

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Rodrigo Gomes Costa

**Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades óticas e elétricas de filmes
finos de óxido de zinco gálio produzidos via pulverização catódica**

Juiz de Fora

2020

**Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades óticas e elétricas de filmes
finos de óxido de zinco gálio produzidos via pulverização catódica**

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal de Juiz
de Fora como requisito parcial a
obtenção do grau de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Legnani.

Juiz de Fora

2020

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Costa, Rodrigo Gomes.

Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades óticas e elétricas de filmes finos de óxido de zinco gálio produzidos via pulverização catódica / Rodrigo Gomes Costa. -- 2020.

75 p. : il.

Orientador: Cristiano Legnani

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

1. Filmes finos. 2. Óxidos transparentes. 3. Pulverização catódica (sputtering). 4. Propriedades elétricas. I. Legnani, Cristiano, orient. II. Título.

Rodrigo Gomes Costa

"Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades óticas e elétricas de filmes finos de óxido de zinco gálio produzidos via pulverização catódica".

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 14 de agosto de 2020.

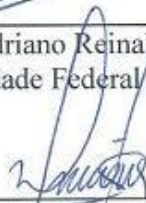
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Cristiano Legnani - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF



Prof. Dr. Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho
Universidade Federal do ABC - UFABC



Prof. Dr. Welber Gianini Quirino
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

“O homem não é mais do que a série dos seus atos.”

– Georg Wilhelm Friedrich Hegel.

Agradecimentos

Em todos os dias da minha vida várias pessoas e instituições colaboraram para que eu trilhasse bons caminhos com firmeza de propósito. De uma lista sem fim de todos que merecem meus mais sinceros agradecimentos, registro aqui alguns.

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, por absolutamente tudo que fizeram por mim e nunca se cansam de fazer. Agradeço ao meu orientador, Prof. Cristiano Legnani, pela paciência para comigo e a boa vontade em me guiar na execução deste trabalho sem me deixar perder a calma, e por cuidar diligentemente dos recursos materiais que nos são necessários na pesquisa. Agradeço aos amigos do grupo de pesquisa, pelo profissionalismo e pelos valores que me foram passados. Agradeço ao Departamento de Física da UFJF, pela oportunidade de aprender a mais bela de todas as ciências aqui com professores que respeito muito. Agradeço à minha *alma mater*, a Universidade Federal e Juiz de Fora, que para muito além da física, inseriu-me num ambiente onde me reconheço agora infinitamente maior do que entrei anos antes. Agradeço a todos os amigos que estudaram comigo durante meus anos de graduação e mestrado na universidade, fico feliz por termos tido a oportunidade de construir nosso caráter juntos.

Agradeço também às instituições que colaboraram para o andamento deste trabalho: a CAPES, FINEP, CNPq e FAPEMIG pelo financiamento, o grupo de pesquisa NANO pela estrutura para realizar os experimentos, o Departamento de Química da UFJF pelas medidas de transmitância ótica e o INMETRO pelas medidas de raios-X.

RESUMO

Neste trabalho uma série de filmes finos de óxido de zinco gálio (GZO) foi depositada via técnica de pulverização catódica de radiofrequência assistida por campo magnético constante (*RF sputtering*). A potência distribuída ao alvo de pulverização, a pressão de trabalho e o valor de fluxo de gás de trabalho mantidos na câmara durante o processo de deposição foram variados a fim de avaliar a influência desses parâmetros nas propriedades óticas e elétricas dos filmes de GZO. O gás utilizado foi argônio. Todas as deposições foram feitas em substratos de vidro limpos e a temperatura ambiente.

A transmitância ótica dos filmes foi aferida com um espectrofotômetro ultravioleta-visível (Shimadzu UV-1800), a espessura com um perfilômetro de ponta (KLA Tencor D-100) e as características elétricas com um sistema de medida via efeito Hall (Ecopia HMS 3000). Algumas amostras foram analisadas estruturalmente por difração de raios-X (Bruker D8 Discover) e microscopia eletrônica de varredura (Fei Quanta 250).

Os filmes de GZO que apresentaram os menores e maiores valores de resistividade elétrica em cada série de variação de parâmetros foram estruturalmente analisados, eles apresentaram orientação preferencial na direção [001], bem como tamanhos médios do cristalito aproximadamente constantes com a variação dos parâmetros de deposição. Todas as amostras exibiram uma alta transparência (superior a 80%) na região visível do espectro eletromagnético, bem como uma alta transparência no infravermelho próximo e um corte na transmitância no ultravioleta próximo. A maior resistividade elétrica obtida foi de $1,07 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ com potência de 120 W pressão de trabalho de 0,14 mBar e fluxo de argônio de 350 sccm. A menor resistividade obtida foi de $1,98 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ com potência de 120 W, pressão de trabalho de 0,14 mBar e fluxo de argônio de 300 sccm. As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram grãos de GZO na superfície de aspecto irregular e com tamanhos dispersos, e que a resistividade elétrica dos filmes diminui à medida que o tamanho médio dos grãos aumenta.

Palavras-chave: filmes finos, óxidos transparentes, pulverização catódica, propriedades elétricas.

ABSTRACT

In this work a series of Gallium-doped Zinc Oxide (GZO) thin films was deposited via Radio Frequency Magnetron Sputtering technique. The sputtering target distributed power, work pressure, and working gas flux kept inside the deposition chamber during the process were varied in order to evaluate the influence of these parameters on the optical and electrical properties of GZO films. The gas used was Argon. The whole set of depositions was carried out onto clean glass substrates at ambient temperature.

The films optical transmittance was measured by a UV-Visible spectrophotometer (Shimadzu UV-1800), the thickness by a tip profilometer (KLA Tencor D-100), and the electrical characteristics with a Hall Effect measurement system (Ecopia HMS 3000). A few samples were analyzed by X-Ray Diffraction (Bruker D8 Discover) and Scanning Electron Microscopy (Fei Quanta 250).

The GZO films which presented the lowest and highest resistivity values in each parameter variation series were structurally analyzed, the samples presented preferred crystal orientation with respect to the [001] direction and showed a near constant crystallinity as the deposition parameters changed. All the samples exhibited a high transparency (higher than 80%) at visible electromagnetic spectrum, high transparency at near infrared (NIR) and a cutoff at UV wavelengths. The highest electrical resistivity obtained was $1.07 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ at a deposition power of 180 W, work pressure of 0.08 mBar, and argon flux of 350 sccm. The lowest resistivity obtained was $1.98 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ at a deposition power of 120 W, work pressure of 0.14 mBar, and argon flux of 300 sccm. The SEM images revealed GZO grain at the films surface of an irregular pattern and disperse sizes. The films electrical resistivity diminished as the grain size rose.

Keywords: thin films, transparent oxides, sputtering, electrical properties.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	10
1 – INTRODUÇÃO.....	14
2 – OBJETIVO	16
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Filmes finos de óxidos condutores transparentes	17
3.2 Óxido de zinco dopado com gálio	18
3.3 Técnicas de deposição	19
4 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
4.1 Pulverização catódica	20
4.2 Efeito Hall.....	22
4.3 Método de van der Pauw	24
4.4 Semicondutores e teoria de bandas.....	25
4.5 Transmitância ótica.....	27
4.6 Figuras de mérito	28
4.7 Difração de raios-X	29
5 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	31
5.1 Preparação dos substratos	31
5.2 Sistema de deposição.....	32
5.3 Deposição dos filmes finos.....	34
5.4 Caracterizações	36
5.4.1 Medidas de espessura	36
5.4.2 Medidas elétricas	37
5.4.3 Medidas óticas	38
6 – RESULTADOS	40

6.1 Variação da potência distribuída ao alvo de pulverização	40
6.1.1 Influência da potência de deposição nas propriedades elétricas.....	41
6.1.2 Influência da potência de deposição nas propriedades óticas.....	43
6.2 Variação da pressão trabalho na câmara de deposição.....	46
6.2.1 Influência da pressão trabalho nas propriedades elétricas.....	47
6.2.2 Influência da pressão trabalho nas propriedades óticas.....	49
6.3 Variação do fluxo de argônio na câmara de deposição	52
6.3.1 Influência do fluxo de argônio nas propriedades elétricas	52
6.3.2 Influência do fluxo de argônio nas propriedades óticas	54
6.4 Figuras de mérito dos filmes depositados.....	57
6.5 Difrátogramas	61
6.6 Microscopia eletrônica de varredura	65
7 – CONCLUSÃO.....	69
8 – REFERÊNCIAS	72

1 – INTRODUÇÃO

Nos dias atuais filmes finos de diversos materiais são utilizados em várias aplicações em eletrônica, sejam eles de natureza orgânica ou inorgânica. Dentre os inorgânicos destacam-se os que são fabricados a partir de filmes finos óxidos transparentes [1]. Eles estão presentes em recobrimentos antirreflexo e anticongelamento, na composição de dispositivos eletrônicos e até mesmo em satélites artificiais [2]. Os filmes finos de óxidos condutores apresentam além de resistividades intermediárias entre metais e isolantes – tipicamente entre 10^{-2} a $10^{-4} \Omega\text{cm}$ –, uma transmitância ótica alta na região visível do espectro eletromagnético (geralmente acima de 80%). Por essas duas características principais, são referidos como TCOs, sigla em inglês para *Transparent Conducting Oxides*.

O TCO mais utilizado em escala comercial é o óxido de índio e estanho (ITO, sigla do inglês *Indium-Tin Oxide*), que apresenta resistividades tipicamente menores que outros TCOs [3] (da ordem de $10^{-4} \Omega\text{cm}$). Ocorre que as reservas do elemento índio no mundo não são tão abundantes, o que torna o seu preço alto e crescente, predizendo que no futuro o ITO será muito caro e inviável em aplicações comerciais rentáveis [4]. Nesse sentido, existe um interesse em estudar outros óxidos condutores e transparentes que ofereçam uma alternativa viável ao ITO. Uma das alternativas amplamente estudadas é o óxido de zinco (ZnO) ou o óxido de zinco alumínio (AZO) [5]. Neste trabalho, o material estudado foi o óxido de zinco gálio (GZO), que apresenta uma condutividade elétrica maior que o ZnO puro devido à presença de gálio como agente dopante.

Dentre várias alternativas para métodos de deposição dos filmes finos de GZO, a escolhida foi a técnica de pulverização catódica¹ de radiofrequência assistida por campo magnético constante (mais conhecida pelo seu nome inglês *RF magnetron sputtering*), que oferece vantagens que são desejáveis em contexto de pesquisa tais como relativa uniformidade de deposição e reprodutibilidade dos experimentos [6].

Na técnica escolhida foram variados três parâmetros durante a deposição, a saber: a potência distribuída ao alvo de pulverização, a pressão mantida na câmara (chamada de pressão de trabalho) e o fluxo de gás de trabalho. Uma série de filmes finos foi produzida com diferentes combinações desses parâmetros e em seguida caracterizações foram feitas

¹ Nota: o nome da técnica de deposição “pulverização catódica por radiofrequência assistida por campo magnético constante” é demasiadamente longo e, para facilitar a experiência do(a) leitor(a), o texto referir-se-á à técnica apenas como “pulverização catódica”, “pulverização” ou seu nome em inglês “*sputtering*”.

nas amostras para avaliar a influência deles nas características dos filmes. O alvo de pulverização utilizado foi de natureza comercial, adquirido da Kurt J. Lesker, composto de 95% de ZnO e 5% Ga₂O₃. Todos os filmes foram depositados sobre substratos de vidro, em temperatura ambiente, que passaram por um protocolo de limpeza antes do uso.

2 – OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é produzir uma série de filmes finos de óxidos de zinco gálio (GZO) pelo método de pulverização catódica e avaliar a influência dos parâmetros de deposição em suas características óticas e elétricas. Diversas combinações de potências distribuídas ao alvo de pulverização, pressões mantidas na câmara de deposição e valores de fluxo de gás de trabalho serão testadas e em seguida caracterizações óticas e elétricas conduzidas nas amostras a fim de aferir características tais como a sua resistividade elétrica e sua transmitância ótica.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Filmes finos de óxidos condutores transparentes

Embora transparência e condutividade elétrica altas sejam essencialmente incompatíveis nos materiais em geral (e.g. vidros são transparentes e isolantes, metais são opacos e condutores), os filmes finos de óxidos condutores e transparentes (TCOs, do inglês *Transparent Conducting Oxides*) são conhecidos por apresentar ambas características em magnitude considerável, na faixa de transmitância ótica acima de 80% para o espectro eletromagnético visível e resistividade elétrica tão baixa quanto $10^{-3} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [1]. Em 1907 Karl Bädeker reportou no periódico *Annalen der Physik* a produção do primeiro filme fino de TCO por oxidação térmica de filmes de cádmio, obtendo filmes finos de CdO [7]. A pós oxidação de filmes metálicos foi um dos primeiros métodos para obtenção de TCOs. Filmes finos de óxido de estanho foram obtidos dessa forma em 1937 [8] e de óxido de índio em 1954 [9]. Desde então vários outros filmes finos de TCOs foram sequencialmente produzidos, assim como novos métodos de deposição e novas aplicações tecnológicas.

Dentre as aplicações modernas dos filmes finos de TCOs estão: diodos emissores de luz [10], células fotovoltaicas [11-13], transistores [14] e lasers de semicondutores [15]. As propriedades óticas e elétricas devem ser levadas em conta nas aplicações dos filmes finos e, além disso, também a estabilidade térmica, resistência a abrasão, função trabalho e a compatibilidade do filme com o substrato, a depender da aplicação em particular. A disponibilidade dos insumos para a produção e a economia envolvida são fatores que também devem ser considerados na escolha do TCO apropriado.

Atualmente, o TCO mais utilizado em larga escala é o óxido de índio estanho (ITO, do inglês *Indium-Tin Oxide*). Existe um problema de caráter econômico no uso do ITO, pois as reservas de índio no planeta são bem mais escassas em comparação a outros elementos, o que torna seu preço alto e crescente [4]. Dado este fato, materiais que sejam alternativas viáveis ao ITO são de grande interesse comercial.

3.2 Óxido de zinco dopado com gálio

A maioria dos compostos binários semicondutores do grupo II-VI (e.g. ZnS, ZnSe e ZnTe) cristalizam-se na estrutura chamada zinc-blend ou na estrutura hexagonal wurtzita (nome que faz alusão ao minério homônimo, figura 1) onde cada ânion é rodeado por quatro cátions formando um tetraedro [16]. O óxido de zinco (ZnO) é um composto semiconductor II-VI cuja ionicidade está no limite entre um semiconductor covalente e iônico [17]. Além das estruturas cristalinas supracitadas, o ZnO também pode apresentar-se na estrutura cúbica como NaCl, atingida em sínteses com altas pressões. Em condições ambientes, a fase cristalina wurtzita é a mais estável [18]. A estrutura zinc-blende do ZnO pode ser alcançada de forma estável apenas com crescimento em substratos de estrutura cristalina cúbica.

O óxido de zinco com estrutura de wurtzita é naturalmente um semiconductor tipo-n (i.e., os portadores de carga majoritários são elétrons), por causa de um desvio da forma estequiométrica pela presença de vacâncias de oxigênio e de átomos de Zn intersticiais [18].

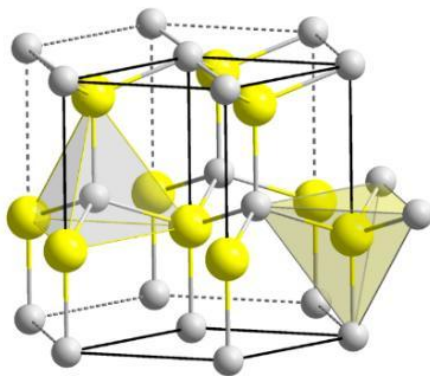


Figura 1. Estrutura cristalina hexagonal de wurtzita.

Quando um elemento do grupo IIIA (B, Al, Ga, In e Tl) é usado como dopante nos sítios de zinco, ele age como um doador de elétrons, e pode-se então obter uma alta densidade de cargas livres num óxido transparente. O elemento gálio é considerado um bom dopante para o ZnO porque seu raio iônico é similar ao do zinco: 67 pm e 76 pm [19], respectivamente; o que evita distorções na rede cristalina quando um átomo de Ga ocupa o

lugar de um átomo de Zn, o que prejudicaria o transporte de cargas e por conseguinte sua condutividade elétrica [20].

