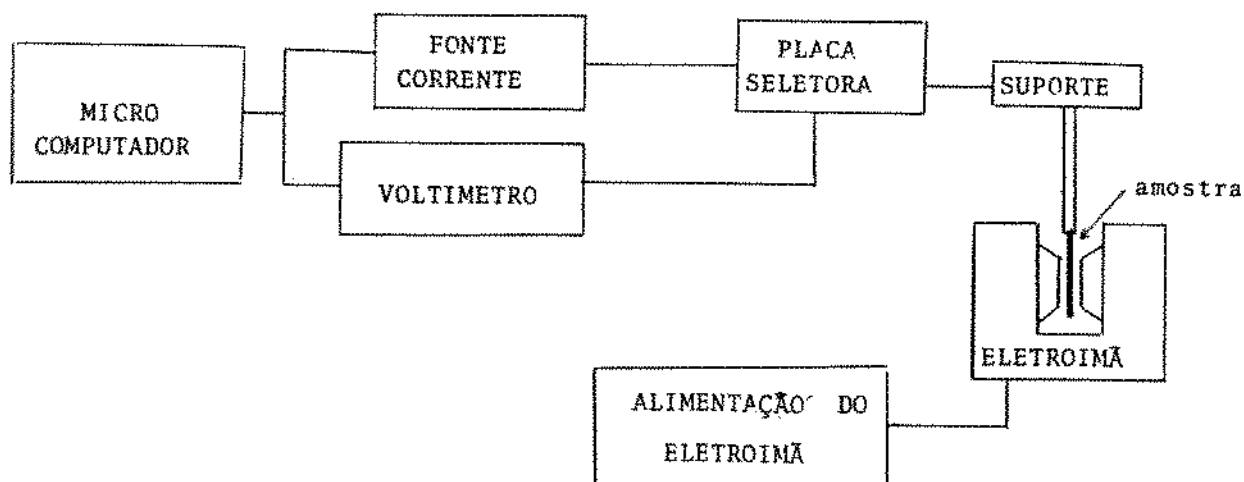


Figura II.11- Esquema do conjunto de equipamentos usados para medidas de efeito Hall.

Na unidade seletora, as ligações internas foram feitas de modo que, apenas mudando a posição das chaves seletoras, intercambiávamos os contatos de aplicação de corrente e leitura de tensão. A corrente é fornecida por uma fonte de corrente (KEYTHLEY, modelo 225), que varia seus valores de corrente entre 1×10^{-9} e 10^{-1} A com precisão de $\pm 0,1\%$. As leituras das tensões foram efetuadas por um nanovoltímetro digital (KEITHLEY, modelo 180) com precisão de $0,1\%$ na região de trabalho. A coleta dos dados foram feitas por intermédio de um programa desenvolvido pelo laboratório já mencionado.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Para a medida da resistividade no método Van der Pauw, faz-se fluir corrente entre os contatos A e B e mede-se a tensão resultante entre os outros

dois contatos (C e D). Para que haja uma diminuição nos erros das medidas causadas por pequenas inomogeneidades da amostra e por efeitos de contato elétrico, foi revertido o sentido da corrente, obtendo assim uma média das resistividades das várias partes da amostra.

Para as medidas da constante de Hall, após o suporte com a amostra ser introduzido no eletroímã (VARIAN, modelo V7700) que possibilita um campo de até 10KG, fluímos uma corrente entre os contatos A e D, medindo a tensão entre os contatos B e C; isto é feito na presença de um campo magnético perpendicular à superfície da camada. Se os dois contatos sobre os quais foi feita a leitura da tensão não estiverem na mesma equipotencial, é detectado uma tensão residual a qual pode mascarar a tensão de Hall. Para eliminar-mos essa influência, as medidas foram realizadas invertendo o sentido do campo magnético.

II.7 - As medidas ópticas.

As medidas de transmitância e refletância ópticas foram realizadas em um espectrofotômetro de duplo feixe (PERKIN ELMER, Lambda9). As amostras foram colocadas em um suporte (com a camada de filme voltada para o feixe incidente), que propiciava a iluminação de uma área de cerca de $0,5\text{cm}^2$ da amostra.

A aquisição de dados foi feita por intermédio de programa apropriado e gravado para posterior tratamento dos dados e construção dos gráficos.

A região do espectro estudada foi entre 300 e 2500nm, que compreende basicamente a região visível (entre 400 e 700nm) e a região do infra-vermelho próximo (a partir de 700 até 2500nm).

A calibração do equipamento para medidas de transmitância foi efetuada com o feixe de referência passando livremente pelas fendas. Para as medidas de refletância foi usada uma esfera integradora com superfície de referência de sulfato de bário.

Alguns espectros foram tratados por meio de um programa (SURF versão 4.01) para a obtenção de gráficos tridimensionais da transmitância ou refletância em função dos parâmetros estudados.

II.8 - As medidas estruturais.

O In_2O_3 possui duas possíveis estruturas cristalográficas: a estrutura cúbica de corpo centrado e uma estrutura hexagonal, esta última obtida em altas pressões e temperaturas. A estrutura cúbica tem parâmetro de rede $a=10,117\text{\AA}$ [18]. Os átomos de índio possuem dois tipos não equivalentes de coordenação na rede. No primeiro caso, o In ocupa o centro da estrutura cúbica e é rodeado por 6 átomos de oxigênio equidistantes (distância In-O = $2,18\text{\AA}$), que ocupam os vértices do cubo, com exceção de dois desses vértices em uma diagonal do cubo. No segundo caso, o In também está coordenado a 6 oxigênios, mas agora os vértices não ocupados pertencem à diagonal de uma face; a distância In-O neste último caso não é constante. A Figura II.12 apresenta a coordenação do In nestes dois casos [4].

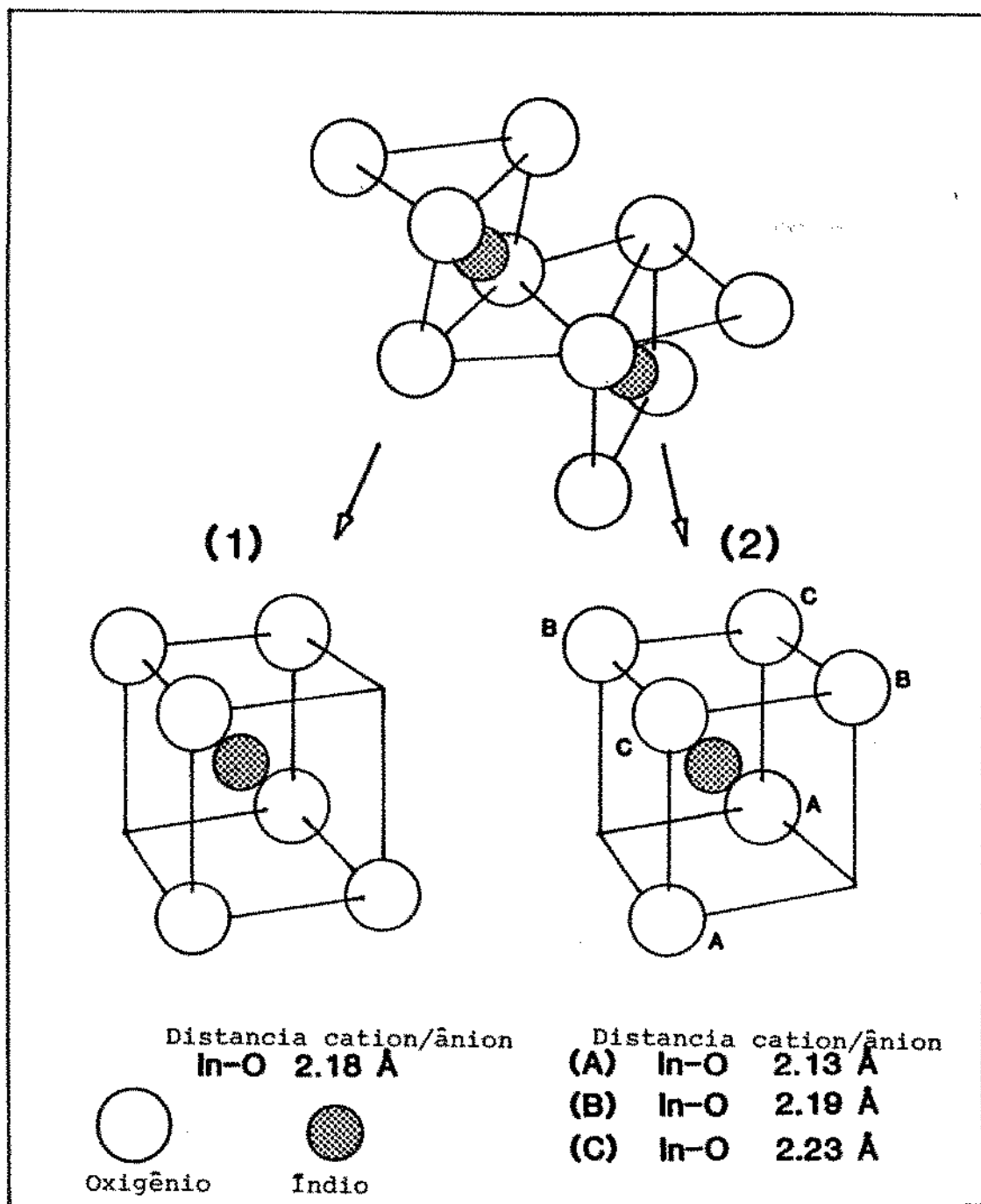


Figura II.12- a coordenação dos átomos de In com estrutura cúbica de corpo centrado.

A incorporação de átomos de Sn na rede do In_2O_3 mantém a identidade estrutural da matriz [18].

O tamanho de grão (D_{hkl}) foi estimado utilizando-se a fórmula de Scherer [43]:

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Onde $\beta_{hkl} = \sqrt{B_{hkl}^2 - b_{padrao}^2}$ é a largura a meia altura dos picos de difração (supostos gaussianos), já descontados dos fatores instrumentais. Utilizou-se como padrão o silício.

A orientação preferencial das amostras foi analisada considerando-se a relação P entre a intensidade de um determinado pico (I_{hkl}) e a intensidade total difratada ($I_T = \sum I_{hkl}$), em cada diagrama.

$$P = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} = \frac{I_{hkl}}{I_T}$$

As distâncias interplanares d_{hkl} foram obtidas a partir da lei de Bragg [43]:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (n=\text{inteiro})$$

e o parâmetro de rede (a) a partir da relação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

A indexação dos picos foi obtida por comparação com a micro-ficha 80B-JCPDS, reproduzida na Tabela II.2.

TABELA II.2

"ITO": In_2O_3 cúbico (80B) $a = 10,118\text{\AA}$ - grupo espacial = $I2_13$

$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	$2\theta^\circ (\text{Cu})$
4,13	14	211	21,5
2,921	100	222	30,6
2,704	2	321	33,1
2,529	30	400	35,5
2,385	8	411	37,7
2,262	2	420	39,8
2,157	6	332	41,9
2,066	2	422	43,8
1,984	10	431	45,7
1,848	4	521	49,3
1,788	35	440	51,0
1,735	4	530 433	52,7
1,686	2	600	54,4
1,641	6	611	56,0
1,600	2	620	57,6
1,561	4	541	59,1
1,525	25	622	60,7
1,492	6	631	62,2
1,460	6	444	63,7

A microestrutura das amostras foi analisada por Difração de Raios-X. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do IF/USP (Instituto de Física da Universidade de São Paulo) e foi utilizado um gerador de raio X modelo IRIS e difratômetro modelo URD-6 (ZEISS-JEMA) e radiação Cu $k\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) filtrada por níquel.

III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

As condições gerais de deposição utilizadas foram descritas na Tabela II.1. No total foram realizadas 5 séries de amostras, onde variamos o fluxo de entrada de oxigênio na câmara de deposição (ϕ_{O_2}), a temperatura do substrato durante o crescimento do filme (T_s) e a espessura do filme (d) controlada pelo tempo de deposição.

- Série A: objetivando um estudo das propriedades dos filmes de ITO em função de ϕ_{O_2} foram crescidas 6 amostras onde mantivemos $T_s=350^\circ\text{C}$ e $d=1100\text{\AA}$ obtido com um tempo de deposição de 15min constantes, e variamos ϕ_{O_2} de 1,26 a 2,05cm³/min. A variação de ϕ_{O_2} limitou-se (dentro das condições experimentais adotadas) a este intervalo, pelo fato de que por um lado, para $\phi_{O_2}=1,26\text{cm}^3/\text{min}$ a amostra mostrou-se escura (marrom) e por outro lado em $\phi_{O_2}=2,05\text{cm}^3/\text{min}$ a amostra apresentou um alto valor de $R_\square$ com uma tendência claramente ascendente.

- Série B: objetivando estudar as propriedades dos filmes em função de T_s foram crescidas 4 amostras onde fixamos o valor de $\phi_{O_2}=1,68\text{cm}^3/\text{min}$ (valor utilizado na amostra A3 da Série A que apresentou as melhores propriedades eletro-ópticas) e tempo de deposição = 20min resultando em $d=1500\text{\AA}$, e variamos T_s de 200 a 350°C. O intervalo de variação de T_s não foi maior pelo fato de que dentro das condições experimentais utilizadas, a amostra crescida à 200°C se

mostrou escura (marrom), e tivemos limitação operacional nesta série para o uso de T_s acima de 350°C .

- Série C: objetivando estudar as propriedades dos filmes em função de sua espessura, foram crescidas 7 amostras onde fixamos o valor do $\phi_{\text{O}_2}=1,7\text{cm}^3/\text{min}$ e $T_s=400^\circ\text{C}$ (este foi, após algumas adaptações, o valor máximo conseguido de T_s na câmara de deposição), e variamos o tempo de deposição de tal forma que obtivemos filmes com d entre 125 e $8000\text{\AA}$.

- Série D: repetindo o objetivo buscado na Série A, foram crescidas 7 amostras onde fixamos $T_s=400^\circ\text{C}$ e $d=3000\text{\AA}$ obtido com tempo de deposição = 40min e variamos ϕ_{O_2} entre 1,2 e $2,2\text{cm}^3/\text{min}$. Com isso procuramos confirmar os resultados obtidos anteriormente com relação a ϕ_{O_2} .

- Série E: nesta série estudamos as propriedades de filmes crescidos a baixos T_s com o objetivo potencial de deposição em substratos para os quais alta temperatura de deposição seja um fator de limitação (p.e., polímeros). Optamos então por fixar $T_s=150^\circ\text{C}$, que é perfeitamente suportável para a grande maioria dos materiais, inclusive polímeros, e trabalhamos com um ϕ_{O_2} entre 1,5 e $2,0\text{cm}^3/\text{min}$. Usamos um tempo de deposição = 40min o que resultou em $d=3000\text{\AA}$. Aqui também, o intervalo de ϕ_2 usado foi limitado pela coloração escura (marrom) apresentada com $\phi_{\text{O}_2}=1,5\text{cm}^3/\text{min}$, e aumento da resistividade elétrica observada em $\phi_{\text{O}_2}=2,0\text{cm}^3/\text{min}$.

III.1 - CARACTERIZACAO ELETRO-OPTICA DO FILME.

III.1.1- Amostras da Série A- A influência do fluxo de oxigênio para filmes com espessura de $1100\text{\AA}$.

Medidas elétricas.

A Tabela III.1 apresenta os dados relativos às medidas de resistência de folha ($R_{\square}$), resistividade (ρ), densidade de portadores (N) e mobilidade de Hall (μ_H), para diferentes ϕ_{O_2} .

TABELA III.1

Amostras da Série A

$d: 1100^{+55}\text{\AA}$

$T_s = 350^{+5}\text{°C}$

Amostra	ϕ_{O_2} (cm^3/min)	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	N (cm^{-3})	μ_H (cm^2/Vs)
A1	1,26	28,7	$3,38 \times 10^{-4}$	$3,84 \times 10^{21}$	4,80
A2	1,54	24,1	$2,91 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{21}$	9,28
A3	1,68	13,3	$1,58 \times 10^{-4}$	$2,79 \times 10^{21}$	14,2
A4	1,78	16,7	$1,96 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{21}$	16,3
A5	1,91	17,2	$2,04 \times 10^{-4}$	$1,59 \times 10^{21}$	19,2
A6	2,05	47,5	$5,5 \times 10^{-4}$	$7,7 \times 10^{20}$	14,6

A Figura III.1 (a) e (b) mostra os resultados de $R_{\square}$ e de ρ , N e μ_H em relação a ϕ_{O_2} , respectivamente.

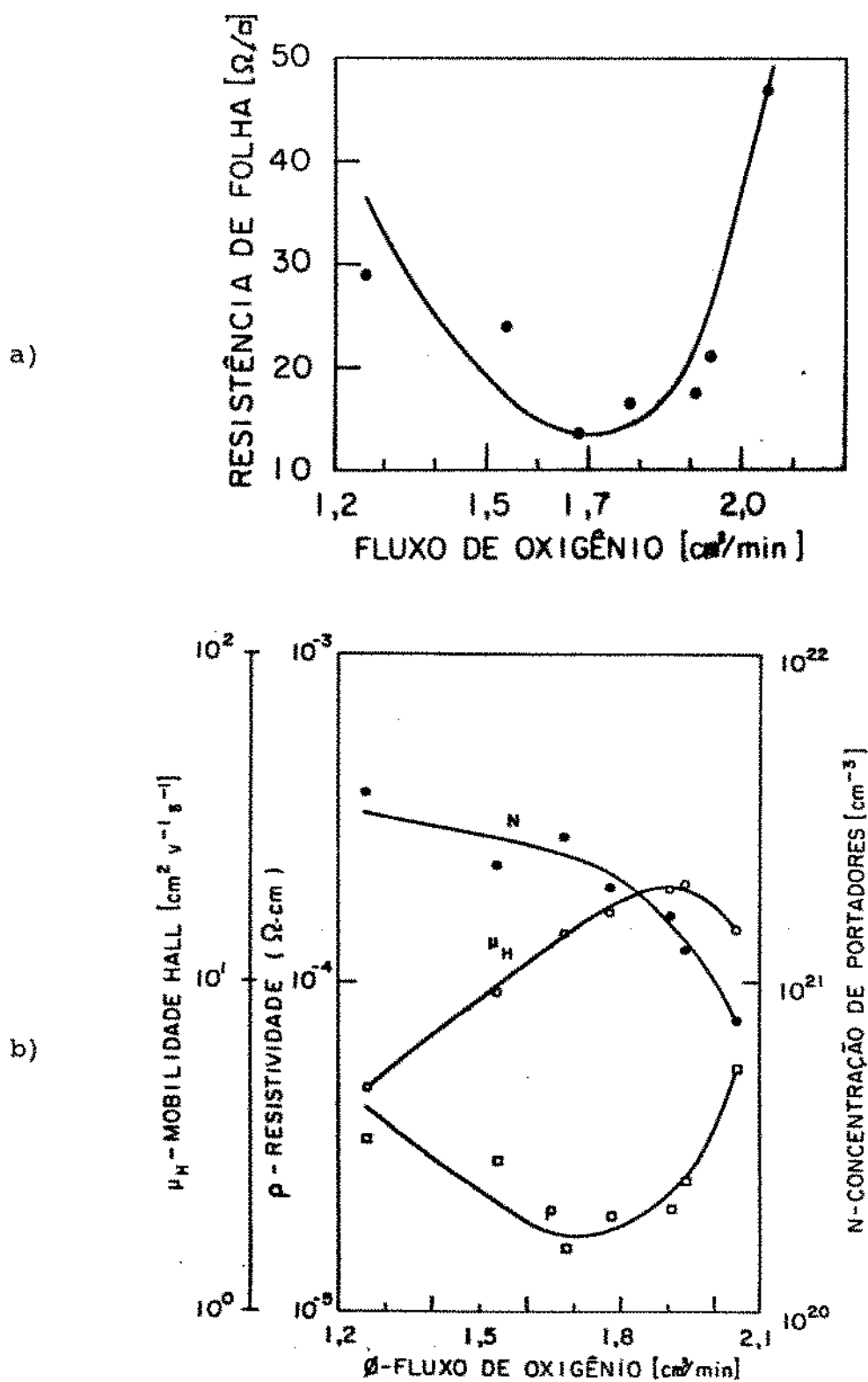


Figura III.1 - (a) $R_{\square}$ para diferentes ϕ_{O_2} ; (b) ρ , N e μ_H para diferentes ϕ_{O_2} .