3.3 Técnicas de deposição

Existe uma miríade de técnicas de deposição de filmes finos de TCOs, cada uma apresentando suas respectivas vantagens e desvantagens. Dentre as mais conhecidas estão: oxidação térmica [7], deposição química a vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) [21], pirólise por spray [22], pulverização catódica [23] (mais conhecida pelo termo em inglês *Sputtering*), deposição por laser pulsado (PLD, do inglês *Pulsed Laser Deposition*) [15], evaporação térmica [24] e revestimento por rotação (mais conhecido pelo nome em inglês *Spin Coating*) [25].

Cada técnica de deposição tem as suas características operacionais próprias que devem ser levadas em consideração, e em virtude disso seus produtos possuem características diferentes. Neste sentido, é preciso escolher qual técnica se adequa melhor na realização do trabalho. No presente trabalho foi usada a técnica de pulverização catódica, que apresenta as vantagens de ser bem reprodutível, produzir filmes altamente puros, homogêneos e com grande adesão ao substrato.

4 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No presente capítulo serão expostos conceitos que foram importantes na execução do trabalho assim como na compreensão dos resultados de maneira breve.

4.1 Pulverização catódica

Neste trabalho foi utilizada a técnica conhecida como pulverização catódica assistida por radiofrequência com campo magnético constante (mais conhecida por seu nome em inglês *RF magnetron sputtering*). A técnica de *sputtering* em geral consiste em depositar filmes finos por meio de um choque entre partículas e a superfície de um alvo feito do material desejado – geralmente disposto em forma de disco –, e o eventual depósito dos átomos ou moléculas que compõem a superfície do alvo em um substrato. Esse processo pode ocorrer usando elétrons como corpo de choque, íons, nêutrons etc. Majoritariamente usam-se íons devido ao fato destes poderem ser acelerados por campos elétricos e possuírem uma massa muito maior que a de um elétron, permitindo uma transferência de momento linear para o alvo de deposição muito mais eficiente [26].

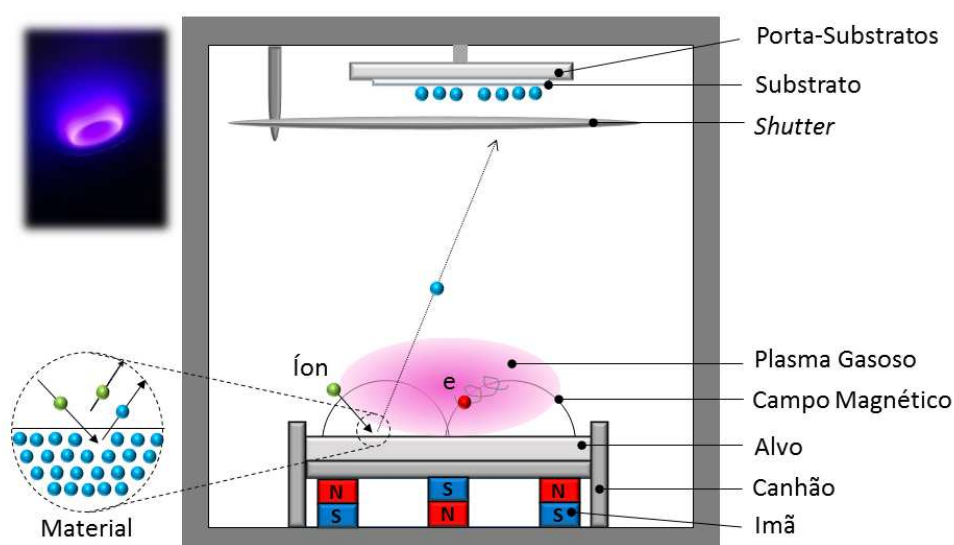


Figura 2. Representação esquemática do processo de deposição por pulverização catódica. Autoria de Thales Faraco.

A figura 2 representa um esquema de um sistema de *RF sputtering*. São dispostos dentro de uma câmara hermética sob vácuo dois eletrodos: o cátodo que é o alvo do material que se quer depositar, e o anodo que é onde ficam os substratos que irão receber o filme. A câmara é mantida a uma determinada pressão, chamada pressão de trabalho, com um gás inerte que não reagirá com as amostras (existem processos de *sputtering* chamados reativos, onde intencionalmente coloca-se um gás para interagir com a amostra, como oxigênio). Uma diferença de potencial alternante (com frequência típica de 13,56 MHz) é aplicada entre os eletrodos, então os átomos do gás são ionizados, adquirindo uma carga positiva. O campo elétrico gerado entre os eletrodos dirige esses íons ao cátodo, onde esses chocam-se com o alvo de pulverização e arrancam átomos do mesmo que, por transferência de momento linear, são levados até o anodo onde finalmente depositam-se sobre os substratos previamente posicionados. Nesse processo de criação do plasma, os próprios elétrons separados dos átomos de argônio, e que estão sendo agora acelerados em direção ao anodo, podem eventualmente se chocar com outros átomos de argônio e contribuir para a sua ionização, criando uma corrente de ionização entre os eletrodos e contribuindo para a formação de mais plasma e um processo de deposição mais rápido [27].

É interessante notar que se o potencial oferecido aos eletrodos não fosse alternante, mas sim constante (*DC sputtering*), e o alvo utilizado fosse de natureza isolante (ou um metal numa atmosfera reativa), haveria um acúmulo de cargas positivas na superfície do alvo que impossibilitaria a continuidade do processo de pulverização. Esse problema é sanado ao usar radiofrequência pois quando o potencial é alternado eventualmente elétrons vão ao cátodo, neutralizando esse acúmulo e permitindo a continuidade do processo de deposição [28].

Na técnica *RF magnetron sputtering* os elétrons chamados secundários, que são emitidos do cátodo quando esse é bombardeado com íons, ficam aprisionados. Ímãs são dispostos sob o cátodo e criam um campo magnético estático afim de constranger o movimento dos elétrons secundários, mantendo-os próximos ao cátodo num movimento conhecido como deriva $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$, fazendo referência à sua direção, onde $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ são os campos elétrico e magnético aos quais os elétrons estão submetidos [26]. A forma como esse campo magnético é configurado faz com que os elétrons secundários formem uma corrente fechada sobre o cátodo, criando cada vez mais ionização e mais plasma, esse fenômeno é visível numa câmara de deposição (em detalhe na figura 2), uma vez que o plasma nessa região fica muito intenso, com uma cor que é característica das transições eletrônicas da espécie gasosa presente na câmara.

4.2 Efeito Hall

O efeito Hall é a aparição de uma diferença de potencial (chamada de tensão Hall) dentro de um condutor, transversal a uma corrente elétrica no condutor e a um campo magnético perpendicular à corrente. Dessa forma o campo elétrico gerado pela tensão hall E_H , a corrente elétrica e o campo magnético formam uma triade orientada no espaço. Esse efeito foi descoberto por Edwin Hall em 1879 [29].

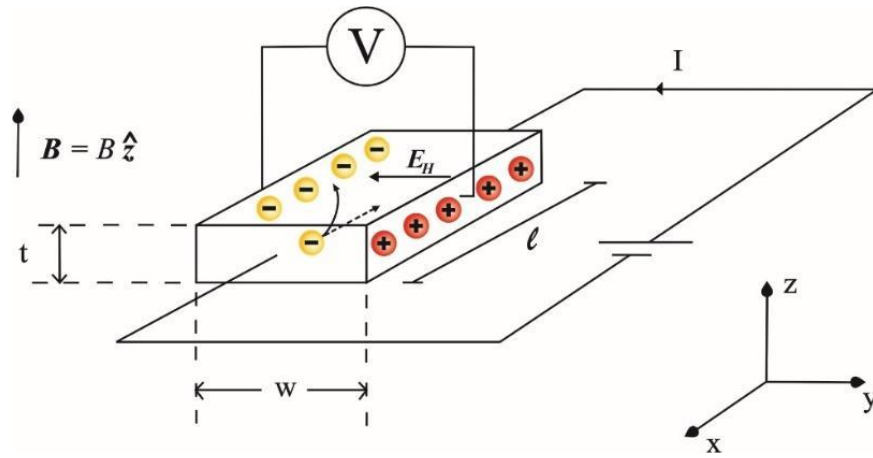


Figura 3. Esquema representativo do efeito Hall. Imagem do próprio autor.

Considere um pedaço de condutor de largura w , comprimento l e altura/espessura t , transportando uma corrente que segue na direção x , como mostrado na figura 3. Na presença de um campo magnético $\mathbf{B} = B \hat{\mathbf{z}}$ os portadores de carga que formam a corrente estarão sujeitos a uma força de Lorentz. Essa força irá defletir os elétrons na direção $(-\hat{\mathbf{y}})$ de forma que ocorrerá um acúmulo de cargas negativas nessa região do condutor, e de maneira simétrica haverá um acúmulo de cargas positivas na região oposta. Dado esse acúmulo de cargas positivas e negativas em determinadas regiões do condutor, aparece a diferença de potencial conhecida como tensão Hall. Essa tensão dá origem a um campo elétrico $\mathbf{E}_H$ que é responsável por uma força elétrica que se opõe à força magnética que criou o acúmulo de cargas até que elas se igualem:

$$q\mathbf{E}_H = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (1)$$

sendo q a carga elementar ($1,6 \times 10^{-19}$ C), v a velocidade dos portadores de carga e $\mathbf{B}$ o campo magnético externo. Temos que a tensão Hall é dada por $|V_H| = |\mathbf{E}_H|w$, sendo w a largura do condutor. Usando isso e desenvolvendo a equação (1), conclui-se que $V_H = vBw$.

Dada a densidade de corrente

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} \quad (2)$$

e sabendo que podemos escrever a mesma densidade de corrente, nesse caso simples, como $j = I/A = I/wt$, com A sendo a área transversal à passagem da corrente definida pelo produto wt , obtém-se:

$$v = \frac{I}{nqwt} \quad (3)$$

Usando (3) conclui-se que

$$V_H = \frac{|IB|}{nqt} \quad (4)$$

Para certas análises é conveniente definir a densidade superficial de portadores de carga

$$n_s = nt = |IB|/q|V_H| \quad (5)$$

Medindo a tensão Hall a partir de valores conhecidos de I , B e q , pode-se determinar a densidade superficial dos portadores de carga em um filme fino semiconductor. O sinal da tensão Hall medida indicará qual o tipo de portador de carga majoritário, que será negativo para o caso dos elétrons.

A resistência de folha R_S do filme (o quociente entre a resistividade elétrica e a sua espessura) pode ser encontrada usando o método de van der Pauw (a ser exibido a próxima seção) e, como esta envolve a mobilidade dos portadores de carga, é possível obtê-la com a equação:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S IB} = \frac{1}{qn_s R_S} \quad (6)$$

4.3 Método de van der Pauw

Para determinar a mobilidade e a densidade de carga de um filme fino é necessária uma combinação de uma medida de resistividade e de tensão Hall. Em 1958 van der Pauw desenvolveu um método [30, 31] que usa uma placa fina de um material de forma arbitrária (que deve ser simplesmente conexo e razoavelmente homogêneo) em contato com quatro pequenos contatos ôhmicos posicionados nas bordas da amostra, como mostra a figura 4.

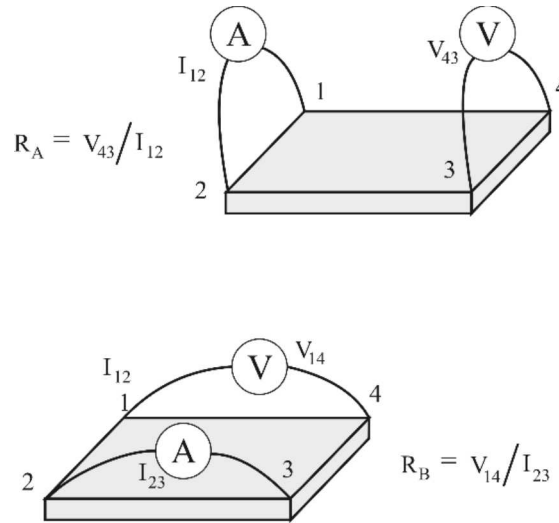


Figura 4. Esquema da medida de resistividade no método de van der Pauw. Imagem do próprio autor.

Van der Pauw demonstrou que existem duas resistências características R_A e R_B , que estão associadas aos terminais correspondentes na figura 4. A equação de van der Pauw as relaciona com a resistência de folha R_S :

$$e^{-\pi R_A / R_S} + e^{-\pi R_B / R_S} = 1 \quad (7)$$

que pode ser resolvida numericamente para encontrar R_S . Conhecida a espessura t do filme, imediatamente determina-se a resistividade $\rho = R_S t$.

Concomitantemente, mede-se a tensão Hall V_H a fim de determinar a densidade de carga superficial n_s . Essa medida é realizada com uma série de aferições de voltagem com

uma corrente constante e um campo magnético fixo que seja perpendicularmente aplicado ao plano da amostra, onde a corrente e a tensão são medidas em pares opostos de contatos (e.g. corrente elétrica medida entre os contatos 1 e 3 e tensão Hall medida entre os contatos 2 e 4). Obtida a tensão Hall, encontra-se rapidamente a densidade superficial usando a equação 5 e a mobilidade usando a equação 6.

4.4 Semicondutores e teoria de bandas

De acordo com a mecânica quântica, um elétron em um átomo ou cristal só pode ocupar certos níveis de energia que são discretos, e energias que estejam entre estes são fisicamente impossíveis. Quando muitos níveis de energia possuem um espaçamento muito pequeno entre si, formam um agrupamento chamado banda de energia. Agrupamentos similares de níveis de energia que não são permitidos são chamados de bandas proibidas. As características das bandas de energia variam de acordo com os átomos constituintes e a sua distribuição na rede cristalina, e sua configuração influencia diretamente nas propriedades elétricas de um material [32].

Os elétrons do material preenchem os níveis de energia dos átomos respeitando o princípio da exclusão de Pauli e, como tendem a minimizar a sua energia, o fazem do nível menos para o mais energético. À temperatura do zero absoluto, onde não haveria energia térmica num sistema, define-se a energia de Fermi como sendo a energia do nível energético mais alto ocupado, onde todos os níveis com energia menor que a energia de Fermi estariam ocupados com probabilidade igual a 1 e todos os níveis com energia acima, desocupados. Em sistemas em temperaturas diferentes de zero, não há uma transição abrupta da probabilidade de ocupação, mas sim uma probabilidade dada pela distribuição de Fermi-Dirac. Nesse caso, define-se então o nível de Fermi, que é um nível de energia hipotético para um elétron, em equilíbrio termodinâmico, que possui 50% de probabilidade de estar ocupado num dado tempo. A posição do nível de Fermi em relação às bandas de energia é de importância capital na determinação das propriedades elétricas. O nível de Fermi não corresponde necessariamente a um nível de energia que existe (e.g. num isolante o nível de Fermi fica no meio da banda proibida), ou sequer precisa que haja uma estrutura de bandas.

A posição do nível de Fermi na estrutura de bandas é importante para a condução eletrônica: as bandas mais próximas dele são chamadas de condução e de valência, localizadas acima e abaixo do nível de Fermi, respectivamente. Apenas elétrons próximos ou acima do nível de Fermi são livres para mover-se ao longo da estrutura do material, já que esses portadores podem saltar entre esses estados parcialmente ocupados. Os estados de mais baixa energia estão completamente preenchidos durante todo o tempo e os de energia mais alta completamente vazios.

Em metais, existem muitos elétrons em níveis de energia próximos ao nível de Fermi, e consequentemente muitos elétrons disponíveis para movimentar-se criando uma corrente elétrica, o que causa a alta condutividade elétrica que os metais apresentam. Para o caso dos metais, as bandas de valência e condução se sobrepõem, com uma densidade de estados governada pela estatística de Fermi-Dirac. Num semimetal, o mesmo ocorre, mas a densidade de estados disponíveis com energia ao redor do nível de Fermi é menor, com uma representação geométrica diferente no plano $E \times D(E)$ (energia E versus densidade de estados com energia E), como mostra a figura 5.

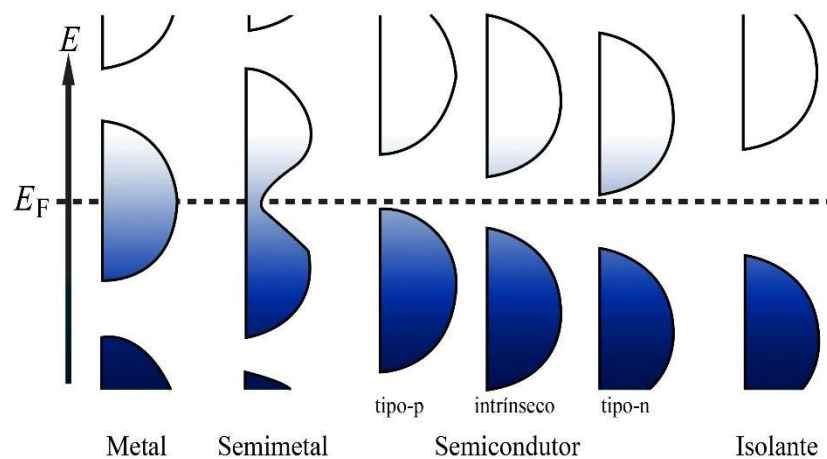


Figura 5. Densidade de estados eletrônicos em função da energia para diferentes tipos de materiais, imagem do autor.

Em isolantes, o número de elétrons é suficiente apenas para preencher bandas de energia mais baixas até a sua fronteira. Nesse caso, o nível de Fermi está no meio de uma banda proibida, então os elétrons não possuem tanta liberdade para se movimentarem pois não existem estados de energia permitidos próximos a esse nível (o que diminui

consideravelmente a condutividade elétrica), visto que a largura da banda proibida é de magnitude considerável.

Em semicondutores intrínsecos (i.e., sem o uso de dopantes), o nível de Fermi está aproximadamente entre a energia mínima da banda de condução e a energia máxima da banda de valência. A condutividade de um material aumenta à medida que a densidade de portadores de carga na banda de condução aumenta. Em semicondutores extrínsecos (i.e., que são dopados com átomos de natureza diferente) os átomos dopantes incrementam a quantidade de portadores de carga majoritários doando elétrons para a banda de condução ou produzindo buracos na camada de valência (um buraco é um portador caracterizado pela ausência de um elétron, se comporta de maneira similar ao elétron, mas como portador de carga positiva). As dopagens feitas com impurezas doadoras cedem elétrons para a rede cristalina matriz (e.g. Ga na rede cristalina do ZnO), formando os chamados semicondutores do tipo n; e as dopagens feitas com impurezas aceitadoras capturam elétrons, formando os chamados semicondutores do tipo p. Para ambos os tipos, aumentar a densidade de dopantes na rede cristalina base aumenta a condutividade elétrica [33].

4.5 Transmitância ótica

Uma das características que são importantes para as aplicações de filmes finos de TCOs (e.g. em eletrônica orgânica) é a sua transmitância ótica, que é uma medida de quão transparente um material é a um determinado comprimento de onda. Por exemplo, em um dispositivo orgânico eletroluminescente (OLED, sigla do inglês *organic light emitting diode*) é necessário que um dos seus eletrodos seja transparente na região visível do espectro eletromagnético para que a luz emitida pelo dispositivo possa sair do mesmo. A transmitância é definida como

$$T = I/I_0 \quad (8)$$

onde I_0 é a intensidade luminosa que incide na amostra e I é a intensidade luminosa que é transmitida pela amostra [34]. Dessa forma a transmitância é um número sem unidade entre 0 e 1, que nesse trabalho será expresso entre 0 % e 100 %.

Tipicamente um espectrofotômetro que realiza medidas de transmitância ótica é composto por uma ou mais fontes de luz (que operam em intervalos de comprimento de onda diferentes) que podem variar os comprimentos de onda emitidos, um detector de intensidade luminosa e suportes para que amostras fiquem no caminho ótico entre a fonte e o detector. A amostra é colocada nesse suporte e todo o aparato fica isolado numa câmara escura, para não haver interferência da luz externa nas aferições. Antes de executar uma medida de fato, é necessário medir a chamada linha de base (mais conhecida pelo termo em inglês *baseline*) apenas do substrato utilizado sem nenhum filme, essa linha posteriormente será descontada pelo software do espectrofotômetro ao realizar medidas com os filmes finos de GZO para garantir que os dados obtidos correspondam apenas ao filme propriamente dito, e não ao sistema substrato + filme.

4.6 Figuras de mérito

Em geral, figuras de mérito se referem a uma análise qualitativa baseada numa comparação quantitativa entre diferentes características de um mesmo tipo de produto. Existem algumas formas de construir figuras de mérito de filmes finos de TCOs usando seus valores de resistência de folha e de transmitância ótica. Para algumas aplicações um determinado balanço entre essas características é necessário e construir figuras de mérito pode ajudar na escolha de um TCO em favor de outro.

As figuras de mérito mais utilizadas são as de Fraser e Cook [35] e de Haacke [36], a última utilizada neste trabalho. A expressão da figura de mérito de Haacke é

$$F = \frac{T^{10}}{R_S} \quad (9)$$

onde F é o valor da figura de mérito, T é a transmitância ótica e R_S é a resistência de folha. Utilizando essa fórmula pode-se construir gráficos que apresentam a figura de mérito de cada amostra produzida em função do parâmetro de deposição que foi variado.

4.7 Difração de raios-X

Wilhelm Röntgen descobriu os raios-X em 1895, e em 1912 Max von Laue observou o primeiro padrão de difração num cristal de sulfato de cobre [37], confirmando a hipótese de que redes cristalinas poderiam ser usadas como um tipo de rede de difração e que raios-X eram um tipo de radiação eletromagnética.

Existem várias formulações para entender a difração de raios-X. William Lawrence Bragg propôs um modelo no qual os raios-X incididos na amostra são refletidos de maneira especular nos planos cristalinos da amostra analisada (ilustrado na figura 6). Assim, os raios-X refletidos por planos adjacentes (separados por uma distância d) se combinam via interferência construtiva quando o ângulo θ entre o plano cristalino e o raio incidente resultar numa diferença de caminho que seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio incidente λ . Essa relação é expressa na lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (10)$$

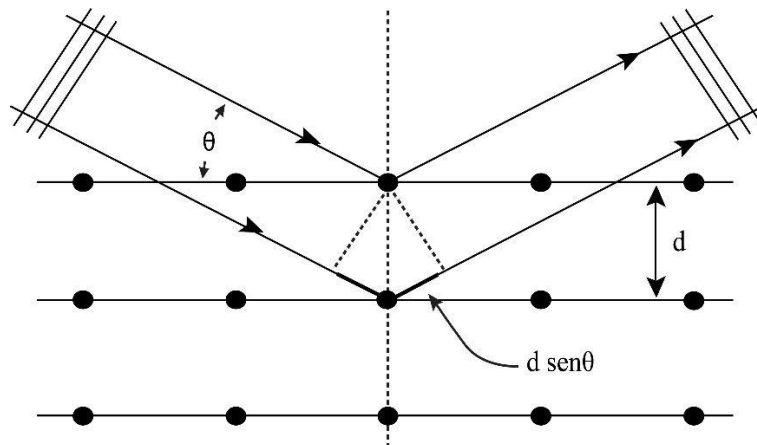


Figura 6. Esquema representativo do modelo proposto por Bragg, imagem do autor.

O padrão de difração de raios-X formado por um determinado cristal se distribui no espaço e é gravado de alguma forma como fotografias. Para algumas análises esse padrão é convertido em uma representação de intensidade do raio difratado em função do ângulo de reflexão. Fazendo uso do extenso banco de dados que foi criado durante o século XX de

padrões de difração de diversos cristais, uma análise comparativa pode tanto sugerir a natureza de um composto desconhecido quanto ajudar a decifrar em que fase cristalina o material se encontra.

5 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo discorrerá sobre os aparatos utilizados no trabalho e os métodos experimentais de fabricação das amostras e de suas caracterizações.

5.1 Preparação dos substratos

Neste trabalho foram usados substratos de vidro comercial. Primeiramente esses são cortados para possuírem as dimensões 1,25 cm x 2,5 cm. Para poder receber os filmes finos de GZO esses substratos precisam passar por um processo de limpeza, a fim de remover impurezas que atrapalhem a deposição do material e tornem o filme menos aderente e mais rugoso. O primeiro passo da limpeza é deixar os substratos de molho durante 24 horas numa solução de 95% de água deionizada e 5% de detergente alcalino. Em seguida os substratos dentro dessa solução passam por 30 minutos de agitação ultrassônica a temperatura de 60°C. Depois a solução na qual os substratos estão mergulhados é substituída apenas por água deionizada, que passa novamente por 30 minutos de agitação ultrassônica a temperatura de 60°C. A água deionizada é substituída novamente e o processo de agitação repetido, e isso é feito até que não sobre vestígio visual do detergente alcalino. Tipicamente são necessárias três trocas de água para atingir um resultado satisfatório. Nesse momento, troca-se a água deionizada por acetona, que passa por mais 30 minutos de agitação a 60°C. Finalmente, troca-se a acetona por álcool isopropílico, e pela última vez os substratos são submetidos a 30 minutos de agitação ultrassônica a temperatura de 60°C.

Os substratos limpos dessa maneira são armazenados em um recipiente de vidro imersos em álcool isopropílico. No momento em que são usados para receber um filme de GZO, são secos com o auxílio de uma pistola de gás nitrogênio.

5.2 Sistema de deposição

O sistema de deposição (da marca M-BRAUN, mostrado na figura 6) usado neste trabalho é composto por várias estruturas, mas nem todas elas foram utilizadas; ele fica localizado no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Grupo de Nanociência e Nanotecnologia (NANO) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Dentre as estruturas utilizadas destacam-se uma *glovebox* e sua interface para entrada e saída de materiais, a câmara de vácuo onde realizam-se deposições e a interface de seus controladores, evidenciados na figura 7.

No interior da *glovebox* conserva-se uma atmosfera de gás nitrogênio, que é constantemente reciclada por meio de um mecanismo de circulação que expulsa pequenas porções de gás do interior da câmara para a atmosfera exterior e injeta de volta nitrogênio armazenado num cilindro. A função que a atmosfera de nitrogênio desempenha é conservar todos os materiais e dispositivos dispostos em seu interior livres das intempéries externas – em particular da água e do oxigênio do ar ambiente – que prejudicam sua longevidade e funcionamento. Essa estrutura é dotada de luvas para trabalhar nos objetos no interior da chamada atmosfera seca, e de uma antecâmara com portas de comunicação – onde pode-se rapidamente trocar o ar atmosférico por gás nitrogênio e vice-versa –, admitindo entrada e saída de objetos.



Figura 7. *Glovebox* e câmara de deposição no LEO com detalhe para a interface de controle.

A câmara de deposição, mostrada na figura 8, possui duas portas através das quais pode ser acessada, uma que abre para a atmosfera seca da *glovebox* (tipicamente utilizada em regime de trabalho) e outra que abre para a atmosfera ambiente (geralmente usada para manutenções). Em seu interior estão dispostos dois pares de eletrodos onde são usados tipos diversos de recipientes (conhecidos como cadinhos) no processo de deposição por evaporação termorresistiva; encontra-se também instalado o canhão de pulverização catódica, inclinado em relação ao porta-substratos, esse que fica no topo da câmara, a uma distância de 8,5 cm, apoiado sobre um suporte capaz de rotacionar a uma velocidade constante. Para evitar superaquecimento do alvo de pulverização há um sistema fechado de circulação de água que passa pelo canhão de *sputtering*. Existe um obturador metálico (mais conhecido pelo nome inglês *shutter*) logo abaixo do porta-substratos que pode ser deslocado sob demanda a fim de controlar o início e o fim de um processo de deposição. No interior da câmara existem válvulas que controlam a entrada de gases armazenados em cilindros (e.g. argônio que foi utilizado neste trabalho) e a saída de gases através de uma bomba mecânica selada a óleo (fabricada pela Edwards) e uma bomba mecânica turbomolecular (fabricada pela Pfeiffer Vacuum, modelo HiPace 300). São necessárias duas bombas com mecanismos de funcionamento diferentes pois essas operam em regimes de pressão diferentes.

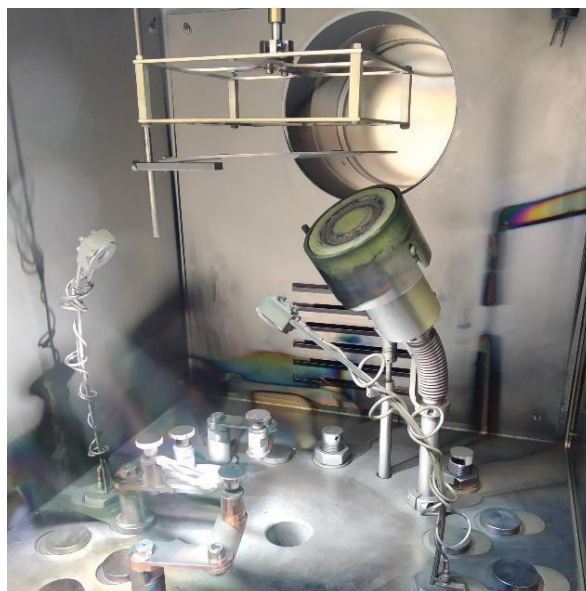


Figura 8. Interior da câmara de deposição utilizada nos experimentos com o alvo de GZO posicionado no canhão de pulverização.

Uma vez que o aparato experimental está montado (como descrito na seção seguinte), a interface de controle permite preparar o ambiente de deposição e modificar os parâmetros de deposição desejados. A entrada do gás a ser ionizado na câmara durante a deposição é coordenada por um controlador digital de fluxo de massa da marca Sierra Instruments, modelo FloBox 954, que permite dosar a admissão de gases mensurada em sccm (centímetro cúbico por minutos padrão, sigla do inglês *standard cubic centimeters per minute*).

Como durante o processo de pulverização catódica as bombas de vácuo permanecem em operação constante e é necessária uma injeção constante de gás inerte para ionização, a pressão trabalho no interior da câmara será regulada por uma válvula que fará o balanço entre a entrada e saída para atingir um regime estacionário de pressão. Essa válvula possui um controlador digital da marca MKS, modelo 600 Series.

Na câmara de deposição em questão é possível depositar vários materiais – orgânicos e inorgânicos – via evaporação termo resistiva, além da pulverização catódica. Cada processo em particular requer que o sistema saiba dados tanto do material quanto o método a ser empregado. Essa função é cumprida pelo controlador fabricado pela INFICON, modelo SQC-310 C. As configurações impostas nesse computador dizem respeito aos limites de potência que pode ser distribuída aos materiais a serem pulverizados. Demais funcionalidades não foram utilizadas.

Para que a eficiência de transferência de potência entre o circuito elétrico do sistema e o canhão de pulverização seja máxima, é necessário que suas impedâncias sejam aproximadamente iguais [38]. O sistema conta com um regulador de impedância fabricado pela Seren, modelo MC2, que pode agir tanto em modo automático quanto manual. Finalmente, um controlador da potência distribuída ao alvo de pulverização, também fabricado pela Seren, modelo R601, compõe a interface do sistema de deposição com a qual o usuário lida durante os experimentos.

5.3 Deposição dos filmes finos

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais realizados para deposição dos filmes finos de GZO em detalhes.

Para a deposição dos filmes de óxido de zinco gálio os substratos de vidro são limpos seguindo o algoritmo descrito na seção 5.1. Uma vez que os filmes estejam depositados é necessário saber sua espessura. Então, logo após a limpeza e secagem dos substratos é feita uma marca de tinta lavável com caneta retroprojetora de uso comum, que é retirada posteriormente revelando o substrato nu e a formação de um degrau na fronteira da marca, entre uma região com filme depositado e outra não, onde serão tomadas medidas de espessura via perfilometria de ponta. Os substratos são fixados num porta-substratos metálico que é colocado no topo da câmara de deposição. O alvo de pulverização utilizado foi adquirido da Kurt J. Lesker, composto de 95% de ZnO e 5% Ga₂O₃, com pureza de 99,998% e densidade 3,78 g/cm³. As dimensões do alvo em forma de disco são: 3” de diâmetro e 0,125” de espessura.

A câmara de deposição é evacuada até atingir pressões base tão baixas quanto 10⁻⁶ mBar e, antes do processo de pulverização catódica iniciar efetivamente é tratada com purgas de argônio, a fim de remover eventuais impurezas que estejam no interior da mesma e deixar uma atmosfera residual de gás inerte. O procedimento adotado foi: uma vez que a pressão base tenha sido atingida, injeta-se argônio durante dois minutos a uma taxa de 300 sccm; então cessa-se a injeção e durante dez minutos as bombas de vácuo retornam o sistema para a sua pressão base. Esse procedimento é repetido por três vezes.