Pode-se observar que as curvas de $R_{\square}$ e ρ apresentam valores mínimos ($13,3\Omega/\square$ e $1,58 \times 10^{-4}\Omega\text{-cm}$ respectivamente) para $\phi_{O_2}=1,68\text{cm}^3/\text{min}$.

Nota-se que N diminui continuamente (de $3,84 \times 10^{21}$ para $7,7 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$) com o aumento de ϕ_{O_2} . μ_H aumenta inicialmente (com ϕ_{O_2} entre $1,26$ e $1,54\text{cm}^3/\text{min}$), sendo que com ϕ_{O_2} entre $1,68$ e $2,05\text{cm}^3/\text{min}$ mostra uma relativa estabilidade de valores.

Transmitância e refletância espectral.

Os filmes apresentaram coloração desde amarelo pálido quando $\phi_{O_2}=2,05\text{cm}^3/\text{min}$, passando por um estágio intermediário altamente transparente, e com $\phi_{O_2}=1,26\text{cm}^3/\text{min}$ apresentaram uma coloração escura (marrom).

A Figura III.2 (a) e (b) mostram respectivamente a transmitância e refletância espectral das amostras desta série, bem como a transmitância e refletância do substrato.

A transmitância no visível (400-700nm) é alta (~87%) para ϕ_{O_2} intermediários, apresenta perda suave para ϕ_{O_2} maiores, e repentina queda no intervalo entre 1,54 e $1,26\text{cm}^3/\text{min}$. A transmitância no infravermelho próximo (700-2500nm), exceto referente ao $\phi_{O_2}=1,54\text{cm}^3/\text{min}$, apresenta uma queda gradual com a diminuição de ϕ_{O_2} .

A refletância no visível é muito baixa (em média 15%) para qualquer ϕ_{O_2} . A refletância no infravermelho próximo é alta (~55%) para $1,68\text{cm}^3/\text{min}$ e mostra queda para valores maiores e menores de ϕ_{O_2} .

A amostra A3 é a que reuniu melhores propriedades ópticas, levando-se em conta a combinação de uma alta transmitância na região visível (~87%) aliada a uma alta refletância na região do infravermelho próximo (~55%) em $2,5\text{ }\mu\text{m}$.

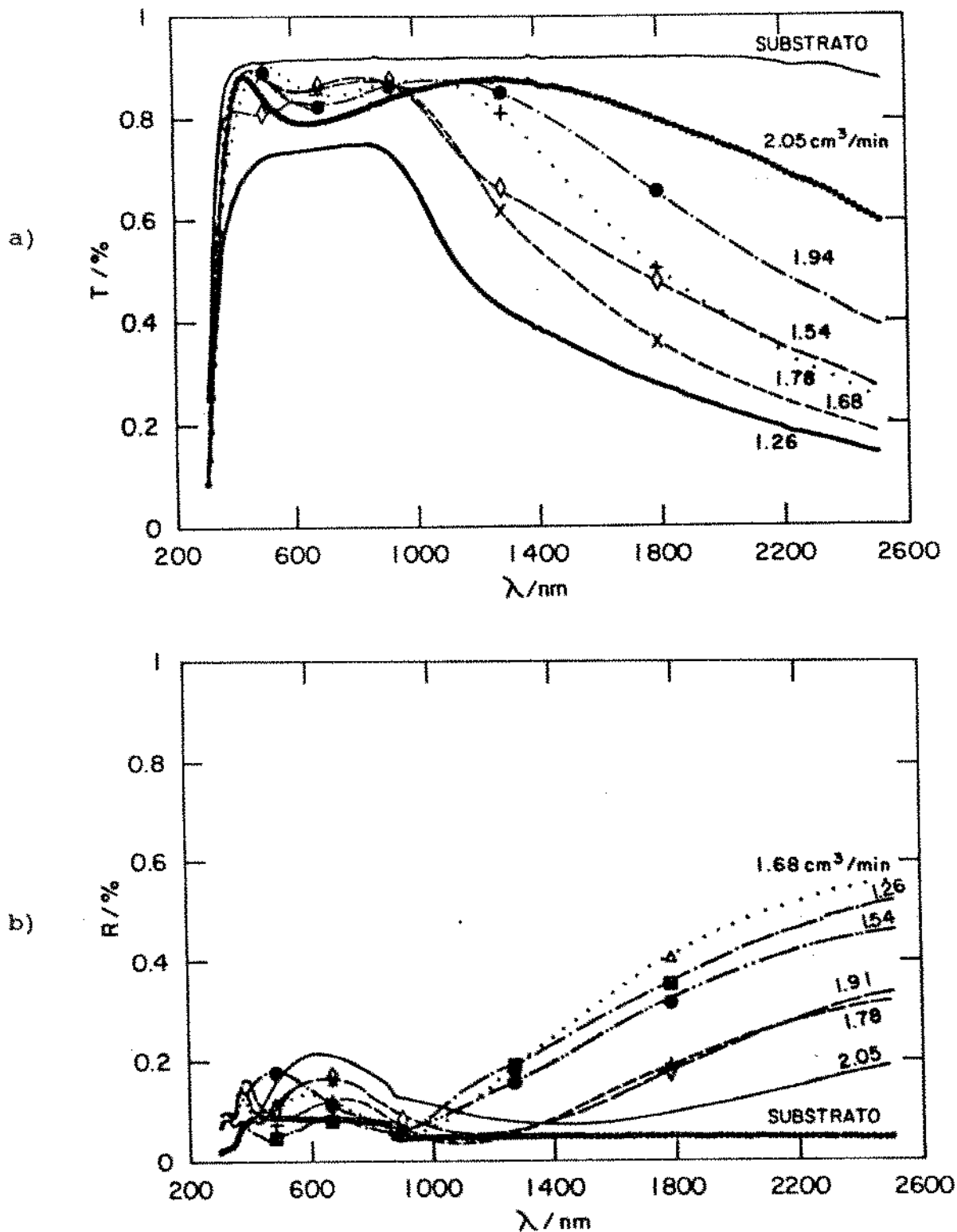


Figura III.2 - (a) Transmitância e (b) refletância para diferentes ϕ_{O_2} das amostras da Série A.

III.1.2 - Amostras da Série B - A influência da temperatura.

Medidas elétricas.

A Tabela III.2 apresenta os resultados obtidos para $R_{\square}$, ρ , N e μ_H com T_s variando entre 200 e 350°C, referente às amostras da Série B.

TABELA III.2

Amostras da Série B.

$$\phi_{O_2} = 1,68 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$d = 1500^{+75}\text{\AA}$$

Amostra	T_s (°C)	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	N (cm^{-3})	μ_H (cm^2/Vs)
B1	200	45,0	$6,95 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{21}$	5,15
B2	250	14,4	$2,23 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{21}$	10,8
B3	300	9,90	$1,59 \times 10^{-4}$	$2,98 \times 10^{21}$	13,2
B4	350	8,30	$1,24 \times 10^{-4}$	$5,05 \times 10^{21}$	9,98

A Figura III.3 (a) e (b) mostra as curvas de R_D e ρ , N e μ_H respectivamente em função de T_s .

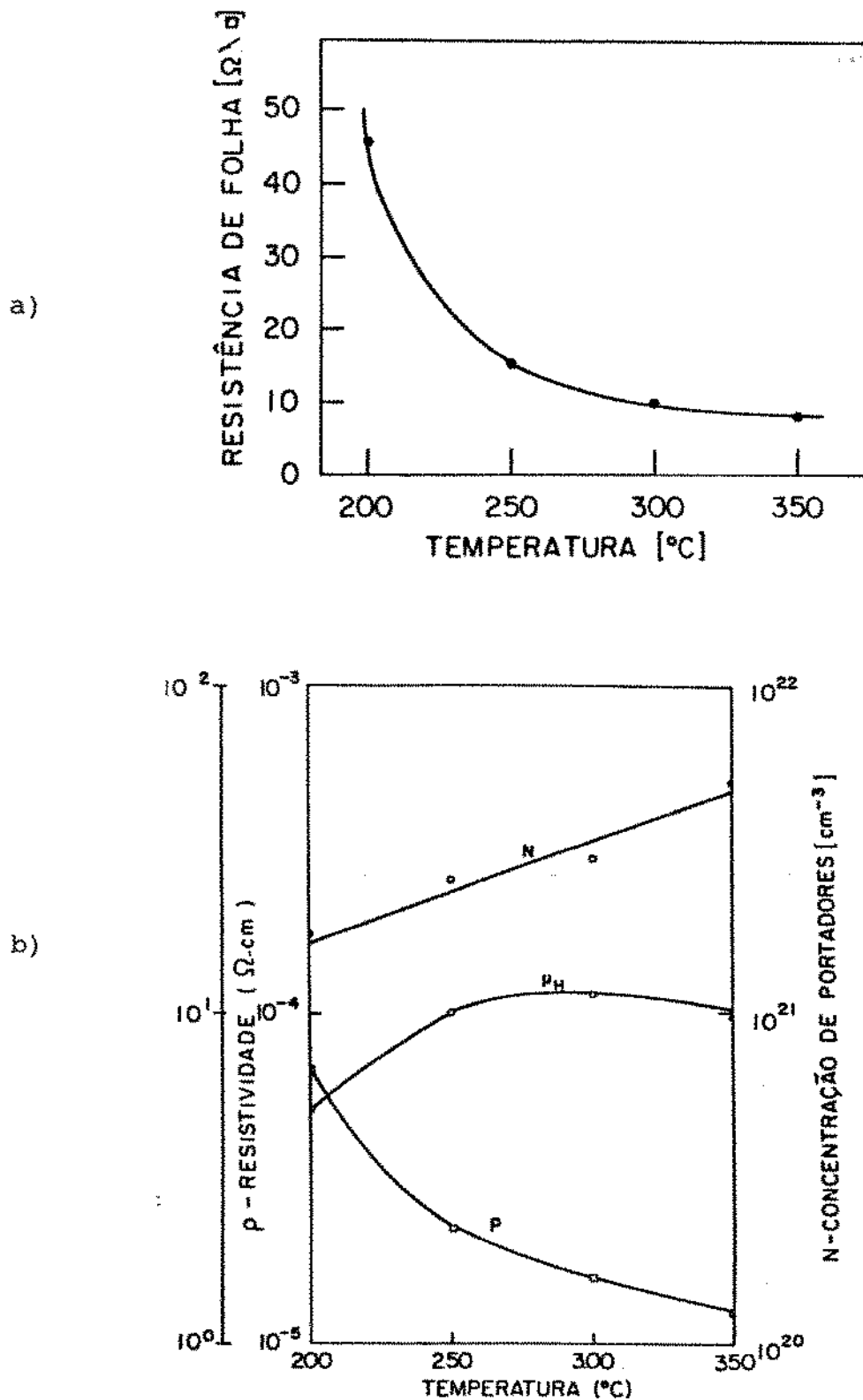


Figura III.3 - (a) R_D e (b) ρ , N e μ_H para diferentes T_s .

Podemos observar um comportamento similar nas curvas de $R_{\square}$ e ρ .

Após uma acentuada queda inicial, a partir de 300°C , $R_{\square}$ e ρ atingem valores relativamente estáveis ($9,9-8,3\Omega/\square$ e $1,59-1,24\Omega\text{-cm}$ respectivamente).

N cresce continuamente com o aumento de T_s . μ_H apresenta um ligeiro aumento de 200 para 250°C e a partir daí uma relativa estabilidade ($10,8-9,98\text{cm}^2/\text{Vs}$) com o aumento de T_s .

Transmitância e refletância espectral.

As amostras apresentaram-se transparentes (com um leve tom de verde bem claro) para $T_s=350^\circ\text{C}$; a transparência diminui continuamente até atingir uma coloração escura (marrom) em $T_s=200^\circ\text{C}$.

A Figura III.4 (a) e (b) mostra a transmitância e a refletância espectral para os diferentes T_s .

A transmitância na região visível mostrou-se alta entre $T_s=350$ e 250°C ($\sim 87\%$), com uma queda acentuada para $T_s=200^\circ\text{C}$ ($\sim 75\%$). A transmitância na região do infra-vermelho próximo apresentou-se em geral baixa. Para $\lambda=2500\text{nm}$, com um $T_s=200^\circ\text{C}$ foi de $\sim 20\%$, com T_s entre 250 e 300°C mostrou em geral um comportamento similar ($\sim 10\%$), e com um $T_s=350^\circ\text{C}$ foi de $\sim 5\%$. Nota-se que houve um corte mais acentuado na transmitância no infravermelho para menores valores de λ neste último.

A refletância na região do visível é muito baixa ($\sim 10\%$). No infra-vermelho próximo, para $\lambda=2500\text{nm}$, com um $T_s=200^\circ\text{C}$ mostrou-se baixa ($\sim 45\%$), mostrou um comportamento similar com T_s entre 250 e 300°C ($\sim 65\%$), e com $T_s=350^\circ\text{C}$ apresenta um valor maior ($\sim 75\%$). Nota-se um corte relativamente mais acentuado para $T_s=350^\circ\text{C}$.

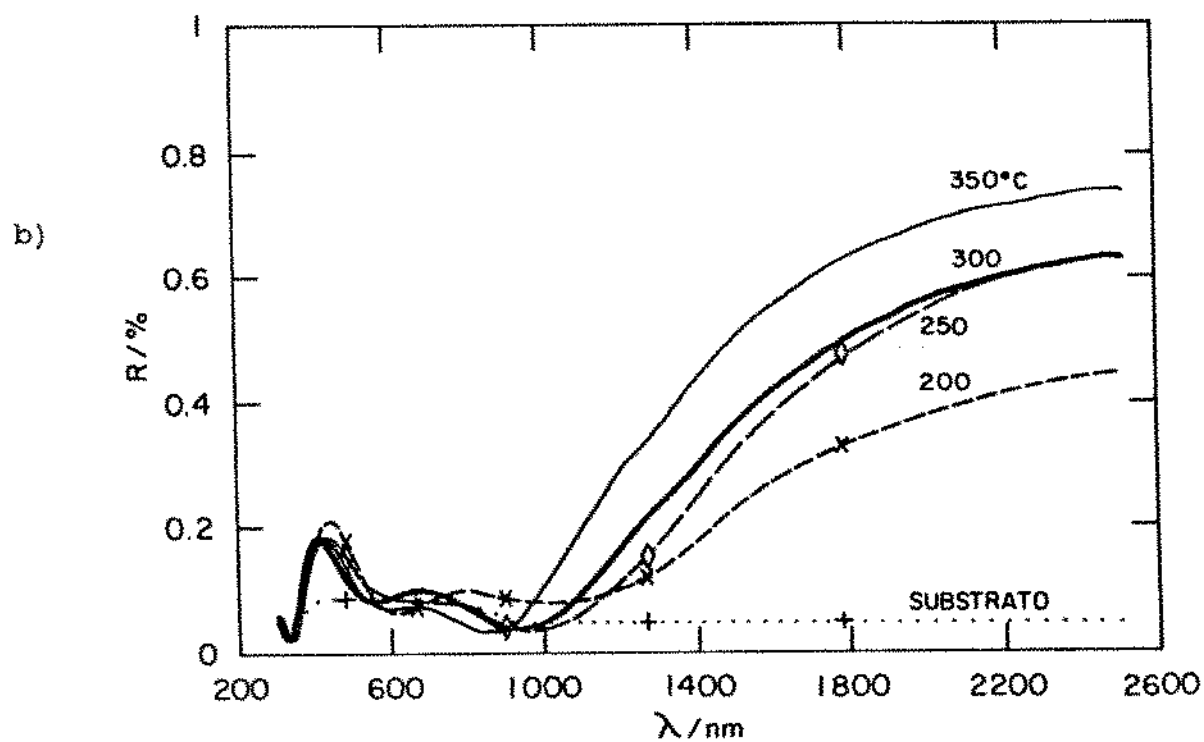
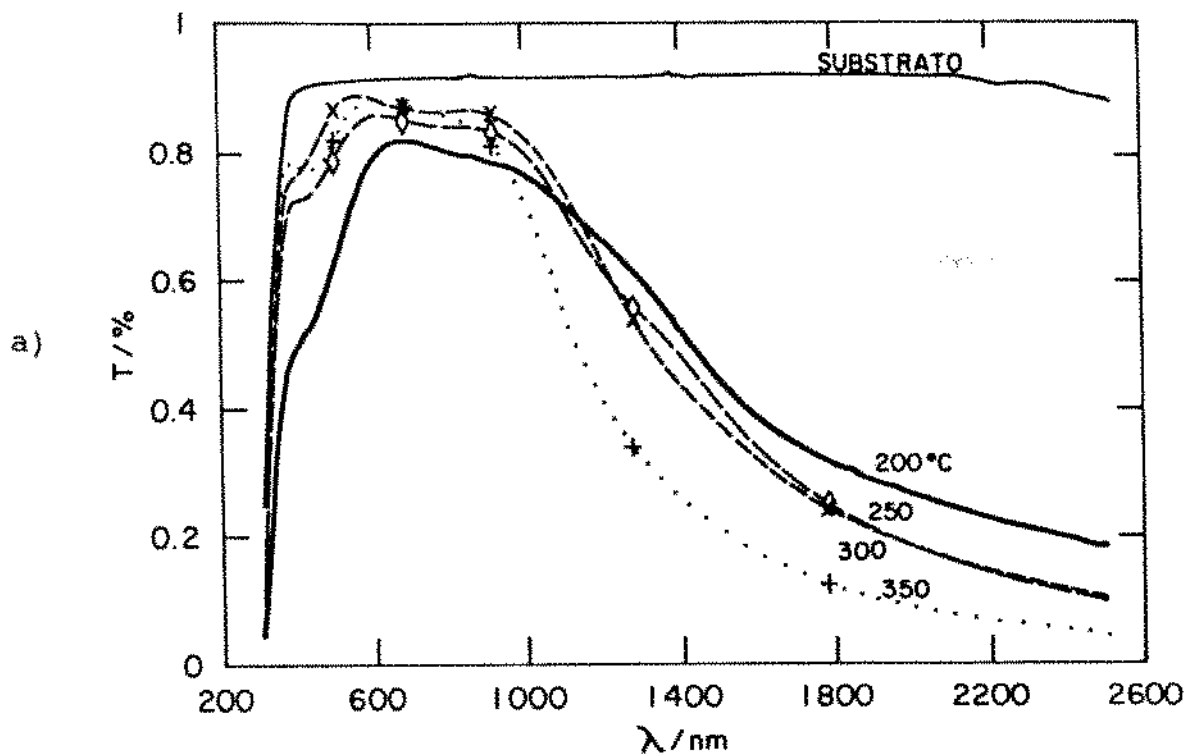


Figura III.4 - (a) Transmitância e (b) Refletância espectral para diferentes T_s .

III.1.3 - Amostras de Série C - A influência da espessura.

Medidas elétricas.

A Tabela III.3 apresenta os resultados obtidos nas medidas de $R_{\square}$, ρ , N e μ_H para as diferentes espessuras (d).

TABELA III.3

Amostras da Série C

$$\phi_{O_2} = 1,7 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$T_s = 400^\circ\text{C}$$

Amostra	d (nm)	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	N (cm^{-3})	μ_H (cm^2/Vs)
C1	12,5	160	$2,4 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{21}$	$9,13 \times 10^0$
C2	25	105	$3,23 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{21}$	$7,46 \times 10^0$
C3	50	40	$1,8 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{21}$	$1,02 \times 10^1$
C4	100	15	$1,4 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{21}$	$1,12 \times 10^1$
C5	200	8	$1,31 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^{21}$	$1,33 \times 10^1$
C6	400	5,5	$1,95 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{21}$	$1,19 \times 10^1$
C7	800	5	$3,31 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{21}$	$1,05 \times 10^1$

A Figura III.5 (a) e (b) mostra as curvas de $R_{\square}$, ρ , N e μ_H em função de diferentes espessuras.

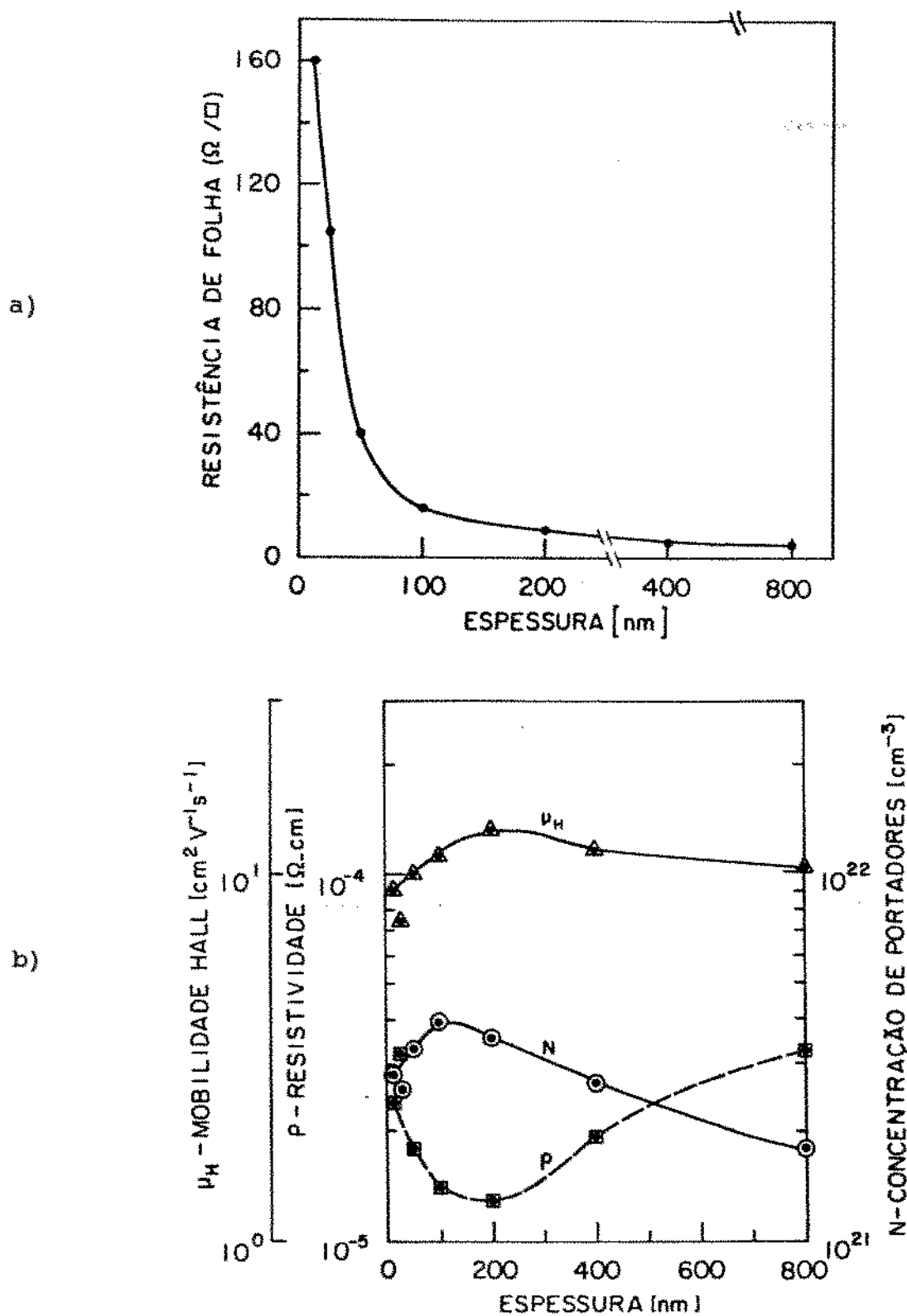


Figura III.5 - (a) $R_{\square}$ e (b) ρ , N e μ_H para diferentes espessuras.

Podemos observar que há uma queda bastante brusca nos valores de $R_{\square}$ (160 para $15\Omega/\square$) até $d=100\text{nm}$. Para d maior que este valor (200 a 800nm), a queda é relativamente suave. Para d maior que 400nm $R_{\square}$ estabiliza em cerca de $5,0\Omega/\square$.

A curva de ρ apresenta menor valor ($1,31 \times 10^{-4}\Omega\text{-cm}$) para $d=200\text{nm}$.

A curva de N , após ligeiro aumento inicial até $d=100\text{nm}$, (neste ponto possui valor máximo = $3,98 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$), volta a cair para maiores valores de d . A curva de μ_{H} apresenta comportamento similar, mas mostrando um valor máximo ($13,3\text{cm}^2/\text{Vs}$) em $d=200\text{nm}$.

Transmitância e refletância espectral.

As amostras mostraram-se, numa análise visual, altamente transparentes (difícil de identificar a existência de um filme sobre o substrato) para baixas espessuras, adquirindo tonalidade verde claro com o aumento da espessura.

A Figura III.6(a) e (b) mostra os gráficos tridimensionais da transmitância e refletância em função do comprimento de onda para diferentes espessuras de filmes de ITO.

Podemos observar uma alta transmitância para os filmes de menor espessura em toda a faixa do comprimento de onda estudado. A medida que a espessura aumenta, nota-se uma queda marcante da transmitância na região do infra-vermelho próximo sem contudo haver uma perda expressiva na região visível (cerca de 5%).

Por outro lado, podemos observar que a refletância para os filmes de menor espessura é muito baixa (~18%) em toda a faixa do comprimento de onda estudado, e permanece nestes mesmos valores na região visível independentemente da espessura. Na região do infra-vermelho próximo, cresce bruscamente até por volta de 2000Å (quando atinge cerca de 80% de transmitância em $\lambda=2500\text{nm}$), sofre uma suave queda e então volta a crescer com o aumento da espessura.

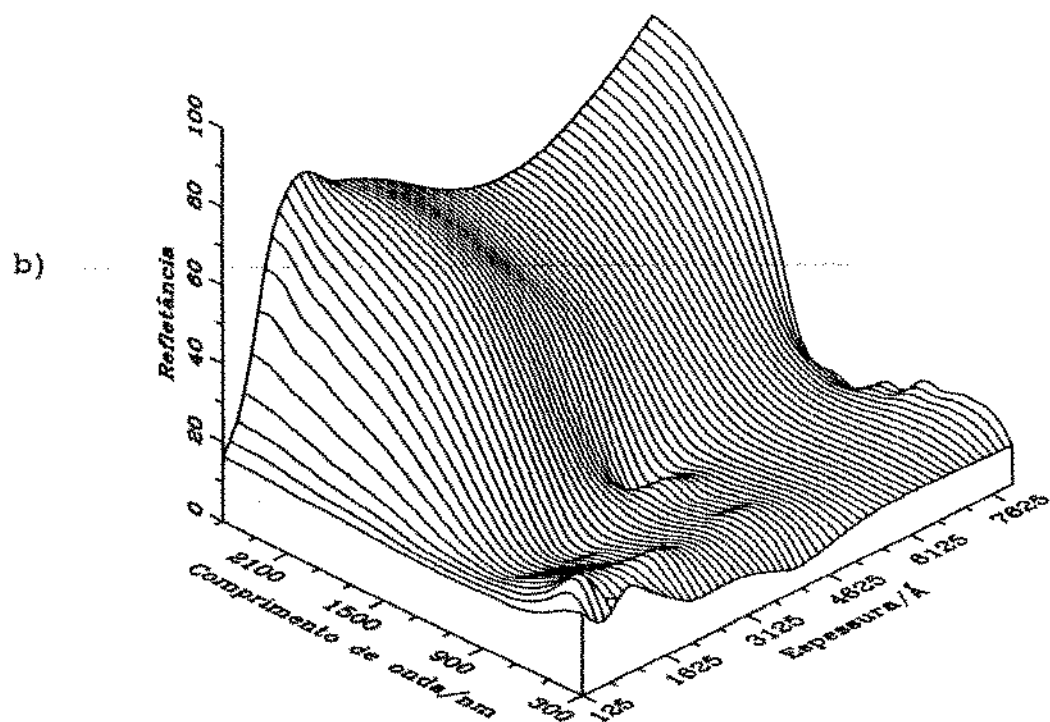
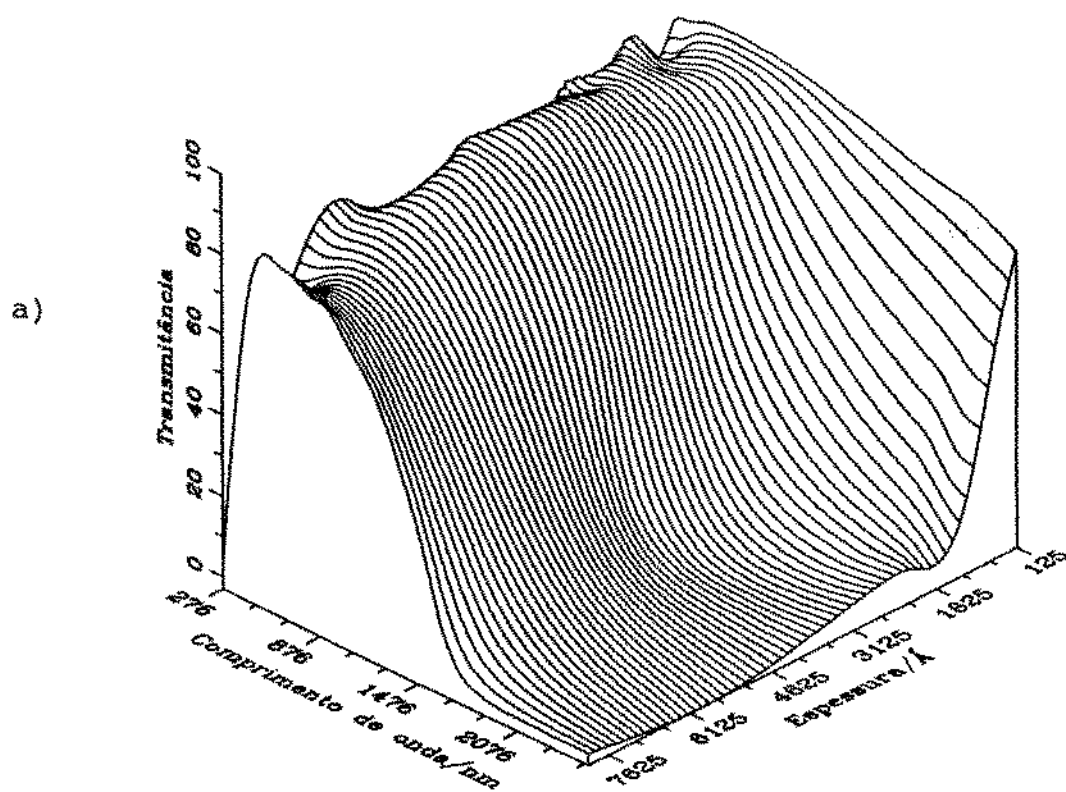


Figura III.6 - (a) Transmitância e (b) Refletância em função do comprimento de onda para diferentes espessuras.

Amostras da Série D - A influência do fluxo de oxigênio em filmes com espessura de 3000Å.

Medidas elétricas.

A Tabela III.4 apresenta os resultados das medidas elétricas de $R_{\square}$, ρ , N e μ_H para diferentes fluxos de oxigênio (ϕ_{O_2}).

TABELA III.4

Amostras da Série D

$$T_S = 400^{\circ}\text{C}$$

$$d = 3000\text{\AA}$$

Amostra	ϕ_{O_2} (cm ³ /min)	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	N (cm ⁻³)	μ_H (cm ² /Vs)
D1	1,2	9,50	$2,93 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{21}$	15,3
D2	1,4	7,30	$2,18 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{21}$	12,0
D3	1,6	4,20	$1,23 \times 10^{-4}$	$4,53 \times 10^{21}$	11,3
D4	1,7	4,60	$1,36 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{21}$	16,7
D5	1,8	8,40	$2,44 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{21}$	13,2
D6	2,0	13,7	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{21}$	12,3
D7	2,2	56,7	$1,73 \times 10^{-3}$	$7,67 \times 10^{20}$	4,71

A Figura III.7 (a) e (b) mostra as curvas obtidas para $R_{\square}$, ρ , N e μ_H em função de ϕ_{O_2} .

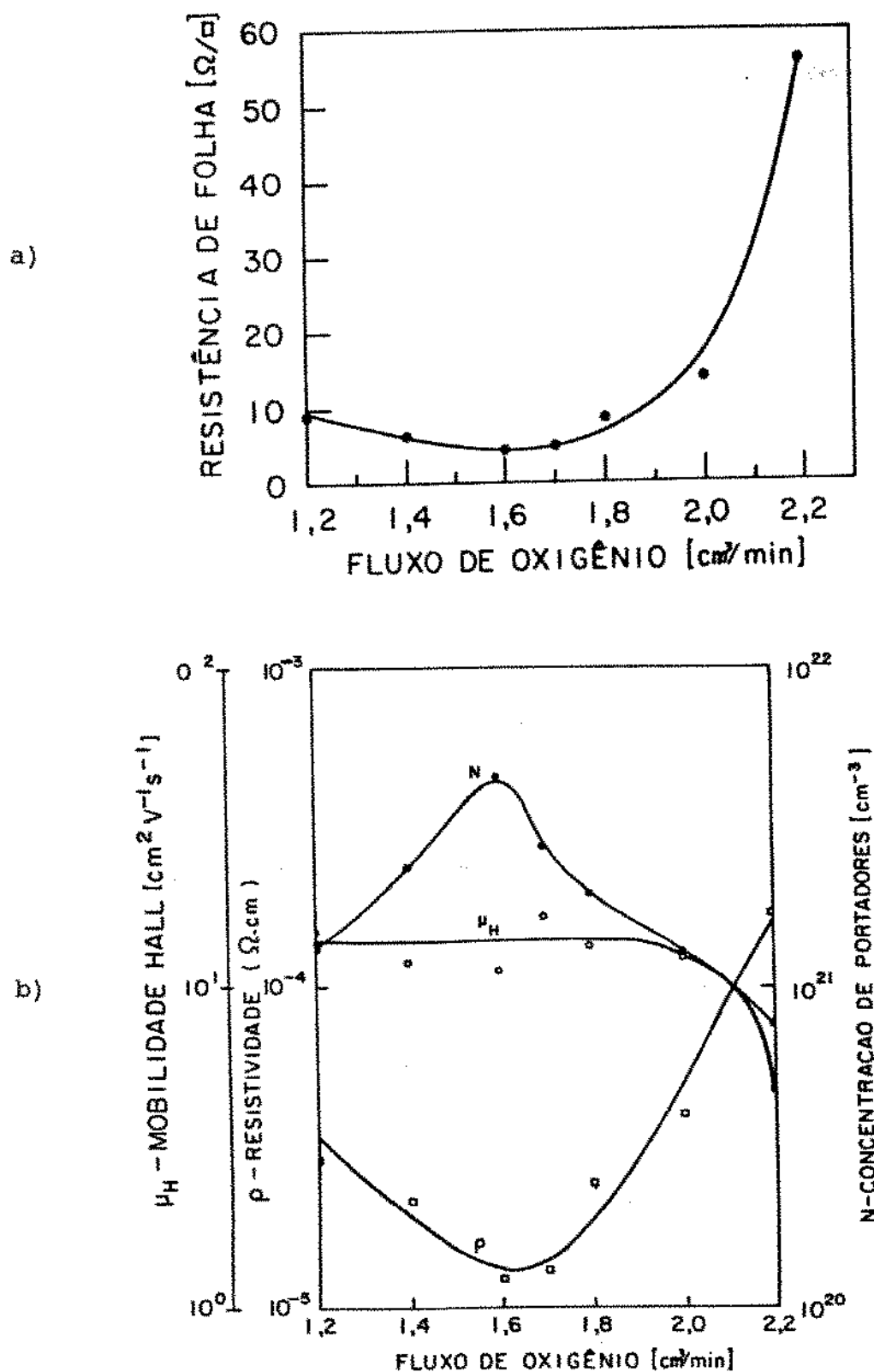


Figura III.7 - (a) $R_{\square}$ e (b) ρ , N e μ_H para diferentes ϕ_{O_2} .

Comparando com os resultados da Série A, podemos observar que a região de $R_{\square}$ mínimo (4,2 e 4,6 $\Omega/\square$) manteve-se igualmente em um ϕ_{O_2} entre 1,6 e 1,7 cm^3/min . A maior espessura contribuiu para uma queda de um fator de três nos valores de $R_{\square}$ para esta faixa de ϕ_{O_2} .