Operando na interface de controladores do sistema de deposição são definidos a potência distribuída ao alvo de GZO e a pressão de trabalho que se manterá na câmara durante todo o processo de pulverização, bem como o fluxo de Ar a ser utilizado. Como procedimento de conservação do alvo, a potência distribuída ao mesmo é aumentada a uma taxa de aproximadamente 20 W/min [39], pois taxas mais altas poderiam ocasionar trincas. Ao atingir a potência desejada, o porta-substratos é posto para rotacionar e o obturador é aberto, marcando o início da deposição. O plasma de argônio pode ser observado na figura 9. Findado o processo, o obturador é fechado e a potência começa a ser diminuída na mesma taxa em que foi aumentada até que chegue a zero. Após o resfriamento do alvo a câmara é preenchida de gás nitrogênio até atingir a pressão atmosférica, então as amostras podem ser retiradas para outro ambiente e seguirem para caracterização.

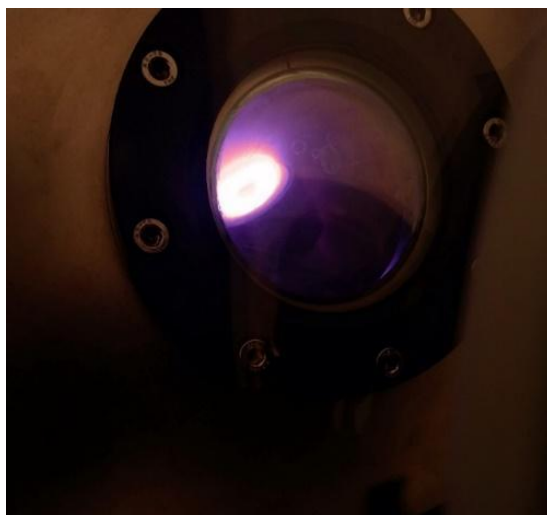


Figura 9. Imagem do plasma de argônio formado sobre o canhão de pulverização durante o processo de deposição.

5.4 Caracterizações

5.4.1 Medidas de espessura

Após a deposição do filme de GZO sobre o substrato de vidro, remove-se a tinta lavável colocando as amostras em álcool isopropílico e as submetendo a agitação ultrassônica por alguns segundos. Essas amostras são secas com uma pistola de gás nitrogênio e então seguem para as medidas de espessura.

A técnica de perfilometria de ponta empregada consiste em usar uma agulha como um sensor de altura, que é arrastada sobre a superfície do filme fino e registra no computador o seu perfil. Um software permite medir diferenças de altura no perfil registrado. Ao remover a tinta lavável, um degrau é revelado entre uma região onde há filme depositado e outra não, e o registro do perfil dessa região fornece a espessura do filme obtido.

O perfilômetro utilizado nessas medidas é da marca KLA Tencor, modelo D-100, mostrado na figura 10. A força impressa pela agulha de medição nos filmes foi de 1 mgf, e a velocidade de varredura sobre a superfície foi de 0,05 mm/s. Para obter a espessura de uma amostra em particular, mede-se a altura do degrau formado em diferentes regiões do substrato, e então é tomada a média aritmética desses valores, de forma que essa média será utilizada para representar a espessura obtida em uma determinada deposição.

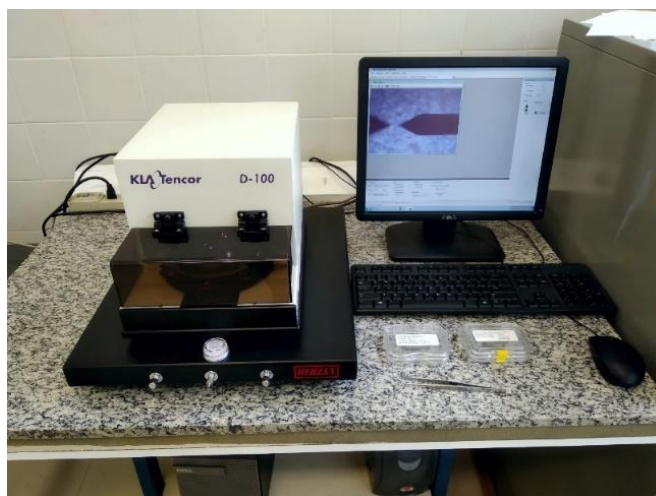


Figura 10. Perfilômetro KLA Tencor D-100 utilizado para aferir a espessura dos filmes de GZO.

5.4.2 Medidas elétricas

De posse da espessura das amostras, as caracterizações elétricas foram feitas usando uma sistema de medidas via efeito Hall da marca Ecopia, modelo HMS-3000, que conta com um provador de quatro pontas e um suporte fixador para colocar a amostra numa geometria que permita a utilização do efeito Hall e do método de van der Pauw. A corrente utilizada nas medidas e o campo magnético foram fixados em 2 mA e 0,564 T respectivamente. Com esse sistema de medida foi possível aferir a concentração de portadores de carga nos filmes depositados, sua mobilidade, a resistência de folha e a resistividade. A figura 11 mostra o aparelho utilizado.

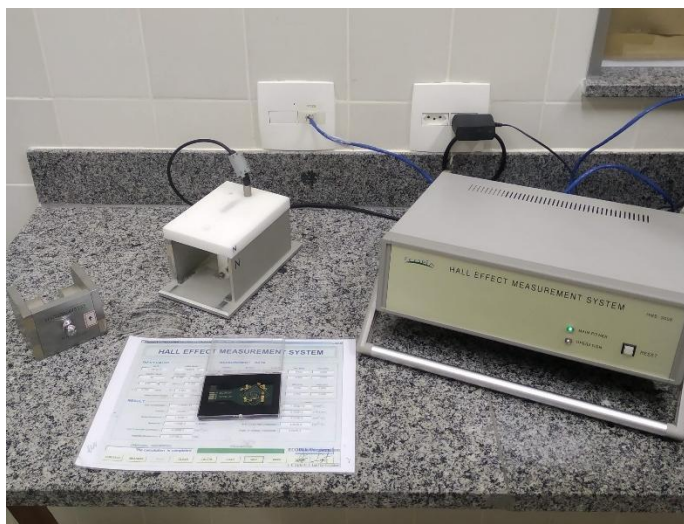


Figura 11. Sistema de medidas via efeito Hall Ecopia HMS-3000 utilizado neste trabalho.

5.4.3 Medidas óticas

A transmitância ótica dos filmes finos de GZO depositados foi medida num espectrofotômetro ultravioleta-visível da marca Shimadzu, modelo UV-1800, do Departamento de Química da UFJF em uma parceria multiusuário. A figura 12 mostra o equipamento que foi utilizado.

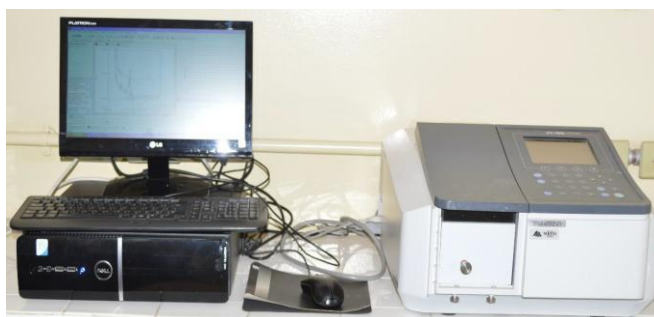


Figura 12. Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 utilizado neste trabalho.

A transmitância ótica foi aferida no intervalo de comprimentos de onda entre 300 nm e 1100 nm. O passo da medida foi de 0,2 nm. Como referência de medida (*baseline*) foi utilizado um substrato de vidro limpo (conforme protocolo de limpeza descrito adiante), a figura 13 apresenta a transmitância ótica do substrato sem filme depositado para referência.

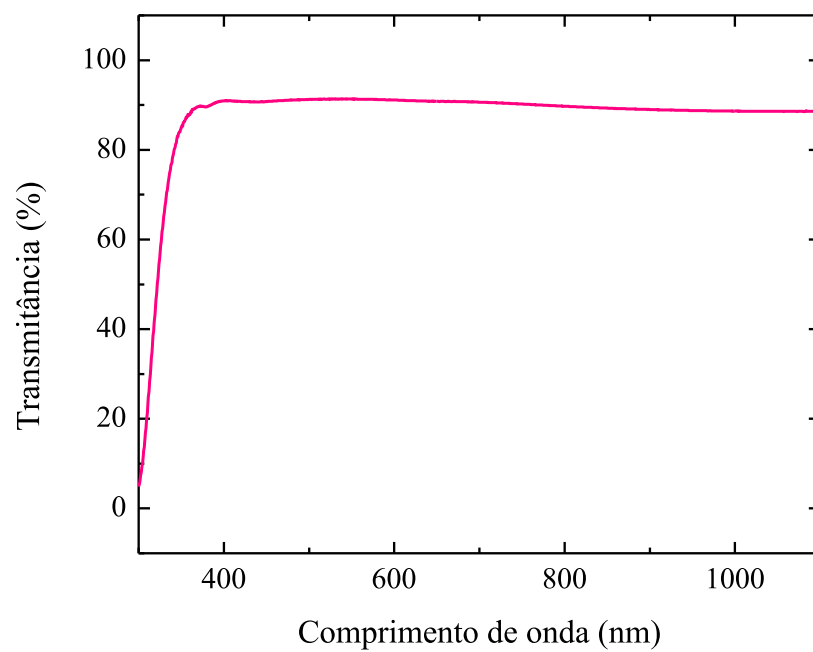


Figura 13. Transmissão de uma amostra de substrato de vidro em função do comprimento de onda da luz incidente.

6 – RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos experimentalmente. Inicialmente foi variada a potência distribuída ao alvo de pulverização com uma pressão trabalho e um valor de fluxo de argônio fixos. Após concluídas as caracterizações dessa série, a amostra que apresentou a menor resistividade elétrica teve sua potência de deposição escolhida como parâmetro ótimo. Em seguida, foi fixada essa potência otimizada e variada então a pressão de trabalho dentro da câmara durante a deposição. O mesmo crivo de menor resistividade definiu qual pressão de trabalho otimizava as propriedades dos filmes, essa foi fixada e então os valores de fluxo de argônio foram variados e assim foram obtidos os parâmetros que minimizam a resistividade dos filmes finos de GZO pulverizados no sistema de deposição do LEO.

6.1 Variação da potência distribuída ao alvo de pulverização

A primeira série de deposições objetiva analisar qual a influência da potência distribuída ao alvo de pulverização nas propriedades óticas e elétricas dos filmes finos de GZO. Baseado em experiências prévias [39] a pressão fixada inicialmente foi 0,08 mBar, e o fluxo de argônio 300 sccm. A potência foi variada de 80 W a 180 W, com passo de 20 W de um experimento para outro. Estudos anteriores do grupo NANO indicam que as propriedades elétricas de filmes de ZnO com alumínio são fortemente dependentes da sua espessura quando depositados via *RF sputtering* [39], considerou-se que a princípio os filmes de GZO exibiriam o mesmo comportamento. Para mitigar essa influência em todas as séries de experimentos, tentou-se manter a espessura dos filmes em torno de 300 nm, calculando tempos de deposição que correspondam a tal, baseados na taxa de deposição correspondente a cada deposição.

Para cada amostra produzida, uma simples razão entre a espessura aferida via perfilometria e o tempo que levou a deposição revela a taxa de deposição em função da potência, que é mostrada na figura 14. A taxa de deposição exibiu um comportamento linearmente crescente com a potência de pulverização. Um ajuste linear permite extrapolar

os dados para prever qual seria a taxa de deposição para uma determinada potência, procedimento esse que foi adotado toda vez que uma nova potência seria testada. Caso a espessura ficasse muito distante dos 300 nm estabelecidos como objetivo, a amostra era desconsiderada e o experimento repetido corrigindo o tempo de deposição.

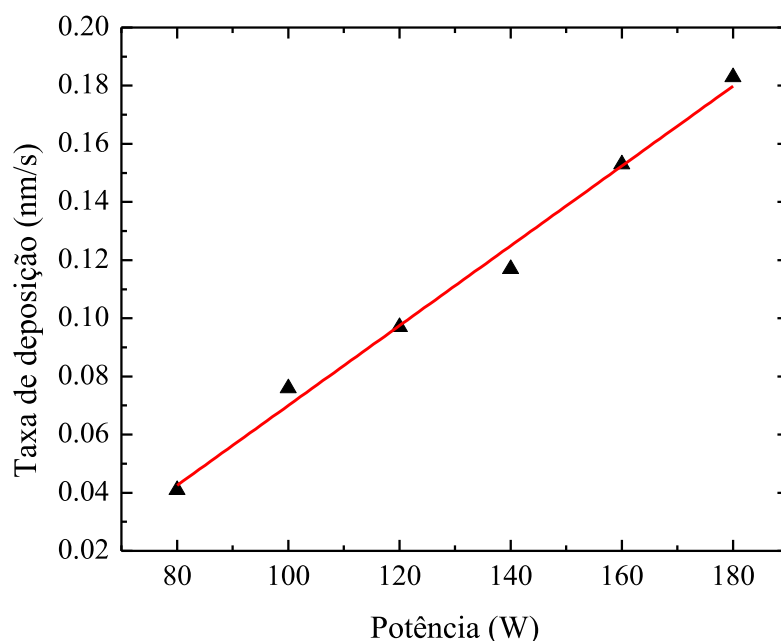


Figura 14. Gráfico da taxa de deposição em função da potência distribuída ao alvo de pulverização catódica.

6.1.1 Influência da potência de deposição nas propriedades elétricas

As medidas realizadas via efeito Hall e método de van der Pauw são apresentadas na figura 15, como função da potência de pulverização catódica. Analisando o gráfico, observamos que a resistividade elétrica dos filmes finos de GZO diminuiu com o aumento da potência de pulverização catódica até um certo ponto, obtendo um mínimo em 120 W com um valor de $2,47 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Aumentando a potência para além de 120 W observou-se um acréscimo considerável nos valores de resistividade, chegando a um máximo de $7,57 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ em 180 W.

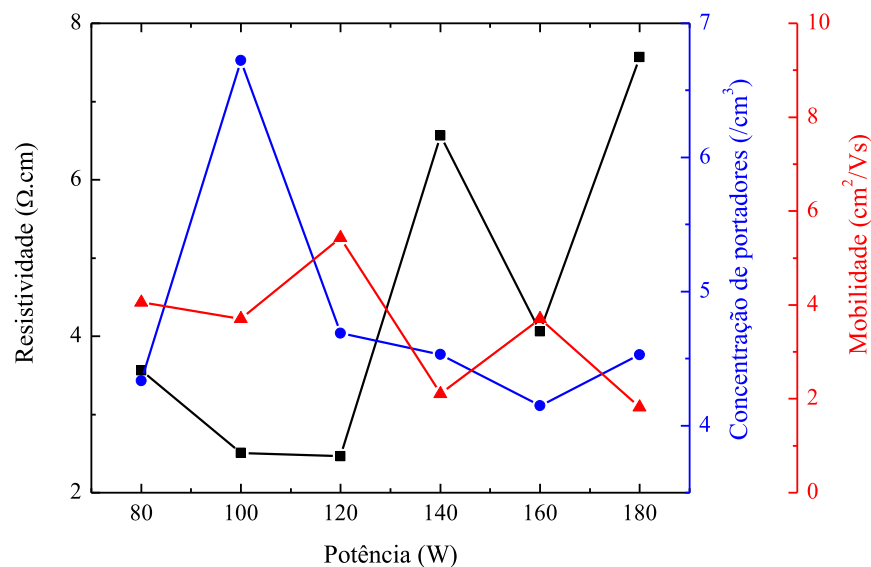


Figura 15. Resistividade, concentração de portadores e mobilidade dos portadores nos filmes finos de GZO como função da potência de pulverização catódica.

Essa variação da resistividade elétrica dos filmes de GZO em função da potência se deve ao fato da própria ser função da densidade de portadores de carga (elétrons no caso do GZO) e da sua mobilidade dentro do material $\rho = 1/ne\mu$ [33]. A resistividade será tão menor quão maior for o produto entre a densidade de portadores e a sua mobilidade. Como a potência distribuída ao alvo de pulverização catódica modifica a taxa com a qual o filme é depositado (em particular modifica a energia cinética com que os átomos do alvo viajam na câmara), isso modifica a maneira com a qual ele se conforma no substrato, o que impacta diretamente sua dinâmica de transporte de cargas e, por conseguinte, sua resistividade. Conforme a potência de pulverização aumenta, a concentração de portadores também aumenta, pois aumenta a quantidade de defeitos como átomos de Zn intersticiais e vacâncias de oxigênio, que contribuem com mais cargas livres na rede cristalina.