Podemos observar que ρ mantém um comportamento similar à mesma curva na Série A, apenas com um valor menor para o ponto mínimo da curva desta série (1,26 ao invés de 1,58 $\times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$).

Já N e μ_H mostraram comportamentos bem diferentes. N apresentou um ponto de máximo ($4,53 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) bem definido em $\phi_{O_2} = 1,6 \text{cm}^3/\text{min}$, decrescendo tanto para menores como para maiores valores de ϕ_{O_2} . μ_H mostrou comportamento estável até $\phi_{O_2} = 2,0 \text{cm}^3/\text{min}$ e então decresceu.

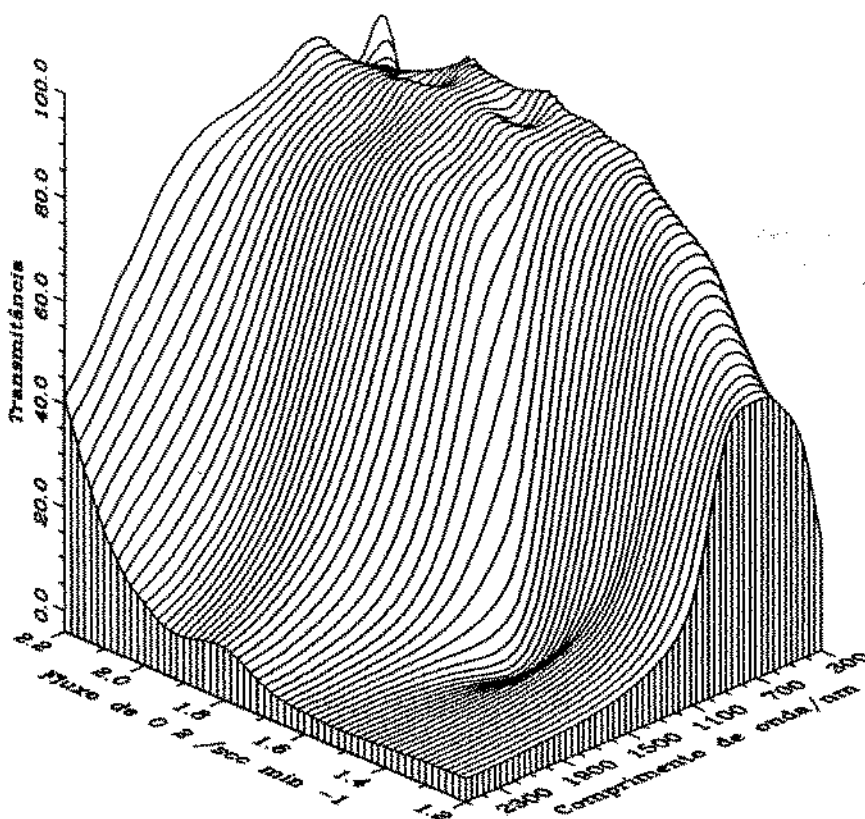
Transmitância e refletância espectral.

A Figura III.8 (a) e (b) mostra os gráficos tridimensionais da transmitância e refletância em função do comprimento de onda para diferentes valores de ϕ_{O_2} .

Podemos observar que a transmitância aumenta em toda a faixa do espectro estudado com o aumento de ϕ_{O_2} . Nota-se também que a combinação de um maior valor na região do visível aliado a um menor valor na região do infravermelho, é encontrado no local do gráfico onde forma-se uma concavidade correspondente a um ϕ_{O_2} entre 1,6 e 1,7 cm³/min; ali a transmitância apresenta um valor de ~85% no centro da região visível ($\lambda=550\text{nm}$) e de ~10% na região do infra-vermelho próximo (para λ entre 1500 e 2500nm).

A refletância na região visível é muito baixa (entre 10 e 15% para $\lambda=500\text{nm}$) independentemente dos valores de ϕ_{O_2} . Na região do infravermelho próximo, esta refletância após suave crescimento inicial até $\phi_{O_2}=1,6\text{cm}^3/\text{min}$ quando apresenta um alto valor (~85% em $\lambda=2500\text{nm}$), decresce gradualmente com o aumento de ϕ_{O_2} . Cabe salientar que da mesma forma, a combinação de uma menor refletância no visível aliada a uma maior refletância no infravermelho localiza-se no gráfico onde nota-se uma maior convexidade (para ϕ_{O_2} entre 1,6 e 1,7 cm³/min).

a)



b)

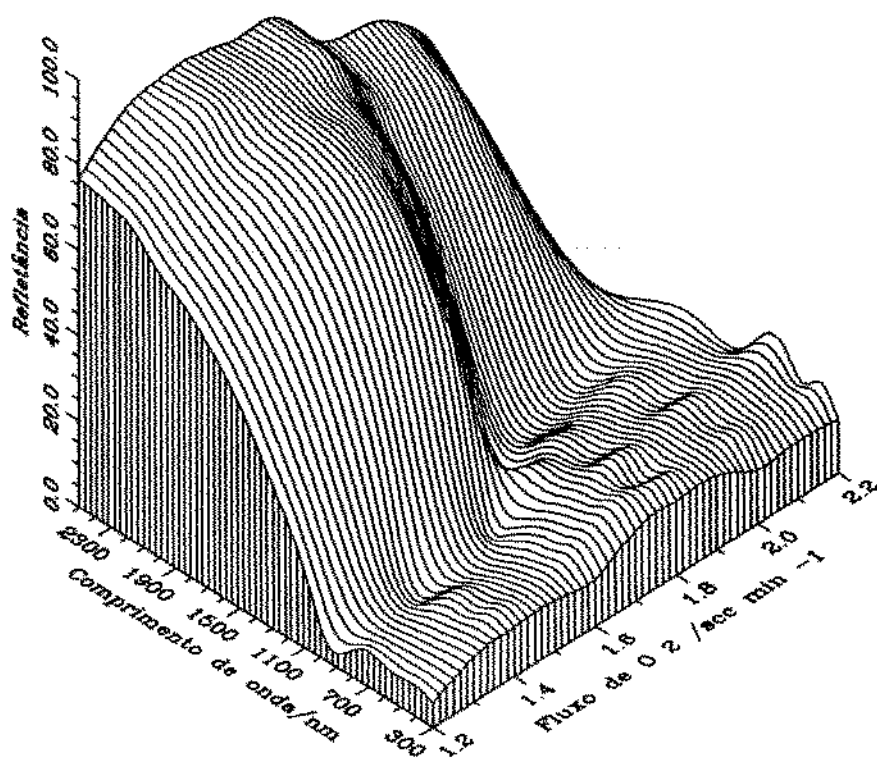


Figura III.8 - (a) Transmitância e (b) Refletância em função do comprimento de onda para diferentes ϕ_{O_2} .

III.1.4 - Amostras da Série E. A influência do fluxo de oxigênio em baixa temperatura de deposição (espessura=3000Å).

Medidas elétricas.

A Tabela III.5 apresenta os resultados obtidos através das medidas de $R_{\square}$, ρ , N e μ_H em função de ϕ_{O_2} de amostras crescidas com $T_s=150^{\circ}\text{C}$, relativas à Série E.

TABELA III.5

Amostras da Série E

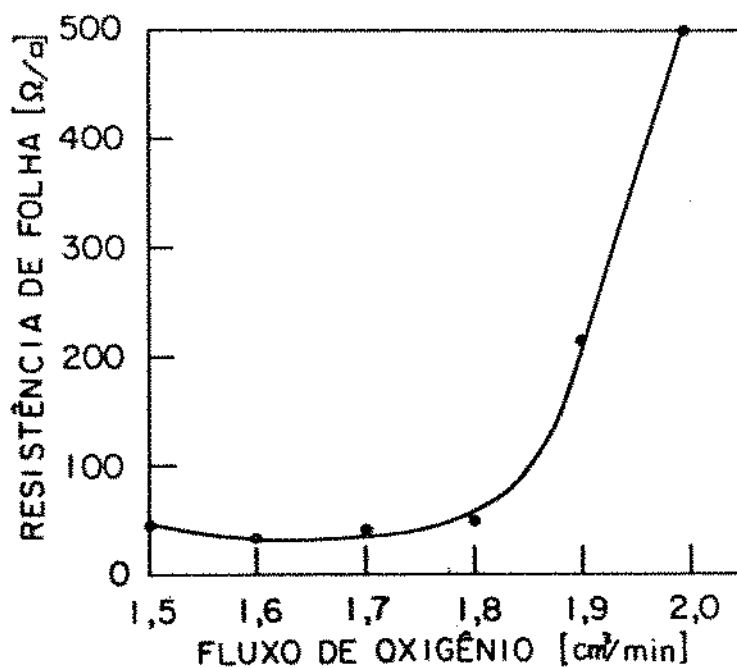
$$T_s = 150^{\circ}\text{C}$$

$$d = 3000\text{\AA}$$

Amostra	ϕ_{O_2} (cm^3/min)	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	N (cm^{-3})	μ_H (cm^2/Vs)
E1	1,5	45,0	$1,35 \times 10^{-3}$	$8,17 \times 10^{20}$	5,67
E2	1,6	34,1	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{21}$	5,79
E3	1,7	39,2	$1,18 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{20}$	7,36
E4	1,8	47,1	$1,34 \times 10^{-2}$	$4,68 \times 10^{20}$	8,95
E5	2,0	864,8	$2,47 \times 10^{-2}$	$6,51 \times 10^{19}$	3,89

A Figura III.9 (a) e (b) apresenta as curvas obtidas para $R_{\square}$, ρ , N e μ_H em função de ϕ_2 .

a)



b)

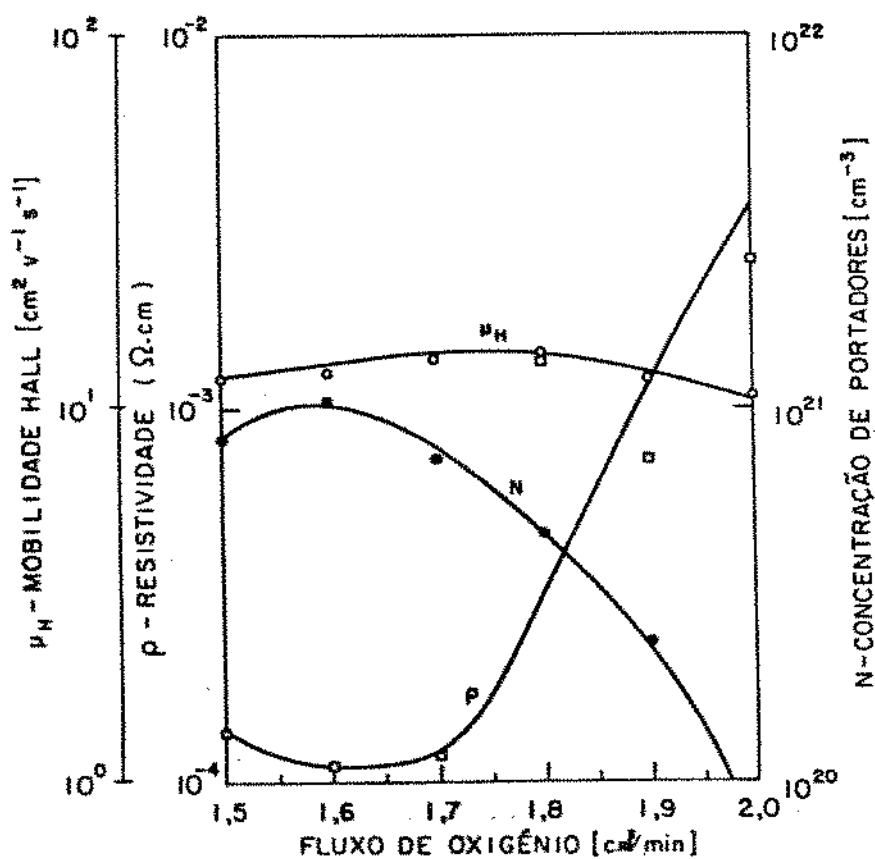


Figura III.9 - (a) R_s e (b) ρ , N e μ_H para diferentes ϕ_{O_2} para amostras crescidas com $T_s = 150^\circ\text{C}$.

Como se pode observar, a curva relativa a $R_{\square}$ tem comportamento similar à curva equivalente na Série D (Figura III.7-a). Pouca variação de $R_{\square}$ até $\phi_{O_2}=1,8\text{cm}^3/\text{min}$, e a partir deste valor mostra um crescimento rápido com o aumento de ϕ_{O_2} . Os valores de $R_{\square}$, obtidos nesta Série, quando comparados aos valores da série mencionada são altos ($34,1$ e $4,2\Omega/\square$ para as amostras E2 e D3 respectivamente), mas ainda de bastante interesse tecnológico.

Com respeito às curvas relativas a ρ , N e μ_H podemos notar importantes diferenças de comportamento quando comparadas às mesmas curvas da Série D. ρ apresenta valor mínimo relativamente alto ($1,01 \times 10^{-3}\Omega\text{-cm}$ para $1,23 \times 10^{-4}\Omega\text{-cm}$ da Série D) igualmente em $\phi_{O_2}=1,6\text{cm}^3/\text{min}$, e a partir daí cresce abruptamente. μ_H mantém-se com pouca variação e N a partir de $\phi_{O_2}=1,7\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ mostra uma queda muito acentuada, comportando-se de forma oposta à ρ .

Transmitância e refletância espectral.

A Figura III.10 (a) e (b) mostra os gráficos tridimensionais da transmitância e refletância em função do comprimento de onda para diferentes ϕ_{O_2} para as amostras da Série E.

Podemos observar que a transmitância no visível é muito alta (entre 80 e 87% em $\lambda=550\text{nm}$) e não sofre muita alteração, mas cresce (de 20 para 77% em $\lambda=2500\text{nm}$) na região do infra-vermelho com o aumento de ϕ_{O_2} .

A refletância é muito baixa em todo espectro estudado. Na região do visível sofre pequena variação (entre 14% e 18%) para todos os valores de ϕ_{O_2} . Na região do infravermelho próximo cresce ligeiramente apenas no final da faixa do comprimento de onda (para λ entre 1500 e 2500nm), com a diminuição de ϕ_{O_2} .

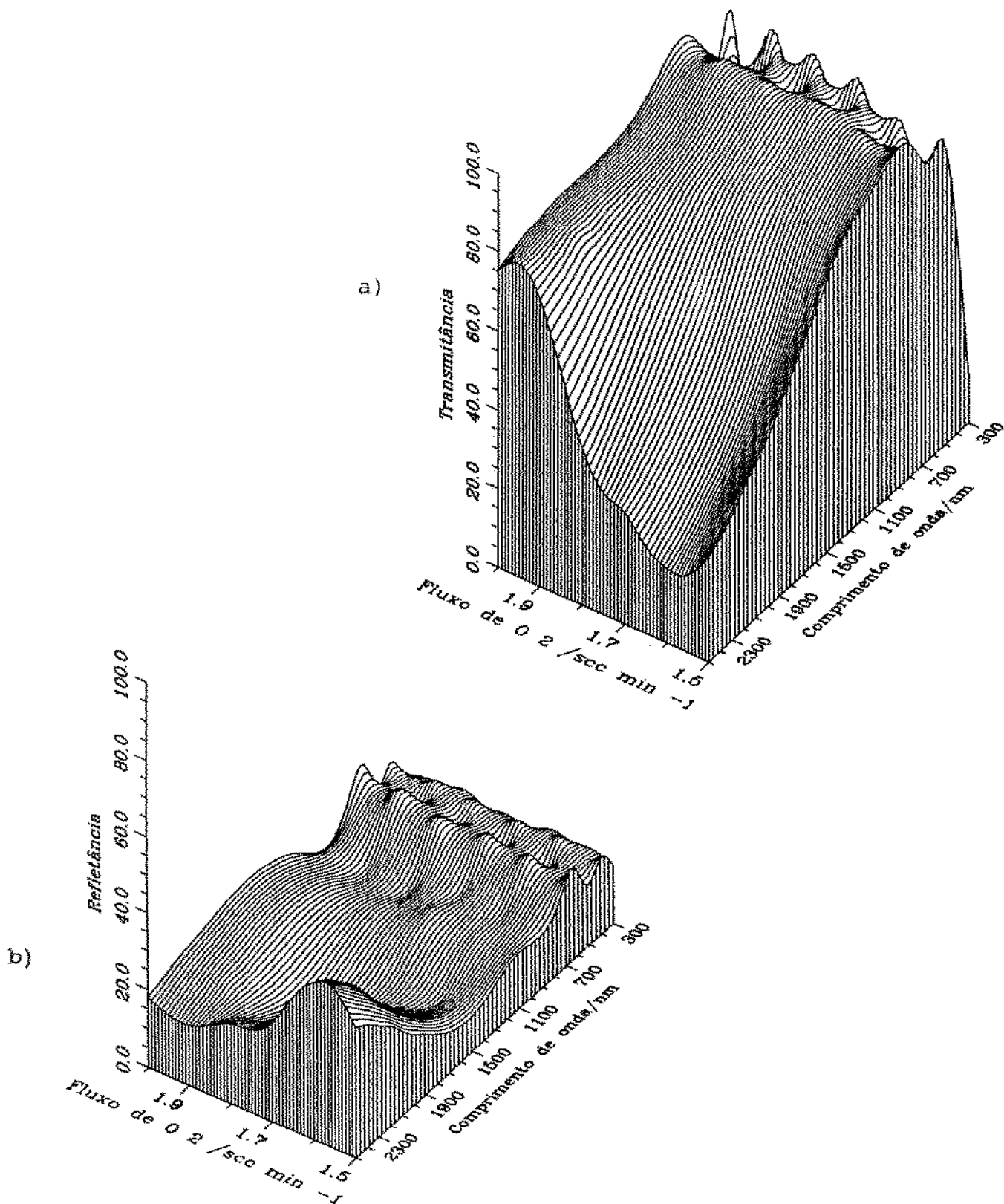


Figura III.10 - (a) Transmitância e (b) Refletância espectral para diferentes ϕ_{O_2} de amostras crescidas com $T_s=150^\circ\text{C}$.

III.2 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO FILME POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

III.2.1 - A influência do fluxo de oxigênio.

As análises por difração de raios-X dos filmes de ITO foram feitas nas amostras da Série A e B, procurando determinar as mudanças ocorridas na estrutura do filme com a variação do fluxo de oxigênio (ϕ_{O_2}) e da temperatura de deposição (T_s). Também analisamos as amostras D3 e E2, das Séries D e E respectivamente.

A Figura III.11 mostra os diagramas para as amostras da Série A, ou seja, em função de ϕ_{O_2} . Para todas as amostras detetou-se a presença do In_2O_3 policristalino com orientação preferencial de crescimento paralela ao plano (222) ($2\theta=30,6^\circ$ para $\lambda Cu\alpha=1,5418\text{\AA}$). A intensidade desta reflexão aumenta e as fracas intensidades dos outros picos (400), (440) e (622) diminuem com o aumento ϕ_{O_2} .