A tabela 1 apresenta os valores de concentração de portadores de carga (n), resistência de folha (R_s), mobilidade dos portadores (μ) e resistividade (ρ) dos filmes finos de GZO obtidos variando a potência de pulverização. Os valores negativos para a concentração de portadores significam que portadores de carga são elétrons.

Potência (W)	n (10 ²⁰ cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	R _s (Ω/□)	ρ (10 ⁻³ Ωcm)
80	-4,33±0,01	4,05±0,01	126,00	3,57
100	-6,72±0,02	3,70±0,01	90,90	2,51
120	-4,69±0,02	5,43±0,02	85,70	2,47
140	-4,53±0,01	2,11±0,01	228,00	6,57
160	-4,15±0,01	3,71±0,01	147,00	4,06
180	-4,53±0,01	1,82±0,01	280,00	7,57

Tabela 1. Valores de concentração de portadores de carga (n), mobilidade dos portadores (μ), resistência de folha (R_s) e resistividade (ρ) em função da potência de pulverização catódica. Os desvios estão abaixo da precisão mostrada para R_s e ρ.

No mesmo sistema de deposição do LEO, Silva, H. O. [5] conduziu um estudo similar de variação de parâmetros com um alvo de ZnO puro. Em comparação com as potências testadas nas amostras deste trabalho, Silva observou nos filmes de ZnO intrínseco um número de portadores de carga consideravelmente menor (de $-5,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a $-1,95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), o que mostra que a adição de átomos de gálio na rede do ZnO de fato contribuiu para o aumento de cargas livres. Em contrapartida, os portadores de carga nos filmes de ZnO apresentaram mobilidades bem mais altas (de $15,25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a $21,64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), o que indica que a adição de átomos de gálio prejudicou essa propriedade, possivelmente porque esse processo causa distorções na rede cristalina que comprometem a mobilidade dos portadores de carga, já que a posição que os dopantes assumirão na rede não é controlada.

6.1.2 Influência da potência de deposição nas propriedades óticas

A figura 16 apresenta os espectros de transmitância ótica obtidos para os filmes de GZO variando-se a potência de pulverização. É possível observar pequenas variações entre um espectro e outro quando todos estão sobrepostos. Isso se dá não somente pela variação

da potência na fabricação das amostras, mas também por flutuações em suas espessuras que permitem a formação de franjas de interferência (diferenças na amplitude da onda medida por causa da interferência entre os feixes que seguem caminhos ligeiramente diferentes dentro do filme), largamente observadas em filmes finos de diversas naturezas.

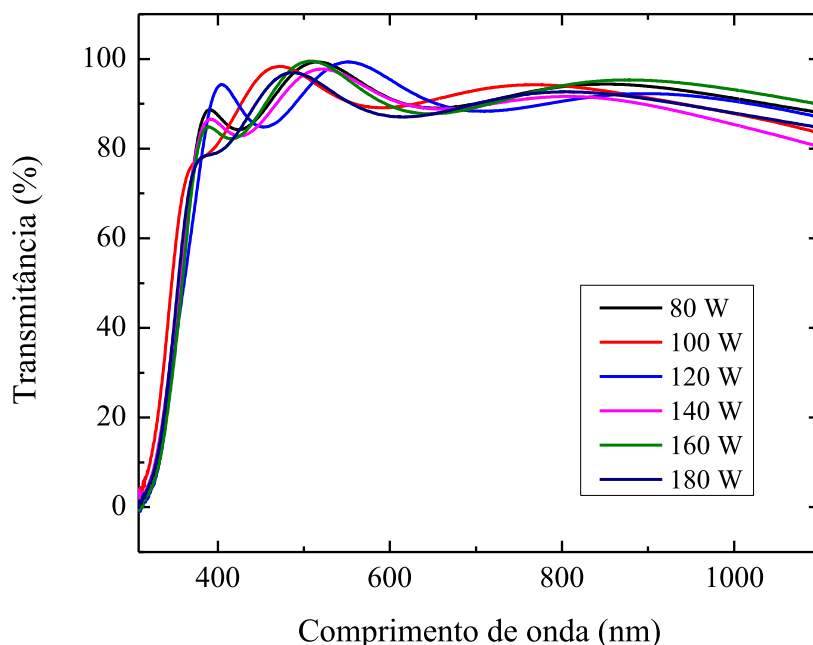


Figura 16. Espectros de transmitância ótica dos filmes finos de GZO para diferentes valores da potência de pulverização catódica.

Como mostra o gráfico, todos os filmes desta série apresentaram uma alta transmitância ótica na região visível do espectro eletromagnético (de 380 nm a 740 nm para um olho humano típico), de mais de 85%. Em comprimentos de onda menores que 380 nm observa-se um corte abrupto na transmitância, isso é devido ao ZnO absorver energia na região correspondente ao ultravioleta. Em comprimentos de onda acima de 740 nm, no chamado infravermelho próximo (chamado na literatura de NIR, sigla em inglês para *near infrared*), a transmitância também foi alta, acima de 85%, independente da potência distribuída ao alvo de pulverização.

A comissão internacional de iluminação (CIE, sigla do francês *Commission internationale de l'Eclairage*) determinou uma curva de resposta fotópica para o olho humano, isto é, como um olho saudável típico reage às cores [40]. Nesse padrão

internacional, para condições de iluminação diurna está dado que o olho humano é mais sensível à radiação com comprimento de onda de 555 nm, que é luz verde. Esse valor foi usado de maneira heurística para julgar as transmitâncias dos filmes depositados sob diferentes potências, visto que todos são muito transparentes.

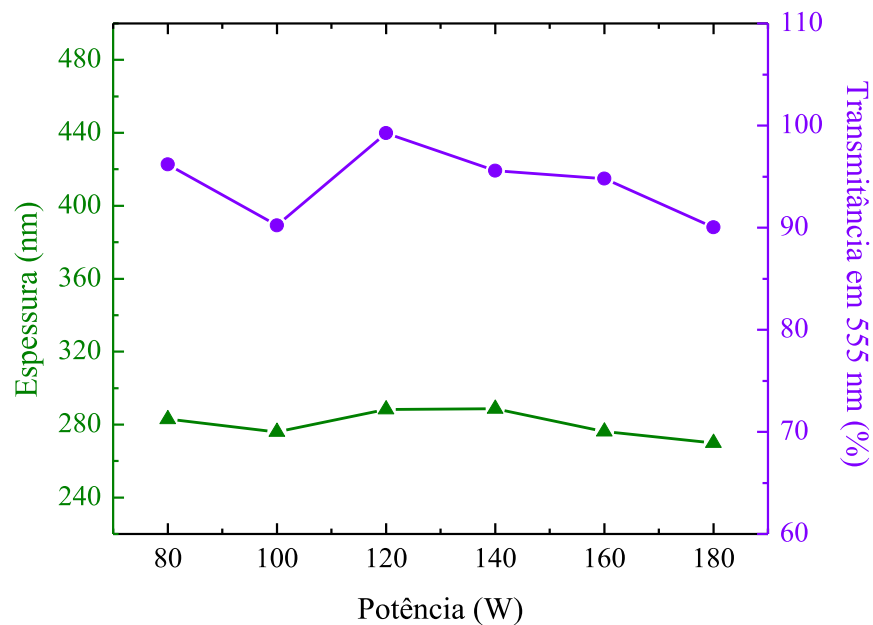


Figura 17. Espessura dos filmes de GZO e suas transmitâncias em 555 nm em função da potência de pulverização catódica.

A figura 17 mostra que as espessuras obtidas ficaram em torno do valor pretendido com uniformidade razoável entre si (desvio padrão de 7,5 nm), e que todos os filmes são muito transparentes (no mínimo 90%) ao comprimento de onda de 555 nm. Na tabela 2 estão dispostos os valores de espessura (t), e transmitância ótica em 555 nm ($T_{555 \text{ nm}}$) em função da potência de pulverização catódica.

Potência (W)	t (nm)	T_{555nm} (%)
80	282,85	96
100	276	90
120	288,29	99
140	288,57	95
160	276,14	94
180	270	90

Tabela 2: Valores de espessura dos filmes de GZO e suas transmitâncias óticas em 555 nm como função da potência de pulverização catódica.

6.2 Variação da pressão trabalho na câmara de deposição

Os resultados da série anterior de deposições apontaram como melhor amostra (aquela que apresentou a menor resistividade elétrica) produzida aquela depositada com 120 W de potência e 0,08 mBar de pressão trabalho, sob um fluxo de argônio de 300 sccm. Na segunda série de deposições, foi fixada a potência de deposição de 120 W e variada a pressão trabalho dentro da câmara de uma amostra para outra, seguindo um passo de 0,02 mBar. O objetivo é avaliar as influências dessa mudança nas propriedades óticas e elétricas dos filmes de GZO pulverizados. Os mesmos critérios de seleção de espessura foram adotados, de forma que se a amostra apresentasse espessura muito diferente da desejada o experimento seria repetido.

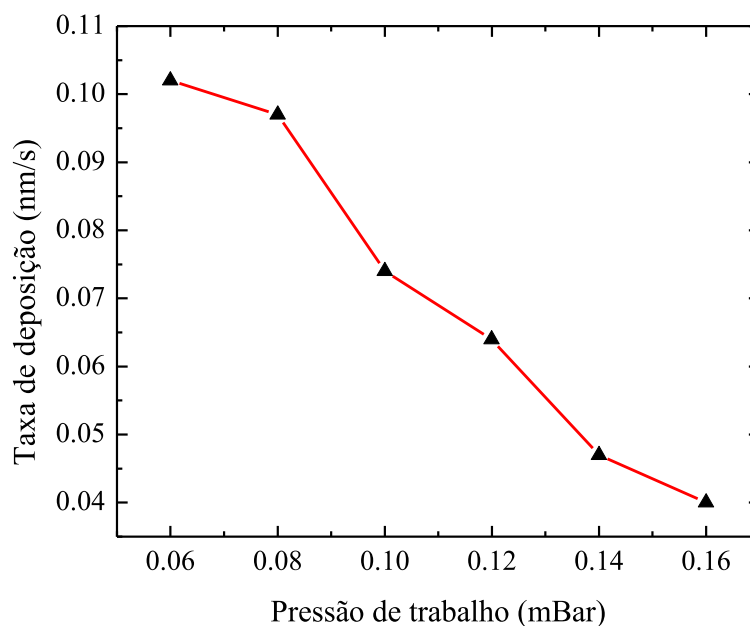


Figura 18. Taxa de deposição dos filmes de GZO pulverizados em função da pressão trabalho dentro da câmara.

A figura 18 mostra em gráfico as taxas de deposição obtidas para as diferentes pressões de trabalho empregadas nos experimentos dessa série. Nesse caso seria errado fazer um ajuste linear, pois o comportamento não é dessa natureza. À medida que a pressão dentro da câmara aumenta, o livre caminho médio diminui de maneira inversamente proporcional. Existem evidências de que a taxa de deposição em técnicas de *sputtering* é proporcional ao livre caminho médio [39], mas esse ajuste é impreciso para esse conjunto de dados, que precisaria ser maior para visualizar esse comportamento. Além disso, esse comportamento não é seguido também em pressões muito baixas, e pode-se observar que em 0,06 mBar essa tendência já aparece. Nesse sentido, a capacidade de prever a taxa de deposição ao testar uma nova pressão foi menor do que quando se testavam diferentes potências a uma pressão fixada.

6.2.1 Influência da pressão trabalho nas propriedades elétricas

As medidas realizadas utilizando o efeito Hall e método de van der Pauw são apresentadas na figura 19 como função da pressão de trabalho. É possível observar que a

resistividade dos filmes aumentou no primeiro momento quando a deposição foi feita com 0,10 mBar, mas seguiu diminuindo ao subir a pressão até o valor de $1,98 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ em 0,14 mBar, sendo esse o ponto de mínima resistividade atingida. Com 0,16 mBar a resistividade voltou a aumentar. Nesta série a mobilidade dos portadores não variou de forma tão expressiva quanto na série de variação de potência, apresentando como menor valor $4,26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e maior valor $5,93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para pressões 0,16 mBar e 0,14 mBar, respectivamente. Visto isso, a variação de concentração de portadores de carga com a pressão trabalho teve a maior contribuição na variação de resistividade de uma amostra para outra.

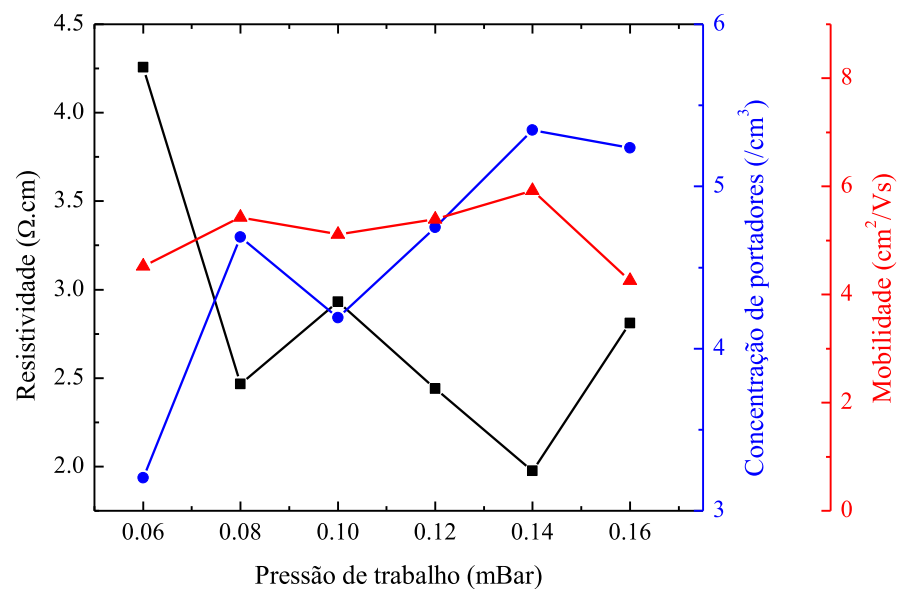


Figura 19. Resistividade, concentração de portadores e mobilidade dos portadores nos filmes finos de GZO como função da pressão trabalho.

A tabela 3 apresenta os valores de concentração de portadores de carga (n), resistência de folha (R_s), mobilidade dos portadores (μ) e resistividade (ρ) dos filmes finos de GZO obtidos variando a pressão trabalho.

Pressão de trabalho (mBar)	n (10²⁰ cm⁻³)	μ (cm²/Vs)	R_s (Ω/□)	ρ (10⁻³ Ωcm)
0,06	-3,20±0,01	4,53±0,01	159,85	4,26
0,08	-4,69±0,02	5,43±0,02	85,65	2,47
0,10	-4,19±0,01	5,11±0,02	99,70	2,93
0,12	-4,75±0,02	5,40±0,02	83,56	2,44
0,14	-5,35±0,02	5,93±0,02	59,00	1,98
0,16	-5,24±0,02	4,26±0,01	106,05	2,81

Tabela 3. Valores de concentração de portadores de carga (n), mobilidade dos portadores (μ), resistência de folha (R_s) e resistividade (ρ) em função da pressão de trabalho. Os desvios estão abaixo da precisão mostrada para R_s e ρ.

Em seu trabalho com filmes de ZnO intrínsecos Silva, H. O. [5] observou também uma variação nas propriedades elétricas em função da pressão de trabalho. No entanto, novamente os valores obtidos para concentração de portadores de carga foram mais baixos (de $-0,49 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a $-2,06 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e seus valores de mobilidade foram mais altos (de $8,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a $18,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). São mais evidências de que a adição de átomos de gálio na rede do ZnO aumenta a concentração de portadores de carga, mas prejudica a sua mobilidade. De qualquer maneira, os valores de resistividade obtidos nos filmes de GZO neste trabalho foram menores quando comparados com os filmes de ZnO intrínsecos de Silva (de $2,12 \times 10^{-3} \text{ Ωcm}$ a $15,4 \times 10^{-3} \text{ Ωcm}$).

6.2.2 Influência da pressão trabalho nas propriedades óticas

A figura 20 apresenta a transmitância dos filmes finos de GZO pulverizados em função do comprimento de onda para diferentes pressões de trabalho durante o processo de deposição. Observa-se que, assim como na série anterior, os filmes apresentaram alta transparência no intervalo visível do espectro eletromagnético, acima de 85%. Novamente, uma queda abrupta na transmitância nos comprimentos de onda correspondentes à luz ultravioleta foi observada. Na faixa do infravermelho próximo os filmes apresentaram

também uma alta transparência. Como era de se esperar, o fenômeno de franjas de interferência manifestou-se.