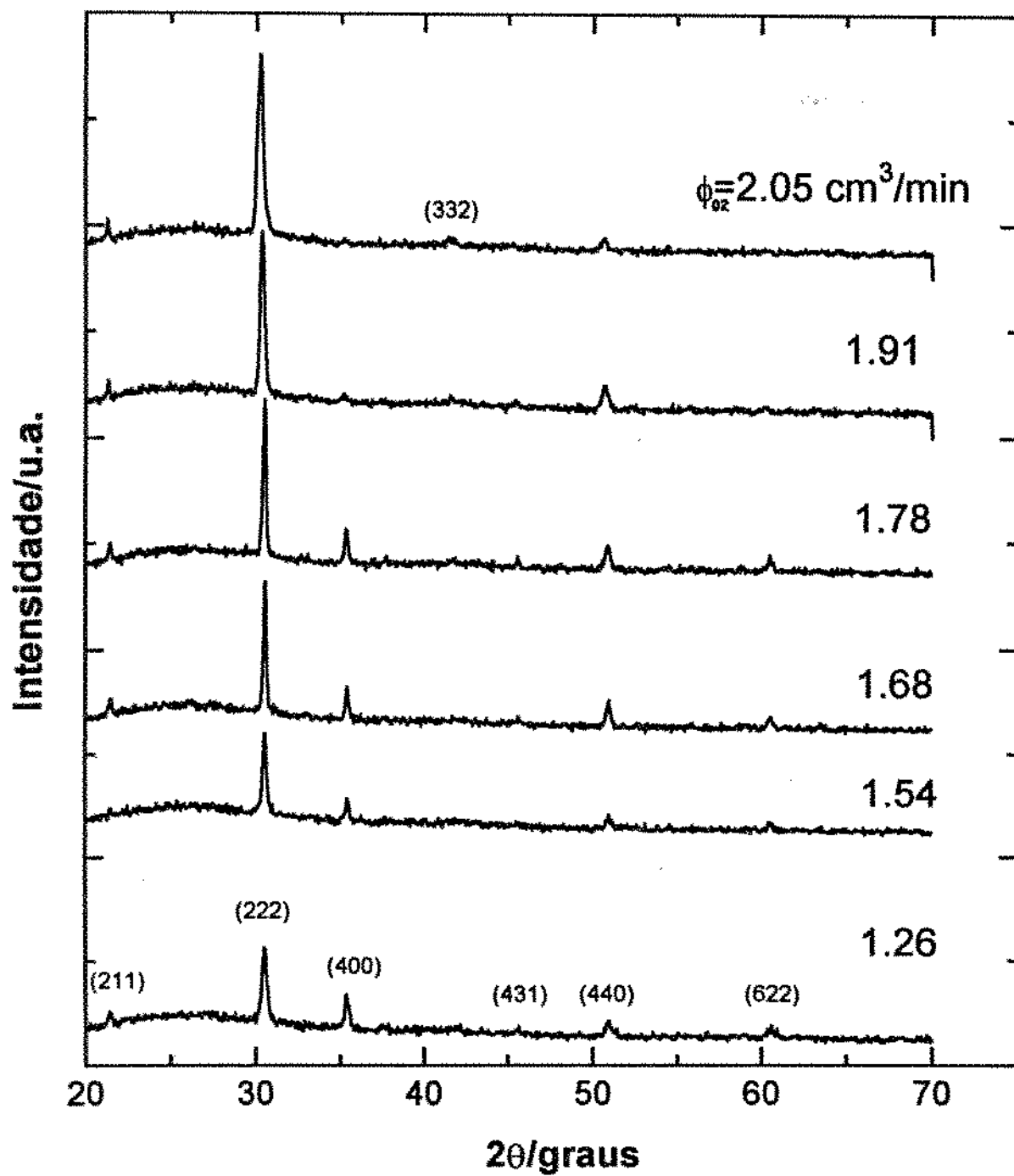
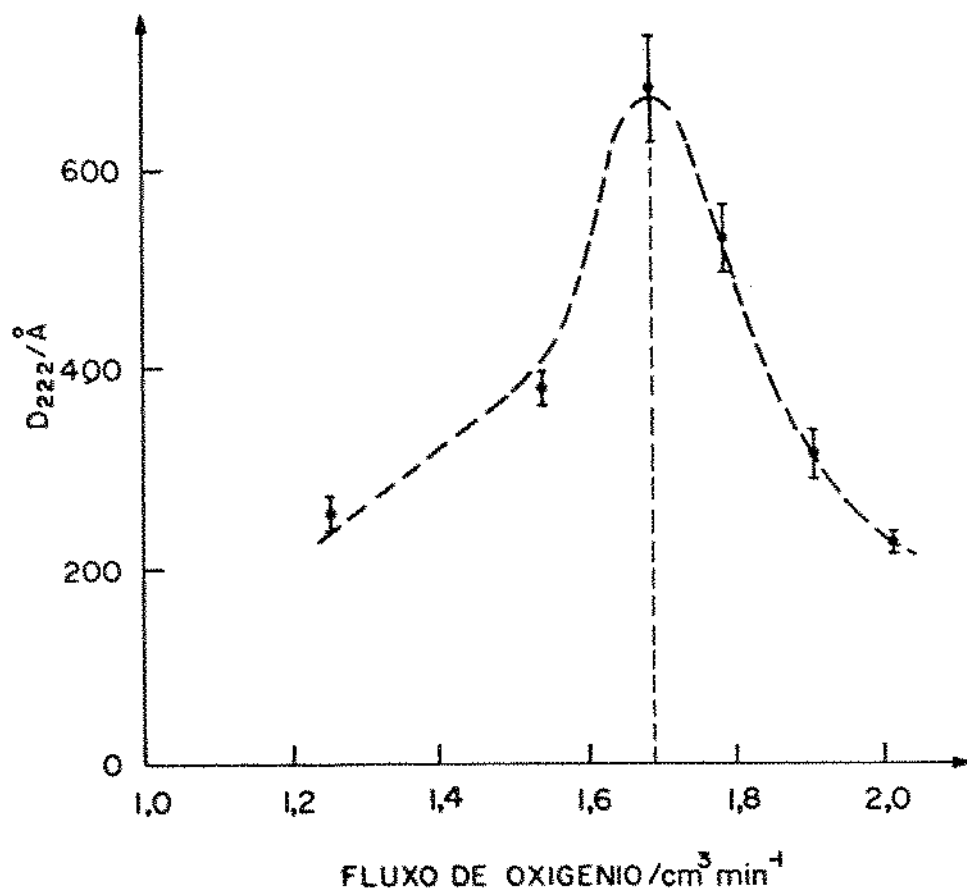


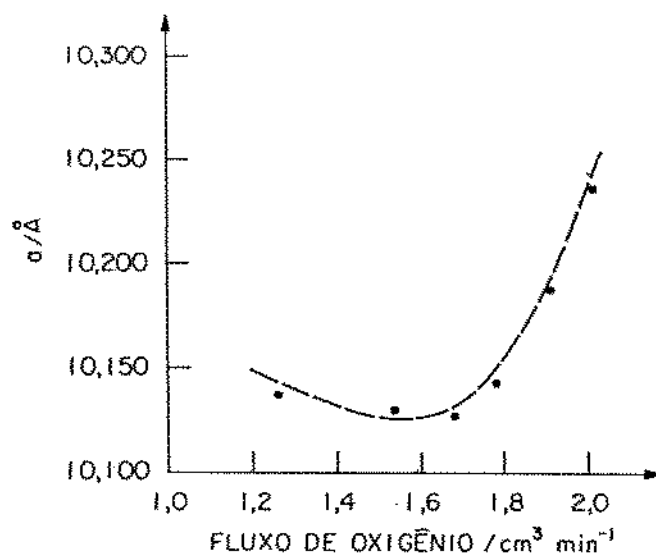
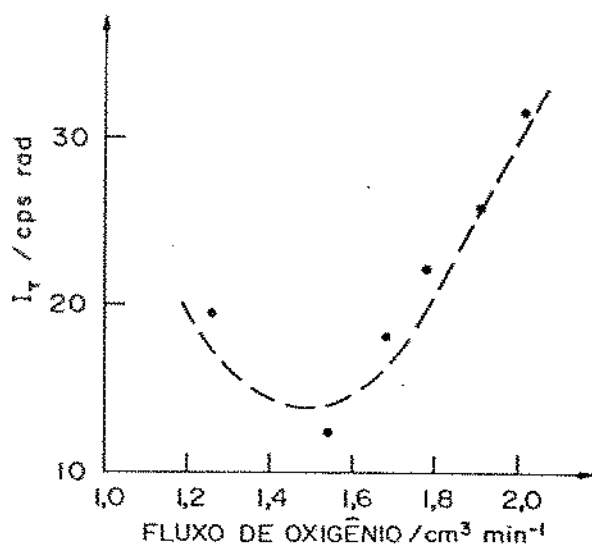
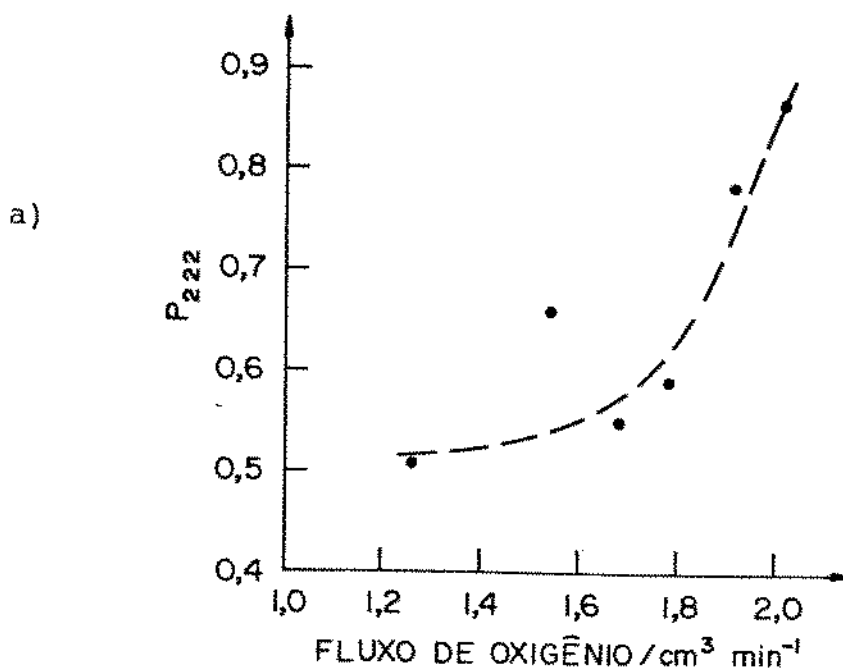
Figura III.11 - Diagramas de Rx das amostras da Série A com diferentes ϕ_{O_2} .

A Figura III.12 mostra o comportamento do tamanho do grão (D_{222}) para diferentes ϕ_{O_2} . A curva mostra maiores tamanhos de grãos ao redor de $\phi_{O_2}=1,7 \text{ cm}^3/\text{min}$, evidenciando com isto a importância do controle do fluxo de oxigênio na formação da estrutura do filme durante o crescimento.



Figuras III.12 - Tamanho de grão (D_{222}) para diferentes ϕ_{O_2} .

A Figura III.13 (a), (b) e (c) mostra o comportamento da intensidade do pico (P_{222}), da intensidade total (I_T) e do parâmetro de rede (a) respectivamente, em função do fluxo de oxigênio (ϕ_{O_2}) para as amostras da Série A.



b

c

Figura III.13 - (a) Intensidade do pico (P_{222}), (b) Intensidade total (I_T) e (c) Parâmetro de rede (a), para diferentes ϕ_{O_2} .

Observamos pela curva de P_{222} um aumento nos valores das intensidades das reflexões (222) de cada amostra com o aumento ϕ_{O_2} , como pode ser observado pela análise dos diagramas (Figura III.11).

As curvas relativas à intensidade total I_T e ao parâmetro de rede a , após uma ligeira queda inicial até por volta de $\phi_{O_2}^{max}$ entre 1,6 e 1,7 cm^3/min , mostra uma tendência crescente nos valores com o aumento de ϕ_{O_2} .

III.2.2 - Influência da temperatura.

A Figura III.14 mostra os diagramas de raios-X de 4 amostras da Série B crescidas em temperaturas (T_s) distintas (200, 250, 300 e 350°C), fixando-se o fluxo de oxigênio (ϕ_{O_2}) em 1,68 cm³/min e mantendo-se os demais parâmetros de deposição inalterados. Inserimos também a amostra E3 da Série E, que foi depositada nas mesmas condições (exceto em relação a d), com $T_s=150^\circ\text{C}$.

Observa-se principalmente um aumento na intensidade da reflexão (222), marcadamente de $T_s=200^\circ\text{C}$ para $T_s=250^\circ\text{C}$. Já a amostra crescida com $T_s=150^\circ\text{C}$ apresentou-se amorfa. Isto indica que a temperatura de cristalização (i.e., transformação da estrutura amorfa em policristalina) situa-se entre 150 e 200°C, dentro das nossas condições experimentais.

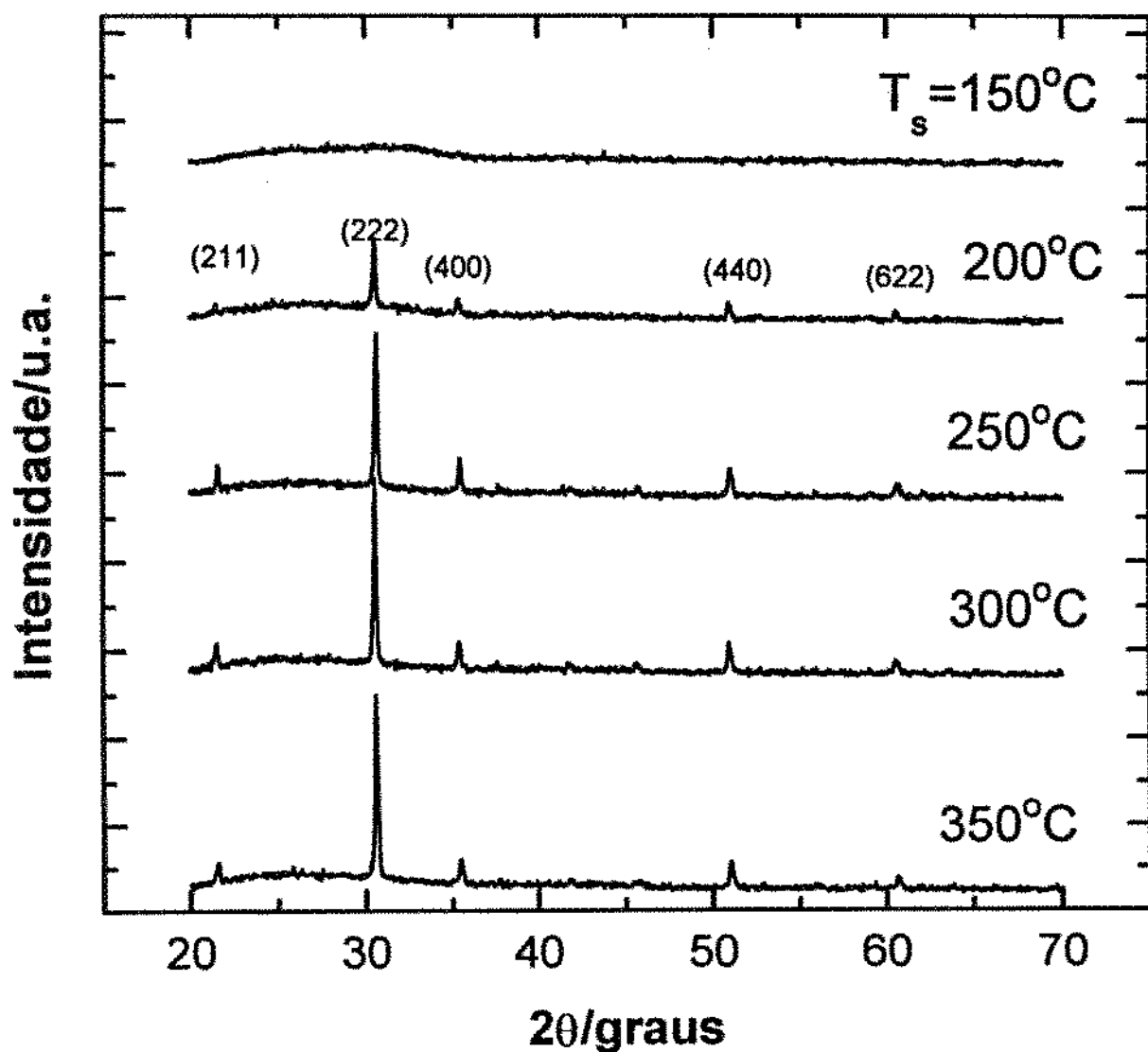


Figura III.15 - Diagramas de RX: amostra E3 (Série E) com $T_s = 150^\circ\text{C}$ e amostras da Série B ($T_s = 200, 250, 300$ e 350°C).

A seguir, na Figura III.16 (a) e (b) apresentamos o comportamento de D_{222} e P_{222} respectivamente, das amostras da Série B (em função de T_s).

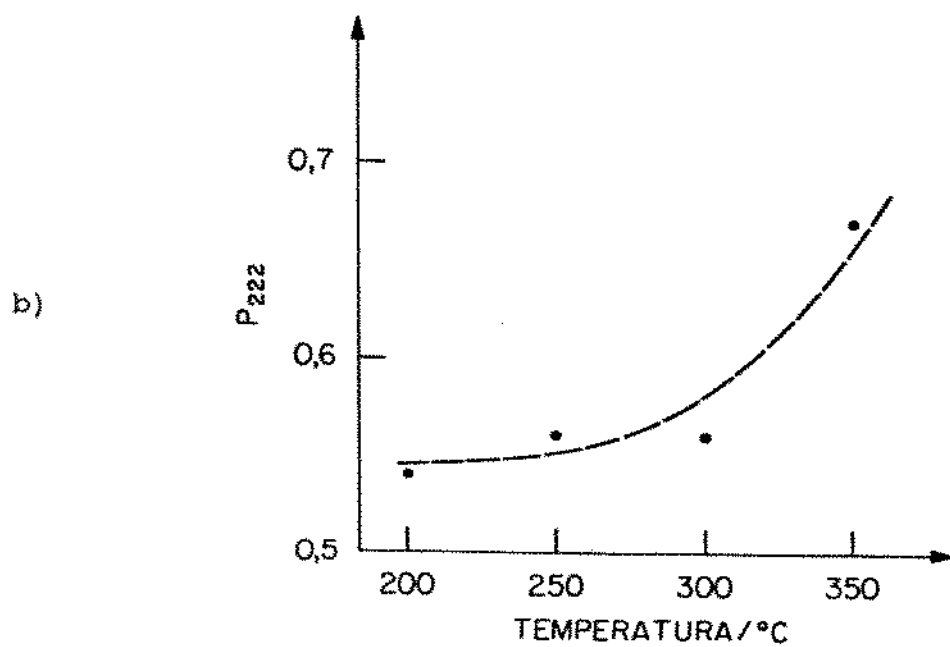
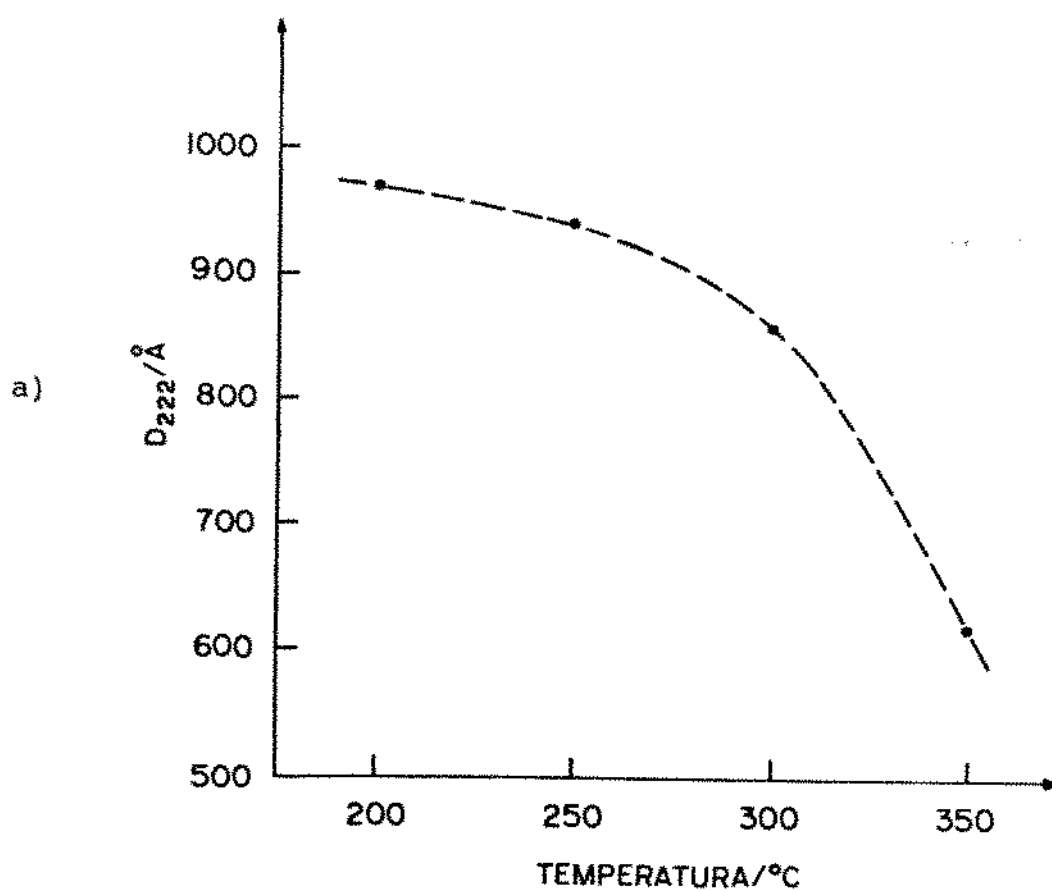
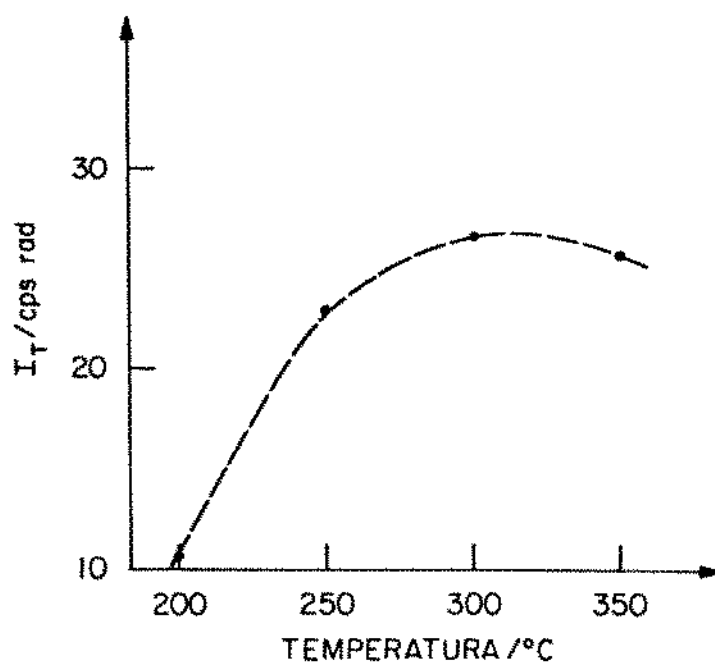


Figura III.16 - (a) Tamanho de grão (D_{222}) e (b) Intensidade do pico (P_{222}), para diferentes T_s .

a)



b)

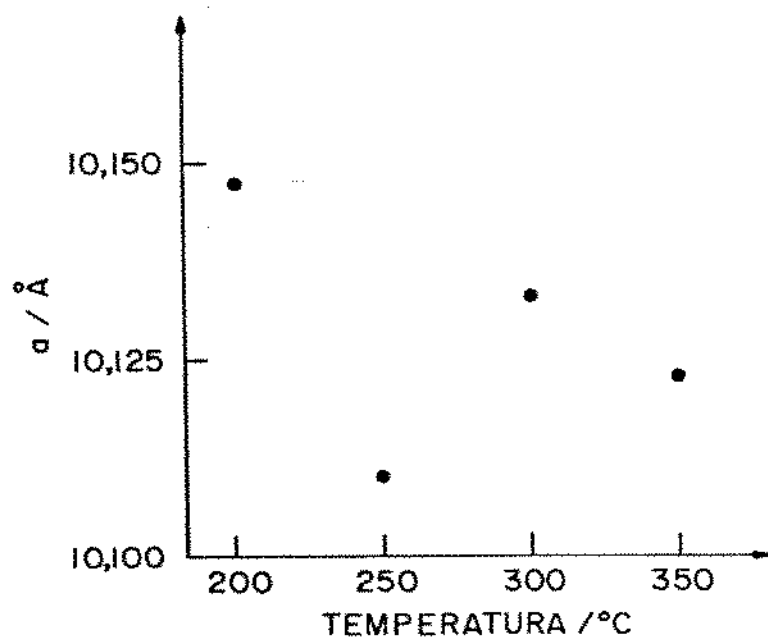


Figura III.17 - (a) Intensidade total (I_T) e (b) Parâmetro de rede (a/A) para diferentes T_s .

Podemos observar pela Figura III.16(a) e (b) que o tamanho de grão (D_{222}) diminui e a intensidade do pico P_{222} aumenta com o aumento de T_s .

Na Figura III.17(a) e (b) a curva da intensidade total dos picos mostra um acentuado aumento de $T_s=200$ para $T_s=250^\circ\text{C}$ e então mantém aproximadamente os mesmos valores até $T_s=350^\circ\text{C}$. O parâmetro de rede apresenta valores entre 10,111 e 10,144Å.

III.2.3 - A influência da espessura.

Na Figura III.18, temos os diagramas de raios-X das amostras A3, B4 e D4, com espessuras de 1100, 1500 e 3000Å respectivamente, crescidas em condições semelhantes. Nota-se claramente que a reflexão (222) aumenta substancialmente sua intensidade com o aumento da espessura do filme.

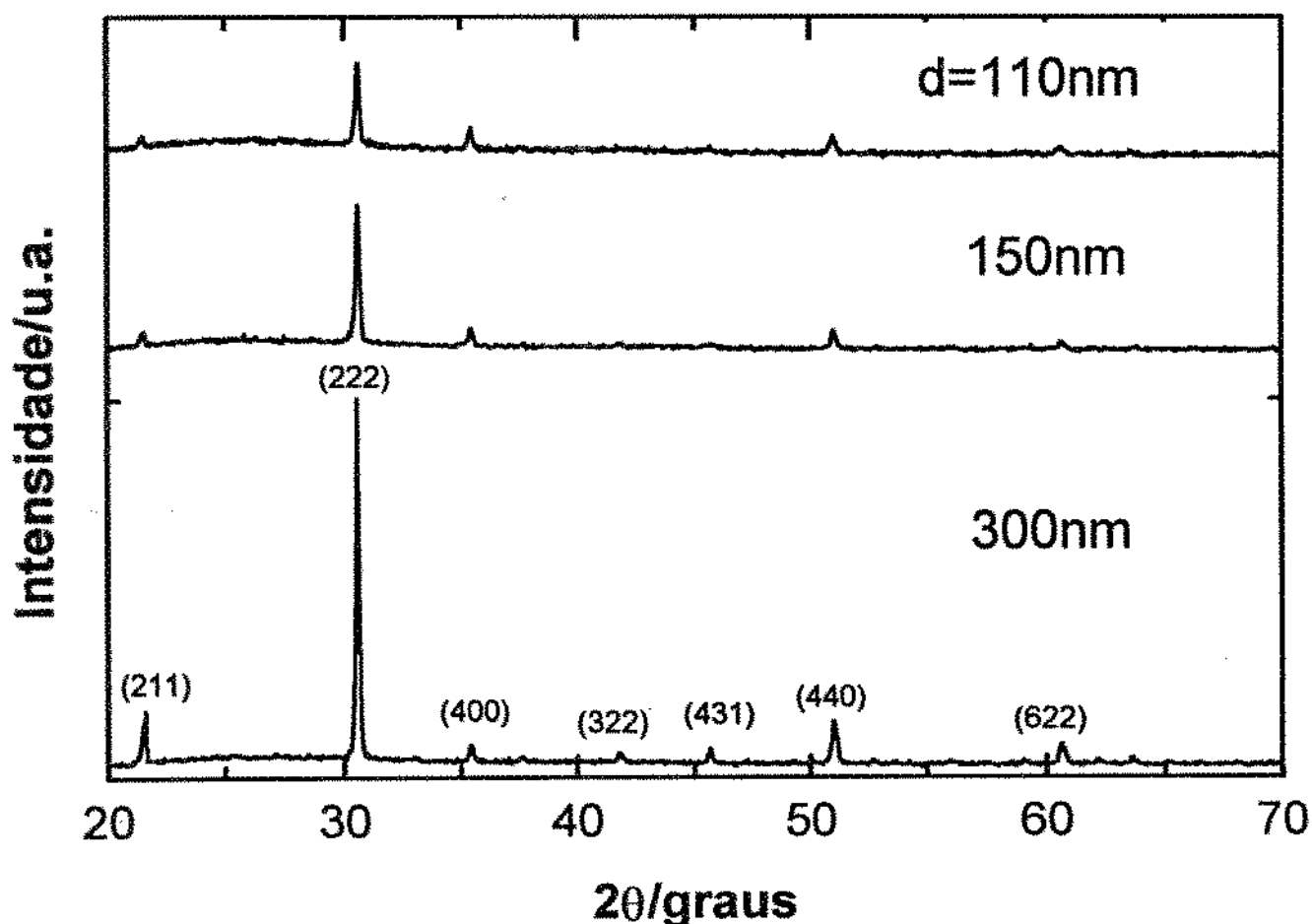


Figura III.18 - Diagramas de RX das amostras A3, B4 e D4 com $d=1100$, 1500 e 3000Å respectivamente.

III.3 - MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Tendo em vista a determinação das mudanças morfológicas ocorridas na superfície dos nossos filmes em função dos parâmetros estudados, submetemos várias amostras à uma análise por microscopia eletrônica de varredura.

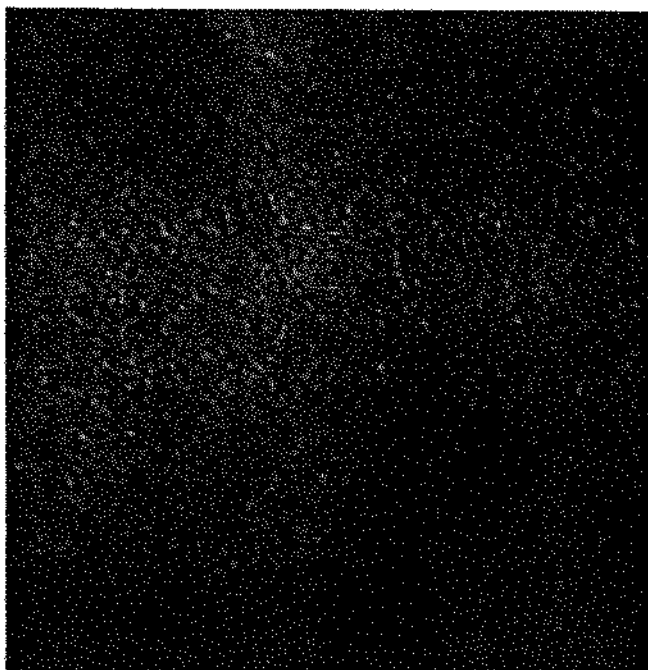
Em virtude das amostras apresentarem uma superfície muito lisa, não pudemos obter muitas informações, a não ser a de que a superfície mostra-se bastante homogênea para as amostras transparentes.

A seguir apresentamos duas fotografias: da amostra D3 crescida em condições ideais, em seguida a amostra D1 crescida com baixo fluxo de oxigênio e que mostrou-se com coloração marrom.

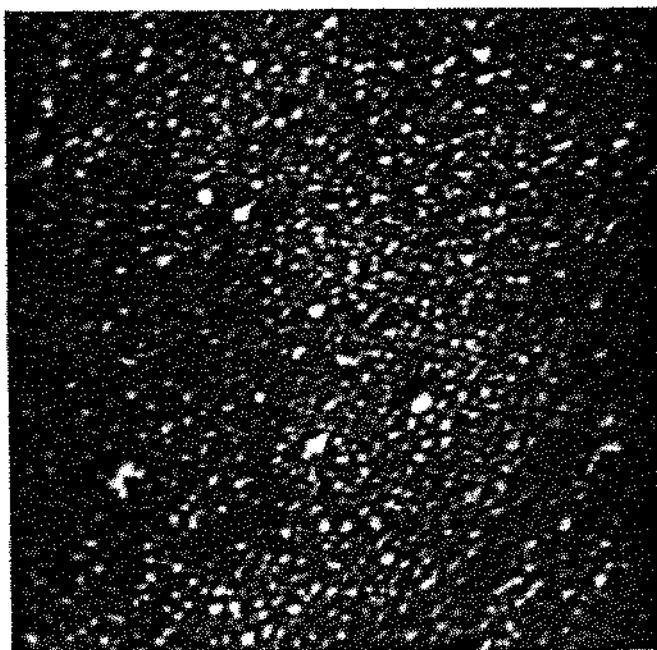
Podemos observar pela fotografia (a) que a amostra D3 apresenta uma superfície muito uniforme e homogênea, sem uma definição quanto aos contornos de grão.

Com relação à fotografia (b), a amostra D1 apresenta uma superfície irregular, com a formação de aglomerados metálicos (confirmado por microanálise), sugerindo ser este o fator influenciador da perda de transparência.

a)



b)



Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura:
a) Amostra D3 e b) Amostra D1. A barra corresponde a $1,0\mu\text{m}$.

IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CONCLUSÃO

Análise das propriedades ópticas do filme.

As propriedades ópticas dos filmes eletrocondutores, de um modo geral, são dependentes da espessura e morfologia da superfície e principalmente das propriedades elétricas do material.

A densidade de portadores muda as propriedades espectrais do filme, como pode ser observado na Figura IV.1 para quatro amostras com diferentes valores de N .

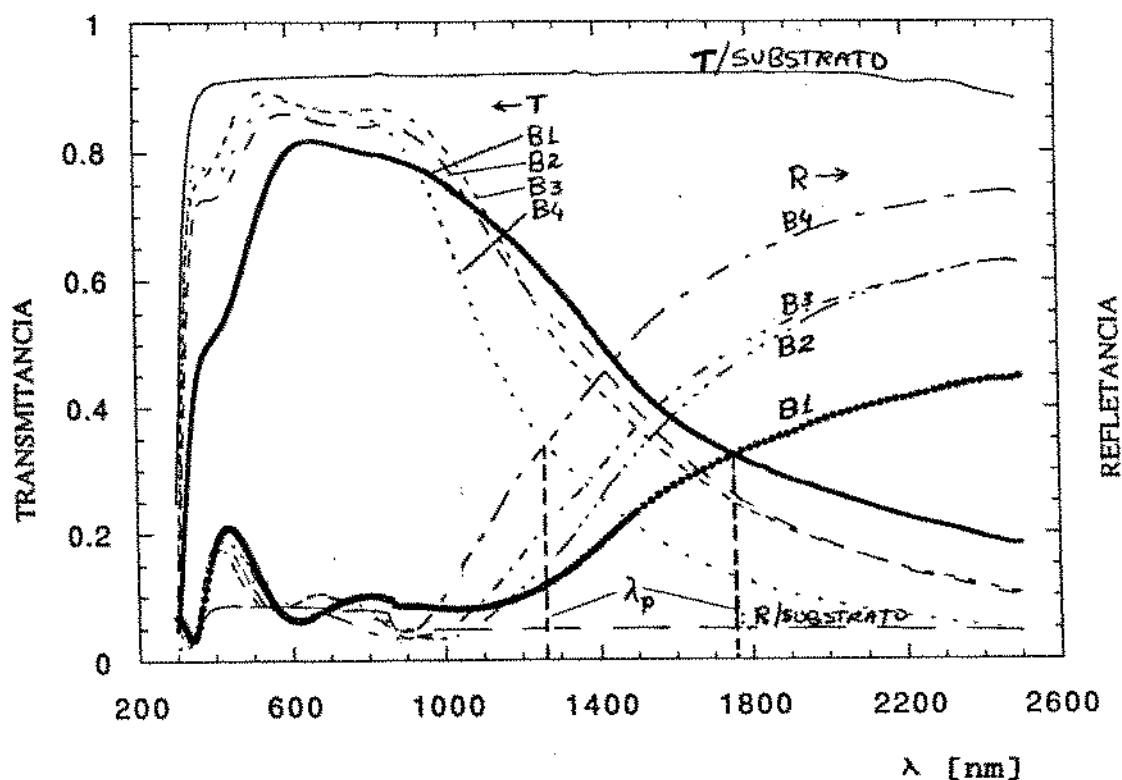


Figura IV.1 - Transmitância e Refletância das amostras da Série B (B1, B2, B3 e B4 com $N = 1,75, 2,6, 2,98$ e $5,05 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente) com seus respectivos comprimentos de onda de plasma λ_p .

Na região visível, a transmitância espectral mostra altos valores, apenas modificado por fenômenos de interferência. Na região do infravermelho, entretanto, a transmitância apresenta uma queda marcante e a refletância aumenta consideravelmente.