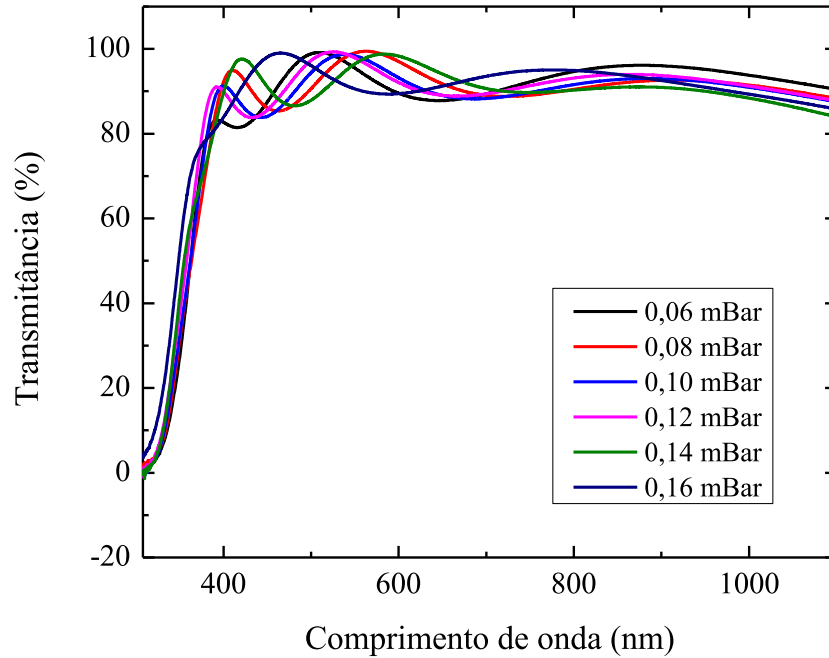


Figura 20. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de GZO para diferentes valores da pressão de trabalho.

Baseado na resposta fotópica do olho humano dado pela CIE, seguindo o mesmo argumento de comparação heurístico para caracterizar quão transparentes são os filmes a julgar pela sua transmitância em 555 nm, a figura 21 mostra esses valores juntamente com a espessura dos filmes dispostos em gráfico.

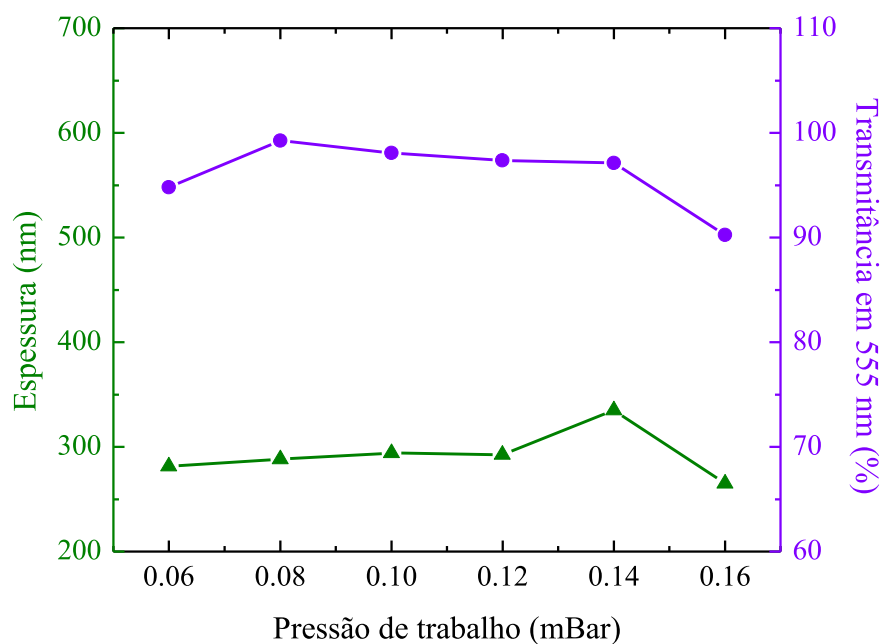


Figura 21. Espessura dos filmes de GZO e suas transmitâncias em 555 nm em função da pressão de trabalho.

A tabela 4 mostra os valores de espessura (t), transmitância em 555 nm ($T_{555\text{nm}}$) e pressões trabalho (p) utilizadas em cada amostra. É possível observar que todos os filmes assim fabricados apresentaram uma transparência muito alta (com mínimo de 90% e máximo de 99%).

p (mBar)	t (nm)	T_{555nm} (%)
0,06	281,5	94
0,08	288,29	99
0,1	294	98
0,12	292,5	97
0,14	335	97
0,16	265	90

Tabela 4. Valores de espessura dos filmes de GZO e suas transmitâncias óticas em 555 nm como função da pressão de trabalho.

6.3 Variação do fluxo de argônio na câmara de deposição

A última série de deposições visa verificar a influência de diferentes valores de fluxo de argônio na câmara durante a pulverização. A amostra da série anterior que apresentou a menor resistividade foi tomada como referência e seus parâmetros foram os fixados, a saber, 120 W de potência distribuída ao alvo de GZO e 0,14 mBar de pressão de trabalho. Novas deposições foram feitas com fluxos de 200 a 350 sccm, com um passo de 50 sccm. Na figura 22 vê-se que alterar o fluxo de argônio não modifica apreciavelmente a taxa de deposição dos filmes de GZO, mas nota-se ainda um pequeno incremento conforme o fluxo aumenta.

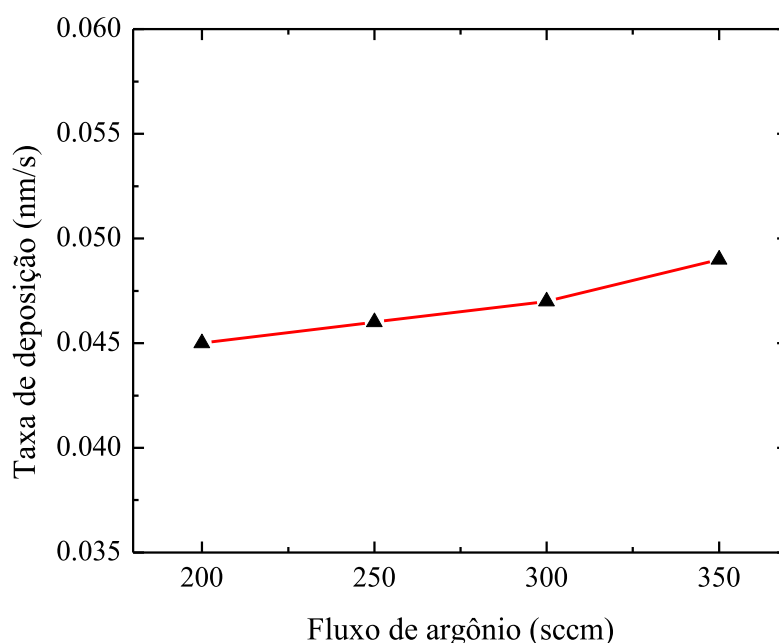


Figura 22. Taxa de deposição em função do fluxo de argônio.

6.3.1 Influência do fluxo de argônio nas propriedades elétricas

A figura 23 mostra as propriedades elétricas medidas dos filmes depositados em função do fluxo de argônio vigente na câmara durante a pulverização. O ponto de partida foi o fluxo de 300 sccm, e vê-se que diminuindo o mesmo para 200 ou 250 sccm a resistividade elétrica dos filmes cresce apreciavelmente. Da mesma forma, aumentando o fluxo de argônio para 350 sccm a resistividade dos filmes cresceu mais de cinco vezes.

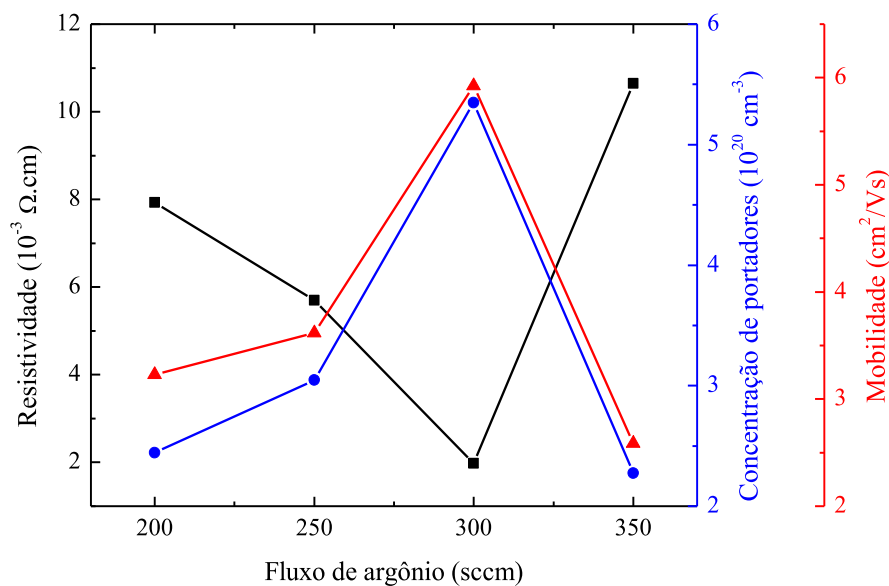


Figura 23. Resistividade, concentração de portadores e mobilidade dos portadores nos filmes finos de GZO como função do valor de fluxo de argônio.

A tabela 5 mostra os valores de concentração de portadores de carga (n), mobilidade (μ), resistência de folha (R_s) e resistividade (ρ) para cada fluxo testado. É possível verificar que com o fluxo de 300 sccm obtiveram-se os maiores valores concentração de portadores de carga e mobilidade – e por conseguinte a menor resistividade entre eles –, e com 350 sccm os menores.

Fluxo de argônio (sccm)	n (10^{20} cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	R_s ($\Omega/\square$)	ρ ($10^{-3} \Omega \text{cm}$)
200	-2,44±0,01	3,23±0,01	265,97	7,93
250	-3,05±0,01	3,62±0,01	172,70	5,70
300	-5,35±0,02	5,93±0,02	59,00	1,98
350	-2,27±0,01	2,59±0,01	327,72	10,65

Tabela 5 Valores de concentração de portadores de carga (n), mobilidade dos portadores (μ), resistência de folha (R_s) e resistividade (ρ) em função do fluxo de argônio. Os desvios estão abaixo da precisão mostrada para R_s e ρ .

Os filmes de ZnO intrínseco de Silva [5] apresentam para a variação de fluxo de argônio na mesma faixa uma concentração de portadores de carga mais baixa (de $-0,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a $-1,86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), mas com uma mobilidade mais alta (de $12,48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a $17,53 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), assim como nas séries anteriores, quando comparados com os filmes de GZO deste trabalho.

6.3.2 Influência do fluxo de argônio nas propriedades óticas

A figura 24 apresenta a transmitância dos filmes de GZO em função do comprimento de onda para diferentes valores de fluxo de argônio utilizados. Observa-se que como em todas as amostras anteriores essas exibiram alta transparência na região visível do espectro eletromagnético, acima de 85%. Na região ultravioleta a transmitância cai abruptamente e no infravermelho próximo mantém-se alta. Os diferentes valores de fluxo de argônio durante a deposição testados parecem não influenciar de forma significativa essas características.

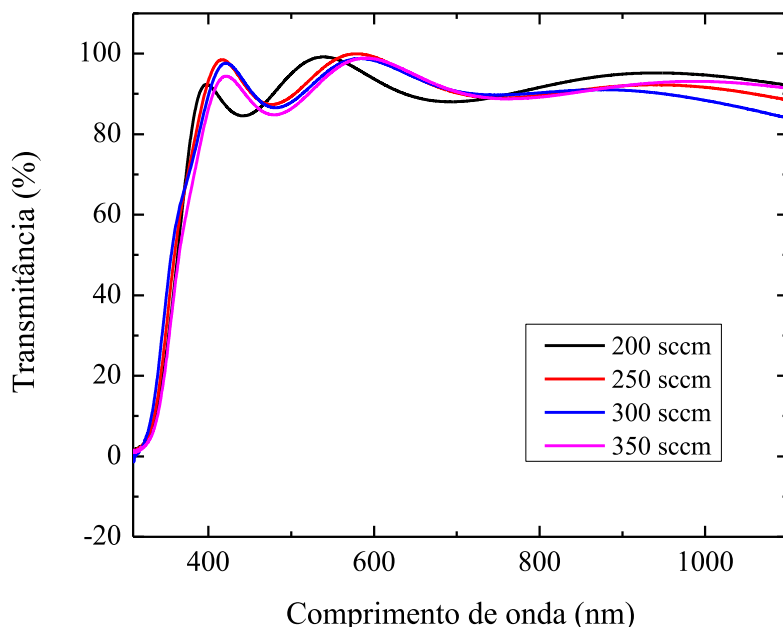


Figura 24. Transmitância dos filmes de GZO com diferentes fluxos de argônio.

A figura 25 mostra em gráfico a espessura média das amostras produzidas com diferentes valores de fluxo, bem como sua transmitância em 555 nm como critério de maior ou menor transparência entre elas.

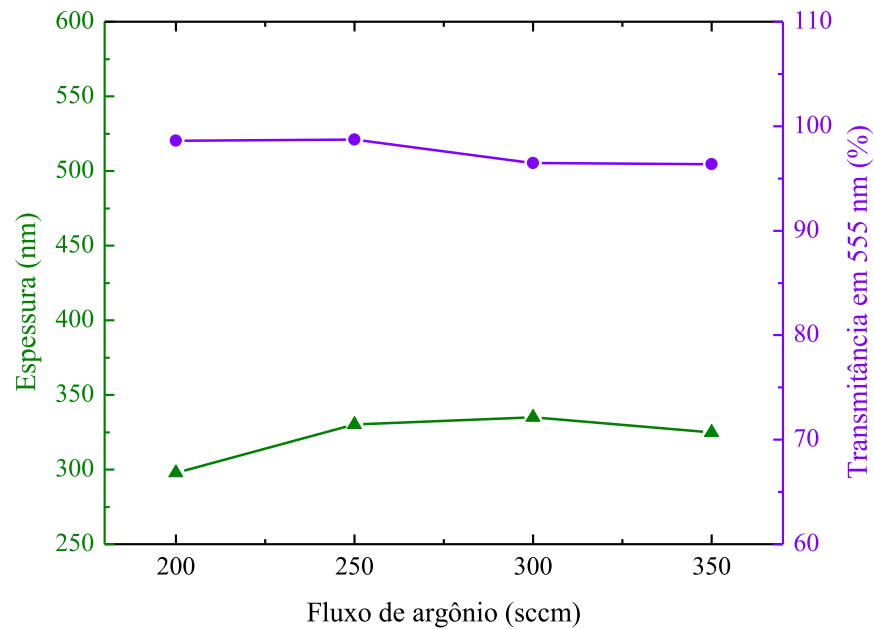


Figura 25. Espessura e transmitância ótica em função do fluxo de argônio utilizado.

A tabela 6 mostra os valores de espessura (t), transmitância em 555 nm (T_{555nm}) e valores de fluxo de argônio utilizados em cada amostra. É possível observar que todos os filmes assim fabricados apresentaram uma transparência muito alta (com mínimo de 96% e máximo de 99%) e espessuras em torno do valor desejado de 300 nm.

Fluxo de argônio (sccm)	t (nm)	T_{555nm} (%)
200	297,75	99
250	330,25	99
300	335	96
350	325	96

Tabela 6. Valores de espessura dos filmes de GZO e suas transmitâncias óticas em 555 nm como função do fluxo de argônio.

6.4 Figuras de mérito dos filmes depositados

Para todos os filmes depositados foi calculado o valor da figura de mérito de Haacke [36], que tem como objetivo comparar o balanço entre a transmitância ótica e a resistência de folha dos filmes. A ideia é que a figura terá um valor tão maior quanto maior for a transmitância e menor for a resistência de folha, nesse sentido pode-se afirmar que uma amostra possui mais mérito (i.e. é melhor) em relação a outra se o valor da sua figura correspondente for maior. O valor de transmitância escolhido para o cálculo em cada amostra foi o correspondente ao comprimento de onda 555 nm, expresso em valores entre 0 e 1.

A tabela 7 dispõe os valores de transmitância em 555 nm, resistência de folha R_s e figura de mérito para as amostras da série de variação de potência e a figura 26 apresenta em gráfico os valores das figuras de mérito em função da potência de pulverização utilizada na amostra correspondente. Pode-se verificar que a amostra com o maior valor de figura de mérito na série de variação de potência foi a depositada com 120 W, que foi precisamente a amostra escolhida como referência para a potência de deposição otimizada. A amostra com menor mérito foi a depositada com 180 W ($F = 1,25 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$), o que não surpreende, pois esta apresenta a menor transmitância e a maior resistência de folha entre as amostras da série.