O fenômeno óptico nesta região pode ser satisfatoriamente explicado com base na teoria clássica de Drude [1,51]. Para elétrons livres em metal, a constante dielétrica complexa é dada por:

$$\epsilon^* = (n - ik)^2 = \epsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^* (\omega^2 - i\omega/\langle\tau\rangle)} \quad (1)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica em alta frequência, m^* é a massa efetiva dos elétrons e $\langle\tau\rangle$ é o tempo médio de relaxação. n e k são as constantes ópticas que determinam o espectro da refletância e absorptância do filme.

Para os eletrocondutores transparentes, como temos alta concentração de portadores ($N \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), em aproximação para comprimentos de onda curtos (i.e. $\omega\langle\tau\rangle \gg 1$), a expressão para a parte real de ϵ^* pode ser escrita:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^* \omega^2} = \epsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^* (2\pi c/\lambda)^2} \quad (2)$$

A condição $\epsilon_r = 0$ define o comprimento de onda de plasma (pela equação 2) [1,11]:

$$\lambda_p = 2\pi c \left[\frac{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*}{Ne^2} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Para comprimentos de onda maiores que λ_p , ϵ_r é negativo; portanto o plasma torna-se reflexivo. Este λ_p determina o início da alta refletância na região do infravermelho próximo desses filmes. Pela expressão (3), podemos deduzir que quanto maior for o valor de N, menor será o valor de λ_p . Esta relação pode ser verificada na Figura IV.1, na qual λ_p apresenta menor valor para um maior valor de N. Obviamente, a magnitude de λ_p (i.e. de N) decide a faixa de refletância no infravermelho próximo para os filmes de ITO.

Na região do infravermelho, a refletância é dada por [11]:

$$R = 1 - \frac{4\epsilon_0 c}{e} \cdot \frac{1}{Nd\mu} \quad (4)$$

Portanto, quanto maior $Nd\mu$, maior o valor de R. Este comportamento se verifica por exemplo nas amostras da Série A, (figura III.2-b). Para ϕ_{O_2} acima de $1,68\text{cm}^3/\text{min}$ (amostras A3 a A6), os valores de R são maiores para maiores valores de $Nd\mu$. A não aplicabilidade do modelo às amostras A1 e A2, indica que para ϕ_{O_2} muito baixos, outros fatores interferiram no processo, como por exemplo a formação de aglomerados metálicos no filme (III.3) observada por MEV [28].

A absortância é dada por $A = 1 - (T+R)$. A absorção por portadores livres na região visível é dada por [1]:

$$A_{e^- \text{ livres}} = \frac{\lambda^2 e^3 Nd}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 nm^2 \mu} \quad (5)$$

Então, quanto maior Nd e menor μ , maior será a absortância visível. Este comportamento também se verifica, por exemplo, na Série

A, (figura III.2-a), onde podemos notar que apesar das interferências, a absorptância cresce para amostras com maiores valores de Nd e menores valores de μ .

Observamos em (4) e (5) que, enquanto A aumenta com Nd (portanto a transmitância visível diminui com Nd), R diminui com Nd na região infravermelha. Combinando estas equações, obtém-se:

$$A (1-R) = \left[\frac{\lambda e}{\pi c m^* \mu} \right]^2 \cdot \frac{1}{n} \quad (6)$$

Esta expressão independe de Nd. Assim, observamos que para obtermos alta transmitância visível (A pequeno) e alta refletância infravermelha (R grande), necessitamos altos valores de μ . Esta conclusão é importante para aplicações desses filmes como espelhos de calor, onde se exige alta refletividade infravermelha.

Análise das propriedades elétricas do filme.

Os nossos filmes de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ comportaram-se como semicondutor degenerado no qual o nível de Fermi se superpõe à banda de condução, tipicamente com uma densidade de portadores da ordem de 10^{21}cm^{-3} . A verificação do sinal durante as medidas (positivo ou negativo) da tensão de Hall, tendo em vista as ligações utilizadas, forneceu o seguinte resultado: todas as amostras analisadas são do tipo n, ou seja, os portadores de carga são elétrons.

A condutividade é em geral dada pelo seu valor inverso, ou seja, a resistividade ρ , e também pela resistência de folha ou de superfície

$R_{\square}$:

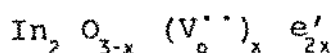
$$\rho = \frac{1}{Ne\mu}$$

$$R_{\square} = \rho \cdot d$$

Portanto, todo o entendimento das propriedades elétricas baseia-se na concentração de portadores (N) e na mobilidade (μ) desses portadores no material.

Frank e Kostlin (1982) [10] formularam um modelo de dopantes e defeitos que procura relacionar a densidade de portadores a dois principais parâmetros que são interdependentes e que são os principais responsáveis pela condutividade em ITO: a vacância de oxigênio e o estanho dopante. Eles realizaram experimentos de tratamento térmico com atmosferas oxidantes e redutoras em filmes de ITO feitos através de spray pirólise com quantidades de 1 a 20% (atômico) de estanho. Assim tentaram estabelecer um modelo de dopantes e defeitos através dos parâmetros: pressão de oxigênio de annealing e quantidade de estanho.

Segundo os autores, o Óxido de Índio subestequiométrico não dopado, contendo x vacância de oxigênio de carga dupla [$V_o^{''}$] em sítios vazios e ordenados da rede, é formalmente escrito como:

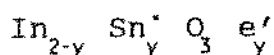


onde x é menor que 0.01. Estes valores são dependentes do estado de oxidação. Cada vacância de oxigênio doa dois elétrons (e' indica um elétron livre).

A incorporação de estanho na rede, de acordo com espectroscopia Mossbauer, é na forma de Sn^{4+} .

Cada átomo de estanho incorporado contribui com um elétron para a

densidade de portadores; formalmente (e negligenciando vacâncias de oxigênio, visto que $y \gg x$) temos:



onde $[\text{Sn}^+]$ é a concentração do estanho dopante.

Além disso, Frank e Kostlin propuseram a existência de outros defeitos em ITO:

$[\text{Sn}_2^+ \text{O}_i^{''}] \equiv \text{I}$ é um complexo formado por um átomo de oxigênio intersticial situado em um lugar vazio ordenado da rede, fracamente ligado à dois íons de estanho.

$[(\text{Sn}_2\text{O}_4)^x] \equiv \text{C}$ é um complexo neutro, composto de dois íons de estanho vizinhos em sítios substitucionais de índio fortemente ligado a um átomo de oxigênio da rede. Assim os dois átomos de estanho envolvidos não podem doar seus elétrons.

Além disso, foi sugerido uma associação do complexo ionizável e não ionizável $(\text{Sn}_2^+ \text{O}_i^{''})(\text{Sn}_2\text{O}_4)^x \equiv \text{A}$.

O modelo considera que outros defeitos, tais como: V_o' , $\text{O}_\text{i}^{''}$, $\text{V}_\text{In}^{''}$ e $\text{In}_\text{i}^{''}$, têm pouca importância.

A Tabela IV.1 contém sumariamente os resultados de Frank e Kostlin. Nota-se claramente que com média concentração de estanho e pressão de oxigênio, obtém-se filmes com ótimas propriedades. Através de uma alta diminuição na pressão de oxigênio e concentração de estanho, o óxido de índio tende a decompor-se, resultando em baixa mobilidade e péssima transmitância visual. Uma alta pressão de oxigênio e concentração de estanho neutraliza muitos íons de estanho pela formação dos complexos, propiciando baixos valores na concentração de portadores, mobilidade e refletividade infravermelha.

TABELA IV.1

Modelo de defeitos e dopantes por Frank e Kostlin (1982).

P_{O_2}	Concentração de estanho		
	baixa <4% at.	média 4 e 12% at.	alta >12% at.
baixa <10 ⁻³⁰ bar	$V_O^{\bullet\bullet}, Sn^{\bullet}$	$V_O^{\bullet\bullet}, Sn^{\bullet}$	$V_O^{\bullet\bullet}, Sn^{\bullet}, C$
	alto N, baixo μ degradação, baixa transmitância visual		
média >10 ⁻²⁵ <10 ⁻¹⁰ bar	$Sn^{\bullet}$	$Sn^{\bullet}$	$Sn^{\bullet}, C$
	N = $[Sn^{\bullet}]$, alto μ ótimo espelho de calor		
alta >10 ⁻⁸ bar	I	I, A	I, A, C
	baixo N, baixo μ baixa refletividade no infravermelho		

Até aqui, baseamo-nos em que a vacância de oxigênio e o estanho substitucional podem atuar como doadores. Entretanto, outros

mecanismos também têm sido sugerido. Fan e Bachner (1975) [24] propuseram que o estanho pode entrar como íons Sn^{2+} em sítios de In^{3+} em filmes depositados por sputtering, capturando elétrons livres. Foi também sugerido que o estanho entra intersticialmente na rede. De qualquer modo, espectroscopia Mossbauer (Frank e Kostlin-1982) falhou para detectar íons Sn^{2+} em seu filme depositado por spray pirólise. Eles mostraram que apenas íons Sn^{4+} foram detectados e assim incorporados na rede do óxido de índio.

Outra possibilidade foi apresentada por Pan e Ma (1981) [20], que mostraram que índio adicional em óxido de índio aumenta a condutividade, sugerindo com isto que ambos (a vacância de oxigênio e o índio intersticial) poderão atuar como doadores.

Em nosso trabalho a concentração de estanho no alvo manteve-se constante e a concentração de Sn nas amostras não foi analisada.

Observou-se, por outro lado uma grande influência do fluxo de oxigênio nos valores da densidade de portadores.

Para baixos ϕ_{O_2} , o óxido de índio tende a decompor-se com a formação de aglomerados metálicos de In-Sn, comportamento este também observado por MORRIS (1979) [28]. Com isto, muitos átomos de Sn que deveriam estar ocupando sítios de In na matriz óxida (atuando como dopante), deixam de desempenhar esta função. Neste caso, N é relativamente pequeno. Para médios ϕ_{O_2} , o nível de dopagem de Sn aumenta e N atinge valores máximos. O fato de N aumentar com o aumento de ϕ_{O_2} é indicativo que N depende principalmente do Sn dopante em contraposição às vacâncias de oxigênio, cuja concentração deveria diminuir com o aumento de ϕ_{O_2} . Para altos ϕ_{O_2} , há a formação dos complexos e N diminui.

De fato, de um modo geral, nas 3 séries de amostras crescidas em função do fluxo de oxigênio (A, D e E), nota-se maiores valores na

densidade de portadores quando houve otimização do fluxo de oxigênio. Particularmente na Série D (Figura III.7.b), onde os resultados não foram influenciados nem pela pequena espessura (Série A - Figura III.1.b) , nem pela baixa temperatura de deposição (Série E - Figura III.9.b), o comportamento acima descrito pode ser verificado. A Série A (Figura III.1.b), por outro lado, apresenta uma pequena queda inicial nos valores de N com o aumento de ϕ_{O_2} , indicando que nestas condições de deposição a concentração de estanho $[Sn']$ é constante, mas o número de vacâncias de oxigênio $[V_o']$ diminuem com o aumento de ϕ_{O_2} .

A mobilidade (que por definição é a razão entre a velocidade "drift" dos elétrons pelo campo elétrico aplicado) é dada pela expressão [52]:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

onde m^* é a massa efetiva, e τ o tempo de relaxação e e a carga dos portadores. τ depende fortemente do espalhamento, portanto depende dos seguintes fatores:

- cristalinidade;
- contorno de grão;
- espalhamento por impurezas ionizadas ou neutras.

Com relação às amostras da Série A onde trabalhamos com diferentes ϕ_{O_2} , podemos observar que o comportamento de μ (Figura III.1.b) foi influenciado marcadamente pelo espalhamento por contorno

de grão. A medida que observamos um aumento no tamanho de grão (Figura III.12), com consequente diminuição de centros espalhadores localizadas nos contornos de grãos, μ também aumenta. Entretanto, μ continua a crescer até um pouco acima do ϕ_{O_2} médio onde o material apresenta tamanho de grão máximo, indicando que nesta região começam a interferir outros fatores, como por exemplo a cristalinidade (Figura III.13.b). Para altos ϕ_{O_2} a diminuição acentuada dos tamanhos de grãos (e a maior quantidade de centros espalhadores) acarretam o decréscimo dos valores de μ .

Com relação às amostras da Série B, onde trabalhamos com diferentes temperaturas de deposição, verificamos uma clara correlação entre a mobilidade e a intensidade total difratada (ver figuras III.3-b e III.17-a), onde a mobilidade mostra maiores valores para amostras mais cristalinas.

Fator de mérito.

De forma a analisar as características otimizadas de cada amostra, utilizamos um fator que denominamos Fator de Mérito ($F_M = T_x R_y \rho^{-1}$). Este fator será tanto maior quanto maior forem as porcentagens de transmitância visível e refletância no infravermelho próximo e menor a resistividade (ρ) de cada amostra. Os pontos escolhidos para a tomada de medidas foram: na região visível o valor da porcentagem de transmitância correspondente a T_x em $\lambda=550\text{nm}$, e na região do infravermelho próximo o valor da porcentagem de refletância correspondente a R_y em $\lambda=2000\text{nm}$. A Figura IV.2 mostra as curvas obtidas para o Fator de Mérito em função do fluxo de oxigênio (ϕ_{O_2}), temperatura do substrato durante a deposição (T_s) e da espessura (d), onde apresentam valores máximos para: ϕ_{O_2} entre 1,6 e 1,7 cm^3/min , $T_s=350^\circ\text{C}$ e d entre 200 e 400nm.

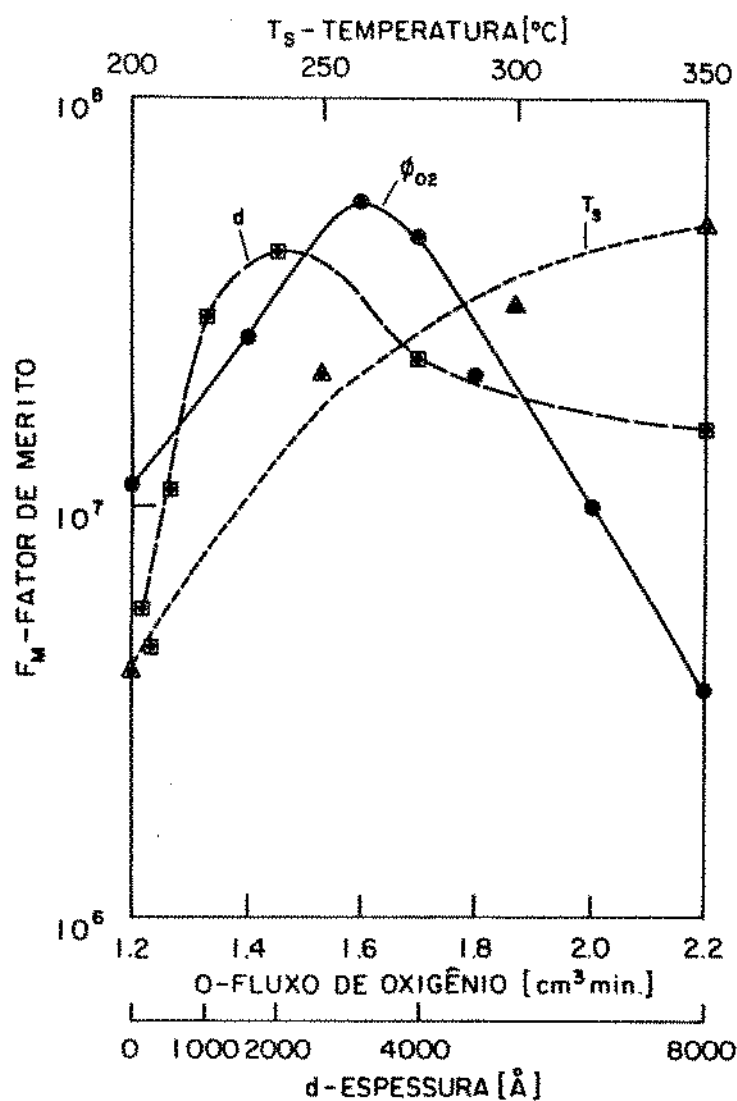


Figura IV.2 - Fator de Mérito em função de ϕ_{O_2} , T_s e d .

CONCLUSOES:

Neste trabalho, foram obtidos filmes de ITO com qualidade comparável aos melhores filmes citados da literatura. Foram correlacionadas as propriedades eletro-ópticas com suas propriedades estruturais determinadas por difração de raios X. Das análises efetuadas, concluímos que:

- Condições de deposição: as propriedades estruturais dos filmes de ITO, bem como as propriedades elétricas, transparência óptica na região visível e refletividade no infravermelho são inter-relacionadas e marcadamente dependentes das condições de deposição, ou seja, do tempo de deposição (que resulta na espessura da amostra) e em particular da temperatura do substrato e processo de oxidação que ocorre durante a deposição. A taxa de deposição (cerca de $75\text{\AA}/\text{min}$) é considerada baixa, mas foi limitada principalmente pela câmara utilizada que não é adequada à produção em larga escala.

- A transmitância visível das nossas amostras atingiram cerca de 87% em $\lambda=550\text{nm}$, e na região do infravermelho próximo cerca de 10% em $\lambda=2500\text{nm}$. O decréscimo da transmitância na região visível, observado para baixos fluxos de oxigênio, indica a decomposição do óxido com a formação de aglomerados metálicos propiciando um aumento na absorção. Da mesma forma, o decréscimo da transmitância visível com a diminuição

da temperatura do substrato durante o crescimento do filme, indica o mesmo fato.

- A refletância visível é muito baixa, ao redor de 10%. A refletância no infravermelho atingiu valores da ordem de 80%. Esta refletância aumentava com o aumento da densidade de portadores. Esta densidade de portadores mostrou-se bastante dependente do fluxo de oxigênio, já que mantivemos a concentração de estanho no alvo constante. Para valores médios de fluxo, as vacâncias de oxigênio e/ou a concentração de estanho, contribuíram para a condução. Para altos valores de fluxo, a formação de complexos favoreciam uma queda nos valores da densidade de portadores.

- Todos os nossos filmes mostraram-se através de difração de raios-X com estrutura cúbica de corpo centrado, com orientação preferencial de crescimento paralela ao plano (222), sendo que durante a análise detetou-se apenas In_2O_3 policristalino. O tamanho de grão e a cristalinidade mostraram-se fortemente dependentes do fluxo de oxigênio, afetando os valores da mobilidade nas diferentes amostras analisadas.

- A temperatura de cristalização (i.e., a transformação da estrutura amorfa em policristalina) situa-se entre 150 e 200°C, dentro das nossas condições experimentais.

- Através de microscopia eletrônica de varredura foi confirmado uma superfície bastante lisa e uniforme para médios e altos fluxos de oxigênio e temperatura. Para baixos fluxos e temperatura, a superfície do filme se mostrou rugosa, indicando a formação de aglomerados metálicos responsável pela queda de transmitância visual.