Potência (W)	$T_{555 \text{ nm}}$	R_s ($\Omega/\square$)	Figura de mérito ($10^{-3} \Omega^{-1}$)
80	0,96	126,00	5,38
100	0,90	90,90	3,93
120	0,99	85,70	10,9
140	0,96	228,00	2,79
160	0,95	147,00	3,99
180	0,90	280,00	1,25

Tabela 7. Valores de transmitância em 555 nm, resistência de folha R_s e figura de mérito para amostras com diferentes potências de pulverização.

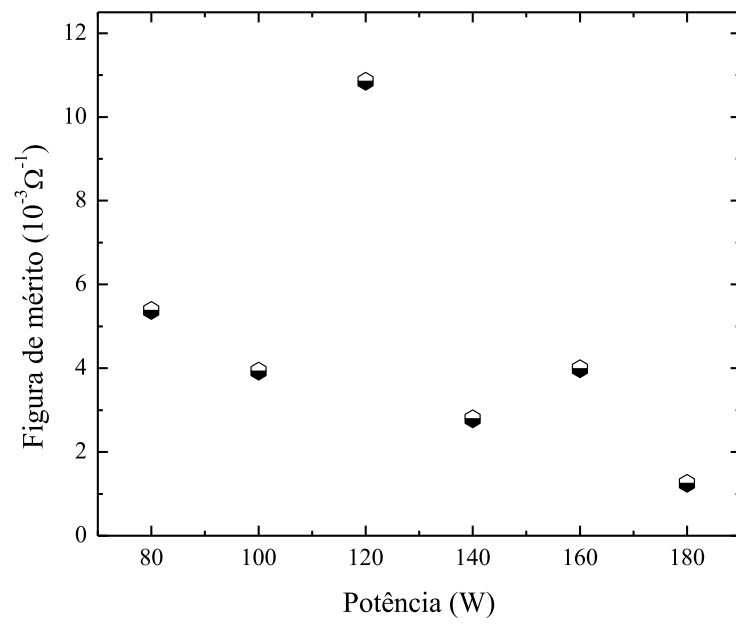


Figura 26. Figuras de mérito dos filmes de GZO depositados em função da potência de pulverização.

As figuras de mérito para a série de variação de pressão de trabalho na câmara de deposição são mostradas na figura 27 e na tabela 8 juntamente com os dados importantes para seu cálculo. Observa-se que o maior valor de figura de mérito foi obtido para a amostra depositada com 0,14 mBar de pressão de trabalho, enquanto o menor com 0,06 mBar. Essa diminuição do mérito da amostra depositada com 0,06 mBar se deu principalmente pelo aumento da resistência de folha quando comparada ao restante das amostras da mesma série. A pressão de trabalho de 0,14 mBar foi a escolhida como aquela que otimiza as características dos filmes de GZO depositados.

Pressão de trabalho (mBar)	$T_{555\text{ nm}}$	R_s ($\Omega/\square$)	Figura de mérito ($10^{-3}\Omega^{-1}$)
0,06	0,94	159,85	3,66
0,08	0,99	85,65	10,9
0,10	0,98	99,70	8,27
0,12	0,97	83,56	9,17
0,14	0,97	59,00	12,7
0,16	0,90	106,05	3,38

Tabela 8. Valores de transmitância em 555 nm, resistência de folha R_s e figura de mérito para amostras com diferentes pressões de trabalho.

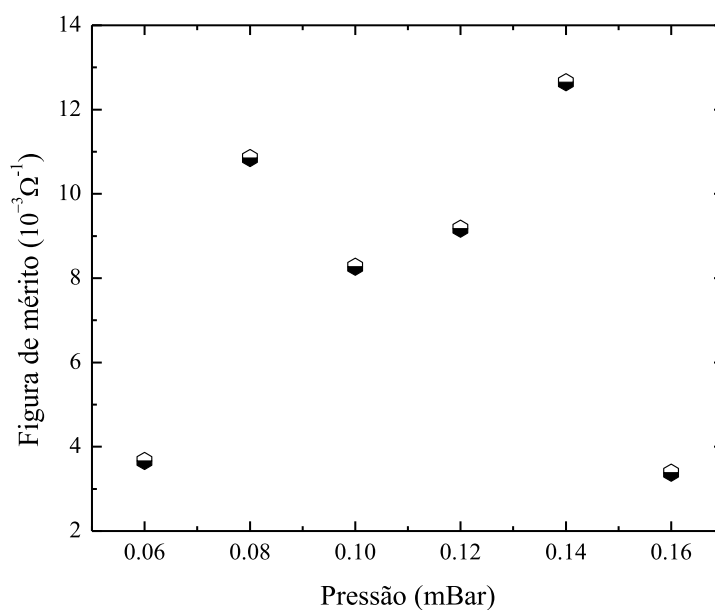


Figura 27. Figuras de mérito dos filmes de GZO depositados em função da pressão de trabalho.

Assim como para as séries anteriores, segue na tabela 9 e figura 28 os valores das figuras de mérito para a série de variação de fluxo de argônio durante a deposição. A amostra depositada com 300 sccm de fluxo de argônio durante a deposição apresentou o maior valor de figura de mérito ($F = 12,7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$), enquanto todos os outros fluxos testados resultaram em amostras de mérito menor. Ao analisar a tabela fica claro que isso se deu majoritariamente pelos valores de resistência de folha significativamente maiores, visto que todos os filmes são muito transparentes.

Fluxo de argônio (sccm)	$T_{555 \text{ nm}}$	R_s ($\Omega/\square$)	Figura de mérito ($10^{-3} \Omega^{-1}$)
200	0,99	265,97	3,27
250	0,99	172,70	5,09
300	0,96	59,00	12,7
350	0,96	327,72	2,11

Tabela 9. Valores de transmitância em 555 nm, resistência de folha R_s e figura de mérito para amostras com diferentes valores de fluxo de argônio.

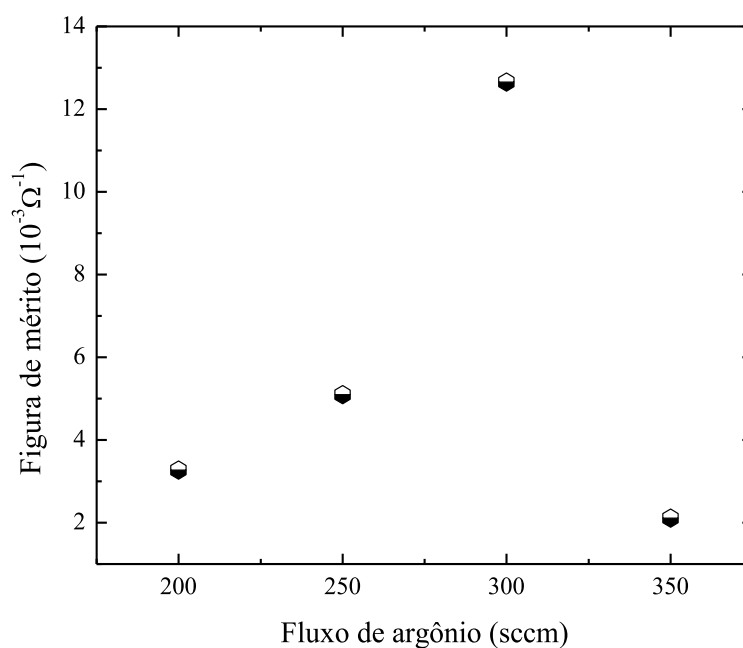


Figura 28. Figuras de mérito dos filmes de GZO depositados em função do fluxo de argônio.

Se para uma determinada aplicação for necessário apenas filmes que sejam os mais condutores e transparentes possíveis, essas figuras de mérito oferecem um bom parâmetro de comparação entre diferentes filmes finos de TCOs (nem sempre é o caso, outras propriedades podem ser de interesse a depender da aplicação). No entanto, esse método não dá uma resposta definitiva, visto que valores diferentes de resistências de folha e de transmitância ótica podem resultar no mesmo valor de figura de mérito. Sabendo disso, é inválido comparar apenas figuras de mérito, principalmente de trabalhos diferentes. Por exemplo, Wang *et al* obtiveram filmes finos de GZO [41] pela mesma técnica que este trabalho, mas com figuras de mérito menores. A princípio os filmes deste trabalho seriam melhores se julgados apenas por suas figuras de mérito, mas dos filmes de GZO de Wang apresentaram transmitância ótica mais baixa e resistências de folha mais baixas devido a um tratamento térmico durante o processo de deposição.

6.5 Difrátogramas

Algumas amostras foram analisadas por difração de raios-X (Bruker D8 Discover, com radiação de comprimento de onda de 1,5406 Å) na divisão de materiais do INMETRO. O intervalo medido foi de 15 a 50 graus (modo 2θ acoplado), com passo de 0,02 graus e tempo de aquisição de 2 segundos a cada passo.

As amostras selecionadas para análise foram as que apresentaram a menor e maior resistividade elétrica em cada série de deposições. Para a série de variação de potência as amostras 002 e 009 apresentaram a menor e maior resistividade, respectivamente; para a série de variação de pressão as amostras 016 e 017 apresentaram a menor e maior resistividade, e para a série de fluxo 016 e 022. Os parâmetros de deposição de cada amostra e sua resistividade são mostrados para consulta na tabela 10.

Amostra	Potência (W)	Pressão de trabalho (mBar)	Fluxo de argônio (sccm)	ρ ($10^{-3} \Omega\text{cm}$)
002	120	0,08	300	2,47
009	80	0,08	300	7,57
016	120	0,14	300	1,98
017	120	0,06	300	4,26
022	120	0,14	350	10,7

Tabela 10. Parâmetros de deposição e resistividade elétrica para filmes de GZO selecionados.

Padrões de difração foram encontrados na literatura [5, 42], onde identifica-se uma forte orientação preferencial na direção [001] da estrutura hexagonal de wurtzita para filmes de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio. Esta orientação é típica de filmes de ZnO, visto que o plano (002) é o que requer menos energia para ser formado [43]. O mesmo padrão é observado nos difratogramas obtidos para algumas amostras de GZO fabricadas com diferentes parâmetros de deposição mostrados na figura 29, com picos na posição 2θ em torno de $34,3^\circ$. Outros picos de difração que tipicamente são vistos em compostos a base de ZnO em pó não se pronunciaram na forma de filme, o que significa que as amostras produzidas têm uma forte textura (i.e., distribuição de orientações cristalográficas altamente privilegiada numa direção), indicando que os filmes de GZO deste trabalho são policristalinos.

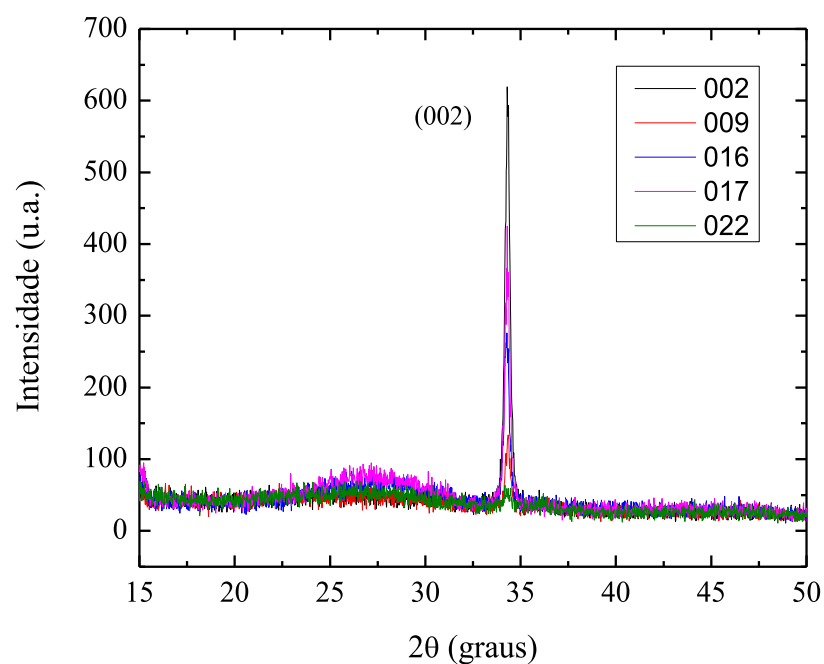


Figura 29. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de GZO obtidos com diferentes parâmetros de deposição.

A figura 30 mostra o pico referente ao plano (002) em detalhe. Nele é possível observar que as posições dos picos correspondentes ao plano (002) sofrem pequenos deslocamentos de uma amostra para outra. Isso se explica pelo fato de haver pequenos desvios na altura da amostra – tanto da operação humana na medida quanto da espessura dos filmes –, além de vários outros parâmetros de calibração do difratômetro de raios-X utilizado. Essas diferentes leituras de posição do pico não comprometem sua associação ao plano (002) da estrutura de wurtzita do ZnO. Isso demonstra também que a quantidade de gálio colocado na rede não foi suficiente, como era esperado, para comprometer a formação dessa fase cristalina.

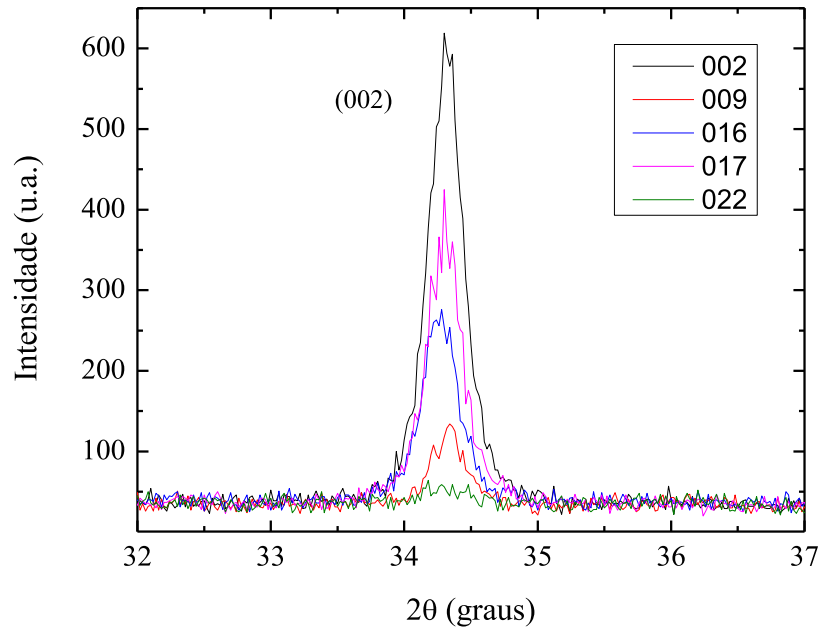


Figura 30. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de GZO obtidos com diferentes parâmetros de deposição.

O tamanho médio do cristalito (τ) dos filmes finos de GZO foi obtido utilizando a fórmula de Scherrer [44]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

onde k é um fator de forma (o valor usado foi 0,89), β a largura a meia altura, λ é o comprimento de onda de raios-X e θ ângulo de Bragg.

O pico correspondente ao plano (002) foi ajustado via software para obter a largura a meia altura (comumente chamada de FWHM, sigla em inglês para *full width at half maximum*), seus valores para cada amostra são mostrados na tabela 11 junto com a posição do pico, o tamanho médio do cristalito (τ) calculado pela fórmula de Scherrer e a resistividade elétrica (ρ).

Amostra	FWHM (graus)	Posição do pico (graus)	τ (nm)	ρ ($10^{-3} \Omega\text{cm}$)
002	0,33	34,31	24,91	2,47
009	0,31	34,33	26,39	7,57
016	0,34	34,26	24,33	1,98
017	0,33	34,3	24,94	4,26
022	---	---	---	10,7

Tabela 11. Valores de largura a meia altura (FWHM), posição do pico, tamanho médio do cristalito (τ) e resistividade (ρ) para diferentes amostras.