- O método de crescimento dos filmes que utilizamos oferece vantagens sobre os demais pelo fato de não necessitar de posterior tratamento térmico oxidante ou redutor.

- Sputtering RF em alvo de uma liga metálica de In-Sn é uma boa técnica para se obter filmes finos de ITO com alta qualidade.

- A amostra com melhores propriedades neste trabalho foi obtida com um fluxo de oxigênio de $1,6\text{cm}^3/\text{min}$ (correspondente a uma pressão de oxigênio de $3,6 \times 10^{-4}\text{mbar}$), depositada a uma temperatura de 400°C e com uma espessura de $3000\text{\AA}$. Nestas condições apresentou: transmitância visível de $\sim 85\%$ em 550nm , refletância infravermelha de $\sim 85\%$ em 2500nm e uma resistência de folha de $4,2\Omega/\square$, valores estes comparáveis aos melhores citados na literatura.

APENDICE 1 -INFLUÊNCIA DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS.

Para algumas aplicações específicas, como no caso do uso do filme de ITO como recobrimento para vidros de janelas de edifícios funcionando como filtros de calor, a maior parte dos raios solares não incidem perpendicularmente ao plano da janela. Assim, fizemos um estudo do comportamento das propriedades ópticas apresentadas pelo filme em função do ângulo de incidência. Para a amostra B4 medimos a transmitância óptica (espectrofotômetro Lambda9) em três ângulos de incidência distintos: 30, 45 e 60° em relação à normal, e comparamos ao espectro de incidência normal. Como pode ser visto na Figura A.1, a perda em transmitância na região visível é insignificante, enquanto que o corte da transmitância na região do infra-vermelho próximo é significativo, marcadamente no caso da incidência em ângulos de 30 e 45°, o que é importante para este tipo de aplicação.

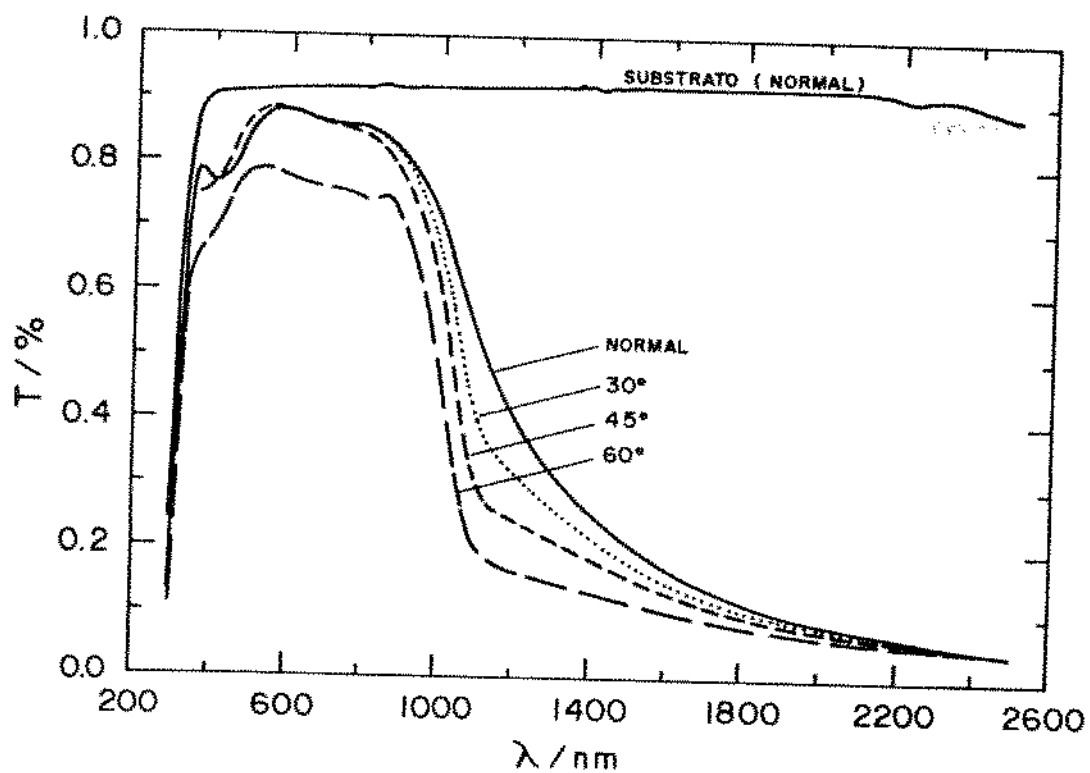


Figura A.1 - Transmitância em função do comprimento de onda para incidência normal (90°), 30° , 45° e 60° em relação à normal.

APENDICE 2 - A ESTABILIDADE DOS FILMES DE ITO FRENTE A CICLOS TÉRMICOS.

Para analisarmos o comportamento dos filmes de ITO frente a ciclos térmicos bem superiores aos encontrados em usos normais, submetemos uma amostra B4 a um teste de estabilidade. Para isto, submetemos a amostra a ciclos alternados 24 horas de ambiente de forno a 60°C para ambiente próximo a 0°C por 90 dias consecutivos. A cada 20 dias eram tomadas as medidas elétricas e ópticas. Pudemos notar que na segunda tomada de medidas, ou seja, após 20 dias, houve uma queda de 5% na refletância na região do infra-vermelho próximo e nenhuma alteração aparente no espectro da transmitância. Em contrapartida, houve um aumento substancial em $R_{\square}$ (cerca de 15%).

Nas medidas subsequentes houve uma estabilização dos valores globais, culminando no final dos 90 dias numa queda de 8% na refletância da região do infra-vermelho próximo, nenhuma alteração no espectro de transmitância (visto que houve interposição das curvas) e cerca de 20% de aumento no valor de $R_{\square}$ (de 9,98 para 12,2 $\Omega/\square$). A Figura A.2 mostra a transmitância e refletância espectral antes e após o teste.

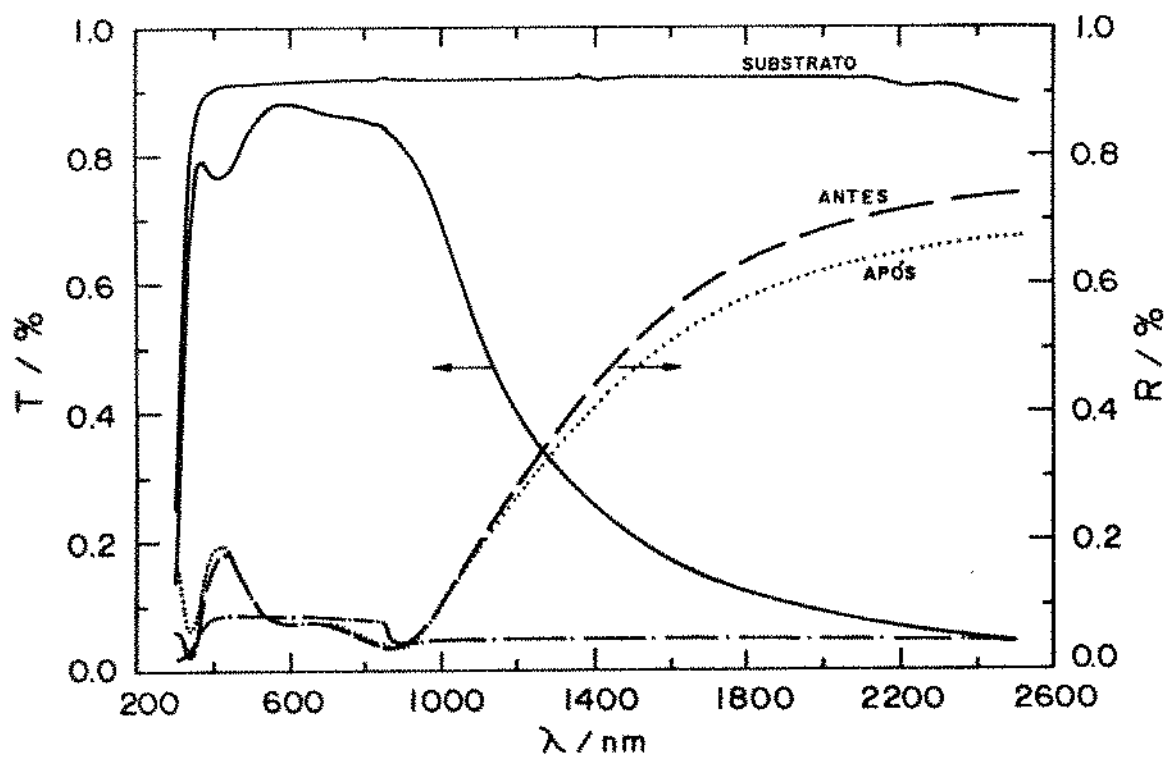


Figura A.2- Transmitância e Refletância espectral da amostra B4 antes e após o teste de estabilidade térmica.

APENDICE 3 - CORRELACAO ENTRE FLUXO DE OXIGENIO E PRESSAO DE OXIGENIO PARA O SISTEMA BAE250-BALZERS.

Normalmente, na maior parte dos trabalhos publicados sobre os filmes eletrocondutores transparentes, podemos notar que o controle da entrada de oxigênio na câmara de deposição é feito pelo controle de pressão da câmara. Como na maior parte dos processos de deposição o argônio também é introduzido na câmara, além do fato das instabilidades de bombeamento (diferentes eficiências de bombeamento para diferentes gases) e degasagem do sistema, este tipo de controle não é tão eficiente quanto o controle da entrada do gás oxidante através de um controlador de fluxo de massa, que foi o método que utilizamos (veja II.4).

Assim, na Figura A.3 apresentamos o gráfico que relaciona o fluxo de oxigênio com a pressão (de oxigênio) da câmara de deposição (pressão inicial= $2,5 \times 10^{-6}$ mbar).

Neste trabalho, estudamos o comportamento de nosso material em um intervalo relativamente pequeno de fluxo e pressão ($1,2 - 2,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ correspondendo a $2,4 - 4,6 \times 10^{-4}$ mbar), pelas limitações mencionadas anteriormente. Na região central deste intervalo destacamos o intervalo ideal de pressão e fluxo ($3,6$ e $3,8 \times 10^{-4}$ mbar correspondente a $1,6$ e $1,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ respectivamente) onde obtivemos as amostras que apresentaram as melhores propriedades eletro-ópticas.

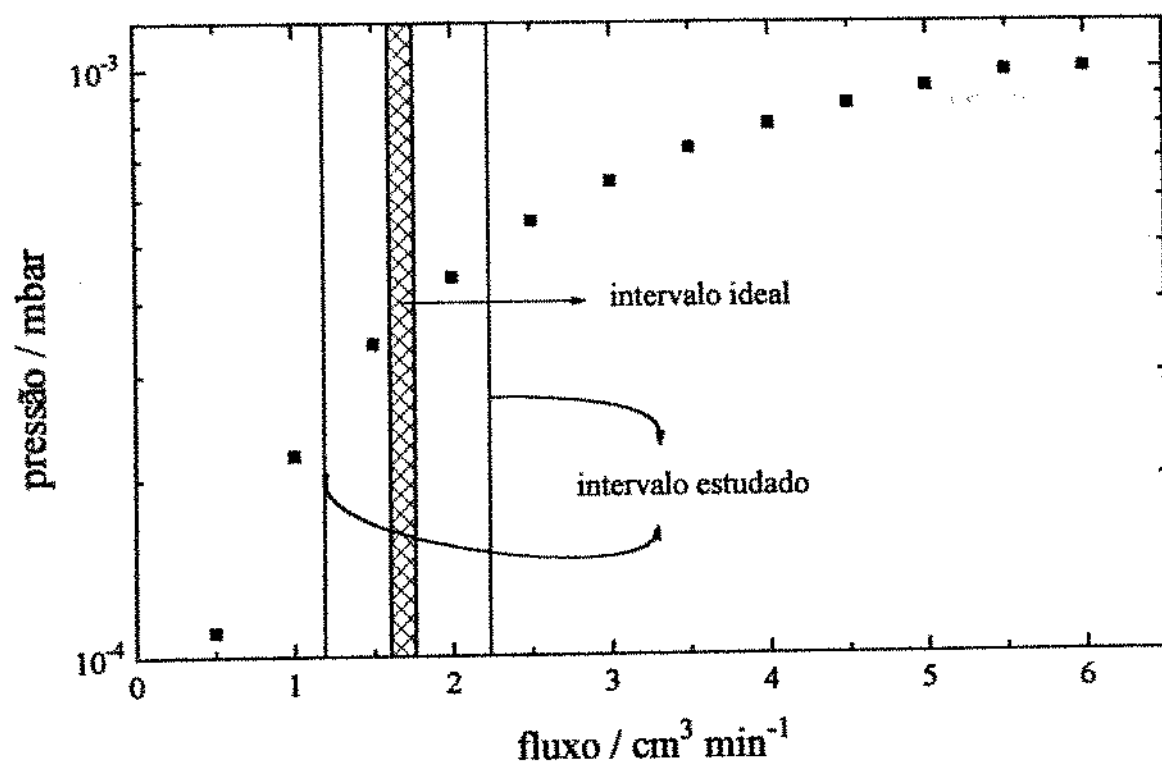


Figura A.3 - ϕ_{O_2} em função da pressão de oxigênio.

VI - REFERENCIAS

- [1] - CHOPRA K. L., Major S., Pandya D. K., Thin Solid Films; 102 (1983) 1.
- [2] - VOSSEN J. L., Phys. of Thin Films; 9 (1977) 1.
- [3] - BADEKER K, Ann. Phys. (Leipzig); 22 (1907) 749.
- [4] - HAMBERG I. (1984) Tese: "Indium-Tin-Oxide thin films: Basic optical properties and applications to energy efficient windows", Goteborg/Chalmers University of Technology.
- [5] - FANTINI M. C. A. (1985) Tese: "Estudo das propriedades ópticas, elétricas e estruturais de filmes vaporizados de $\text{SnO}_2\text{:F}$ "; IFGW/UNICAMP.
- [6] - MANIFACIER J. C., Thin Solid Films; 90 (1982) 297.
- [7] - HOLLAND L. e SIDAL G., Br. J. Appl. Phys.; 9 (1958) 359.
- [8] - HAACKE G., Ann. Rev. Mater. Sci.; 7 (1977) 73.
- [9] - FANTINI M. C. A., J. of Crystal Growth; 74 (1986) 439.
- [10]- FRANK G. e KOSTLIN H., Appl. Phys.; A 27 (1982) 197.
- [11]- FRANK G., KAUER E. e KOSTLIN H., Thin Sol. Films; 77 (1981) 107
- [12]- GILMAN E. J. e PRESTON J. S., Proc. Phys. Soc. London Sect. B; 65 (1952) 649.
- [13]- GILMAN E. J., PRESTON J. S. e WILLIAMS B. E., Philos. Mag.; 46 (1955) 1051.
- [14]- GOODMAN R. D. E MENKE A. G., Sol. Energy; 17 (1975) 207.
- [15]- GROTH R. KAUER E., Philips Tech. Rev.; B 26 (1965) 105.
- [16]- WARTENBURG E. W. e ACKERMAN P. W., Glastech. Ber.; 41 (1968) 55

- [17]- VOSSEN J. L. e KERN W. (eds.), "Thin Film Processes II", Academic Press, San Diego (1991).
- [18]- MAREZIO M., Acta Cryst.; 20 (1966) 723.
- [19]- PAN C. A. e MA T. P., Appl. Phys. Lett.; 37 (1980) 163.
- [20]- PAN C. A. e MA T. P., J. Electrochem. Soc.; 128 (1981) 1953.
- [21]- NATH P. e colaboradores, Thin Sol. Films; 72 (1980) 463.
- [22]- PAW V. D., Philips Res. Repts.; 13 (1958) 1-9.
- [23]- FRANK G., KOSTLIN H. e RABENAU A., Phys. Stat. Sol.; (a) 52 (1979) 231.
- [24]- FAN J. C. C. e BACHNER F. J., J. Electrochem. Soc.; 122 (1975) 1719.
- [25]- GRANQVIST C. G. e NIKLASSON G. A., apost. "Thin Film Technology", Phys. Dept./Chalmers Univ. of Tech. Goteborg (1992).
- [26]- MANIFACIER J. C. e colaboradores, Mat. Res. Bull.; 14 (1979) 163
- [27]- GRANQVIST C. G., Thin Sol. Films; 193/194 (1990) 730.
- [28]- MORRIS J. E. e colaboradores, J. Appl. Phys.; 51 (1980) 3.
- [29]- YAO J. L., HAO S. e WILKINSON J. S., Thin Solid Films; 189 (1990) 227.
- [30]- VALDES L. B., Proceedings of the I.R.E.; (1954) 420.
- [31]- NAGATOMO T., MARUTA Y. e OMOTO O., Thin Sol. Films; 192 (1990) 17
- [32]- HOFFMAN D. M., J. Vac. Sci. Technol.; 13 (1976) 122.
- [33]- RANDHAWA H. S. e colaboradores, Thin Sol. Films; 83 (1981) 267.
- [34]- FRASER D. B. e COOK H. D., J. Eletrochem. Soc.; 119 (1972) 1368
- [35]- SHIGESATO Y. e colaboradores, J. Appl. Phys.; 71 (1992) 3356.
- [36]- KULKARNI S. e BAYARD M., J. Vac. Sci. Technol.; A9 (1991) 1193.
- [37]- SHIGESATO Y. e colaboradores, Appl. Surf. Sci.; 48/49 (1991) 269.
- [38]- KOSTLIN H., JOST R. e LEMS W., Phys. Stat. Sol.; 29 (1975) 87.
- [39]- WABER J. T. e CROMER D. T., J. Chem. Phys.; 42 (1965) 4116.

- [40]- CARLSON D. E. e colaboradores, U. S. Patent 3,811,855 (1974).
- [41]- HALL E. H., Amer. J. Maths.; 2 (1879) 287.
- [42]- HALL E. H., Amer. J. Maths.; 19 (1880) 200.
- [43]- CULLITY B. D., Addison-Wesley Pub. Co.; (1956).
- [44]- FUJINAKA M., BEREZIN A. A., Thin Sol. Fims; 101 (1983) 7.
- [45]- LATZ R. MICHAEL K. e SCHERER M., Japan. J. of Appl. Phys.; 30 (1991) 149.
- [46]- RAY S. e colaboradores, J. Appl. Phys.; 54 (1983) 3497.
- [47]- KORZO V. F. e CHERNYAEV, Phys. Stat. Sol.; 20 (1973) 695.
- [48]- MOLZEN W. W., J. Vac. Sci. Technol.; 12 (1975) 99.
- [49]- TAKAKI S. e colaboradores, Appl. Surf. Sci.; 33/34 (1988) 919.
- [50]- ISHIBASHI S. e colaboradores, J. Vac. Sci. Technol.; A8 (1990) 1403.
- [51]- DRUDE P., Z. Phys.; 1 (1900) 161.
- [52]- OLSEN J. L., "Electron transport in metals" Interscience New York, (1962).