A tendência geral em filmes finos de TCOs é que a resistividade elétrica será tão menor quão maior seja o tamanho médio dos cristalitos na amostra (dito com maior grau de cristalinidade ou mais cristalino). Isso se dá porque os contornos dos cristalitos são centros espalhadores de cargas, diminuindo assim sua mobilidade, dessa forma quão menores forem os cristalitos maior será a densidade de seus contornos contribuindo para a diminuição da condutividade. Na tabela 8 observa-se nas amostras de GZO analisadas um tamanho médio do cristalito praticamente constante (desvio padrão da média de 0,88 nm), de forma que esse comportamento não pode ser visto nesse regime de variação de parâmetros analisado. No entanto, como para a amostra 022 o pico de difração correspondente ao plano (002) foi diminuto, conclui-se que esse filme tem um grau de cristalinidade muito baixo (amorfo) que foi impossível de medir, o que é corroborado pelo fato de que dentre todas as amostras deste trabalho esta é a que apresenta a maior resistividade elétrica.

6.6 Microscopia eletrônica de varredura

As mesmas amostras da seção anterior foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio Quanta 250, fabricado pela Fei) para verificar a morfologia de suas superfícies. Primeiramente, a figura 31 mostra uma das amostras em seção lateral, onde é possível ver o filme de GZO pulverizado (com espessura de 270 nm) em contraste com o

substrato de vidro, que aparece mais escuro na imagem. A essa distância, vê-se que o filme de GZO é formado por vários grãos, mas não é possível dizer nada sobre sua forma.

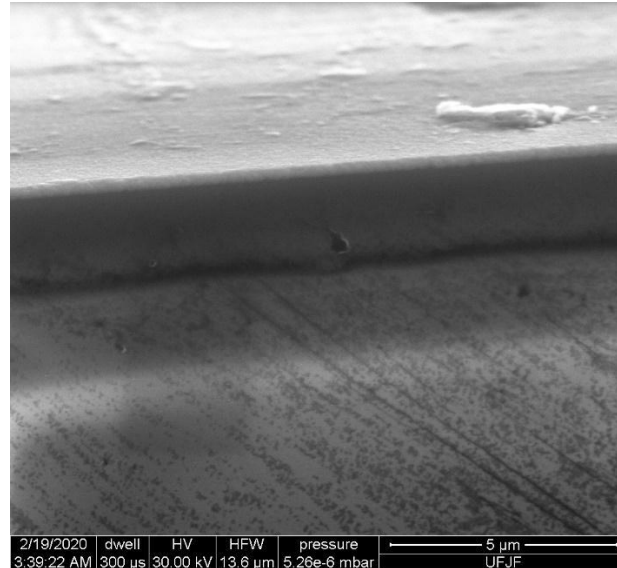


Figura 31. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de GZO visto de perfil. A região mais clara é o filme pulverizado, em contraste com a região mais escura que é o substrato de vidro.

Imagens com maior ampliação são mostradas a seguir dispostas lado a lado: as amostras com as menores e maiores resistividades das séries de variação de potência (figura 32), pressão de trabalho (figura 33) e fluxo de argônio (figura 34).

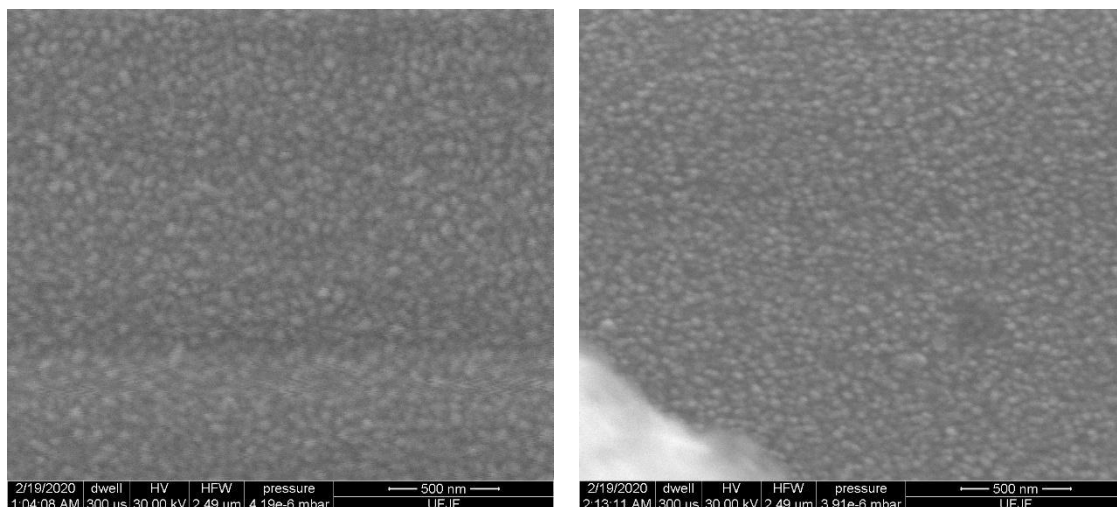


Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia da superfície das amostras (a) 002 e (b) 009.

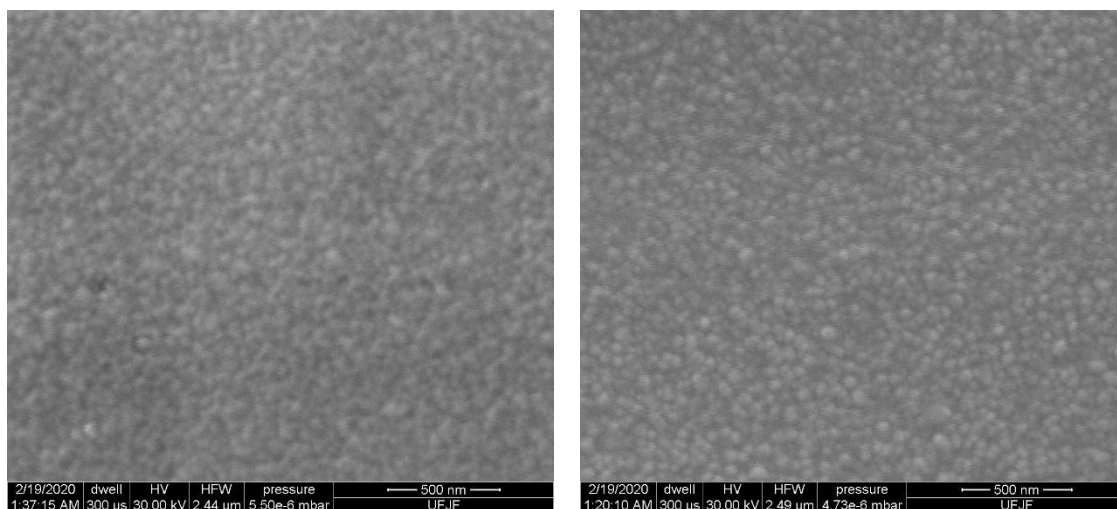


Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia da superfície das amostras (a) 016 e (b) 017.

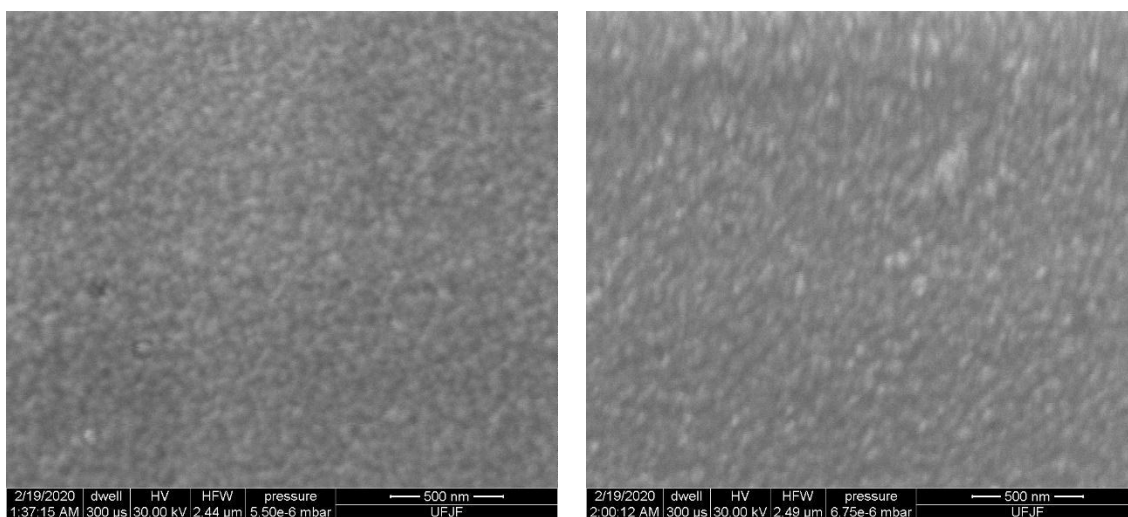


Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia da superfície das amostras (a) 016 e (b) 022.

Essas imagens foram registradas de um ponto de vista perpendicular ao substrato com a mesma ampliação e escala para comparação. Nelas é possível ver que o formato dos grãos de GZO nos filmes é de natureza irregular, razoavelmente arredondado e que existe uma certa distribuição de tamanhos que é diferente em cada amostra.

Foi calculado via software o tamanho médio dos grãos de GZO para cada amostra analisada. Estes dados estão dispostos juntamente com os respectivos valores de mobilidade dos portadores de carga (μ) e resistividade elétrica (ρ) na tabela 9.

Como os tamanhos médios de grão medidos são maiores que os tamanhos médios dos cristalitos para as mesmas amostras (tabela 12), pode-se afirmar que os filmes fabricados são de natureza policristalina, ou seja, que seus grãos não são formados por um cristal único de GZO. Esse resultado não surpreende, visto que a deposição por pulverização catódica não tem o mesmo controle sobre a cristalinidade como os crescimentos epitaxiais. Aqui nota-se que a mobilidade dos portadores de carga aumentou conforme o tamanho médio dos grãos aumentaram. Assim como para os cristalitos, quão maiores forem os grãos que compõem o filme, maior será a mobilidade dos portadores de carga, que não terão sua mobilidade reduzida por uma alta densidade de contornos de grão.

Amostra	Tamanho médio do grão (nm)	μ (cm²/Vs)	ρ (10⁻³ Ωcm)
002	59,6	5,43±0,02	2,47
009	47,1	1,82±0,01	7,57
016	73,7	5,93±0,02	1,98
017	70,2	4,53±0,01	4,26
022	50,3	2,59±0,01	10,7

Tabela 12. Valores de tamanho médio do grão, mobilidade dos portadores de carga e resistividade para diferentes filmes de GZO.

7 – CONCLUSÃO

Foi produzida uma série de filmes finos de óxido de zinco gálio (GZO) sobre substratos de vidro comercial pela técnica de pulverização catódica de radiofrequência assistida por um campo magnético constante (*RF magnetron sputtering*) variando os parâmetros de deposição e testando diferentes combinações dos mesmos. Uma vez fabricadas as amostras, caracterizações óticas e elétricas foram conduzidas a fim de analisar a influência desses parâmetros de deposição nas propriedades que os filmes apresentam.

Quanto à transparência, todos os filmes fabricados apresentaram uma transmitância ótica superior a 80% em toda a região visível do espectro eletromagnético. Em particular, a transmitância ótica no comprimento de onda de 555 nm – ao qual o olho humano é mais sensível – em todas as amostras foi ainda mais alto, na faixa entre 90 e 99%. Dessa maneira, conclui-se que tanto a potência de deposição quanto a pressão de trabalho e o valor de fluxo de argônio não exerceram grande influência nessa propriedade nas amostras fabricadas. Estudos anteriores do grupo [5, 36] com outros TCOs apontam que em potências de deposição muito elevadas, as vacâncias de oxigênio formadas reduzem a transmitância à medida que aumentam a condutividade. Nos experimentos do presente trabalho esse efeito não foi observado, indicando que esse regime de potências seria mais alto que o testado.

Quanto às propriedades elétricas, todos os parâmetros variados mostraram exercer grande influência, modificando a dinâmica entre a concentração de portadores de carga e a sua mobilidade dentro do material e consequentemente a sua resistividade elétrica. Na série de variação de potência a menor resistividade obtida foi de $2,47 \times 10^{-3} \, \Omega\text{cm}$, para uma potência de 120 W, e a maior de $7,57 \times 10^{-3} \, \Omega\text{cm}$, para uma potência de 180 W, fixados os valores de pressão de trabalho e fluxo de argônio em 0,08 mBar e 300 sccm, respectivamente. Na variação de pressão de trabalho, a menor resistividade obtida foi $1,98 \times 10^{-3} \, \Omega\text{cm}$, para uma pressão de 0,14 mBar, e a maior de $4,26 \times 10^{-3} \, \Omega\text{cm}$, para uma pressão de 0,06 mBar, fixados os valores de potência distribuída ao alvo e fluxo de argônio em 120 W e 300 sccm, respectivamente. Em particular a mobilidade dos portadores de carga foi pouco modificada variando a pressão trabalho, mantendo-se quase constante em todas as amostras; enquanto a variação de potência modificou os valores de forma mais expressiva: com 1,82 e 5,43 cm^2/Vs sendo o menor e maior valor, respectivamente (o último aproximadamente três vezes maior que o primeiro). Para a série de variação de valor de fluxo de argônio, foram fixadas a

potência em 120 W e a pressão de trabalho em 0,14 mBar. O fluxo de 300 sccm resultou nos maiores valores concentração de portadores de carga e mobilidade ($5,35 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $5,93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), já o fluxo de 350 sccm os menores ($2,27 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $2,59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Esses valores apresentaram a variação mais expressiva dentro dessa série, o que mostra que o fluxo de argônio altera de fato as características elétricas dos filmes de GZO. Para o sistema de deposição utilizado o valor de 300 sccm mostrou ser o que resulta na menor resistividade elétrica ($1,98 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$), e variações desse valor resultaram em resistividades até 5,4 vezes maiores ($1,07 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$). Daí conclui-se que os três parâmetros de deposição variados influem nas propriedades elétricas de maneira significativa.

Ainda sobre as propriedades elétricas, os filmes deste trabalho foram comparados com filmes de ZnO intrínseco fabricados no mesmo sistema de deposição por Silva [5], com variações dos parâmetros na mesma faixa. A comparação mostrou que, para todos os casos, a inserção de átomos de gálio na rede cristalina do óxido de zinco aumentou a concentração de portadores de carga disponíveis para condução, ao passo que a mobilidade dos portadores foi reduzida. O aumento do número de portadores já era esperado por ser precisamente o propósito da dopagem com gálio. A redução da mobilidade atribui-se ao fato de o gálio ter um raio iônico diferente do zinco, fazendo com que distorções na rede cristalina ocorram. Além disso, a técnica de pulverização catódica não tem total controle da disposição dos átomos no substrato a princípio, fazendo que seja possível que átomos de gálio entrem não de maneira substitutiva na rede, mas sim de maneira intersticial (entre átomos de zinco), o que aumenta a quantidade de defeitos no filme e por fim reduz a mobilidade dos portadores. Apesar da redução na mobilidade, todos os filmes de GZO apresentaram uma resistividade elétrica mais baixa que os filmes de ZnO.

Os difratogramas das amostras que apresentaram a menor e maior resistividade elétrica em cada série apontaram uma orientação preferencial dos filmes na direção [001], perpendicular à superfície do substrato. Picos de difração relacionados a outras direções não se manifestaram e os filmes apresentaram a mesma textura observada na literatura. A amostra 022, preparada com fluxo de 350 sccm de argônio não apresentou cristalinidade, o que justifica a sua alta resistividade elétrica em comparação com todas as outras do trabalho. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados com a fórmula de Scherrer foram praticamente constantes (desvio padrão da média de 0,88 nm), apontando que para verificar influência desses parâmetros seria necessário explorar um intervalo maior deles.

Sobre a morfologia da superfície das amostras, as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os grãos de GZO nos filmes tem um aspecto irregular e com uma certa distribuição em seu tamanho. Em contraste com o tamanho médio do cristalito medido para as mesmas amostras, o tamanho médio dos grãos de cada filme aferido via software mostrou ser influenciado pelos parâmetros de deposição. Comparando os tamanhos médios dos grãos e dos cristalitos calculados verificou-se que os filmes produzidos foram de natureza policristalina. Verificou-se que a mobilidade dos portadores de carga e a condutividade elétrica foi tão maior quão maior o tamanho médio dos grãos de GZO nos filmes finos.

8 – REFERÊNCIAS

1. KING, P. D. C.; VEAL, T. D. Conductivity in transparent oxide semiconductors. **Journal of Physics Condensed Matter**, 24. ago. 2011.
2. HARTNAGEL, H L et al. **Semiconducting Transparent Thin Films**. [S. l.: s. n.], 1995.
3. GRANQVIST, C. G.; HULTÅKER, A. Transparent and conducting ITO films: New developments and applications. **Thin Solid Films**. v. 411, p.1–5, 2002.
4. LOKANC, MARTIN *et al.* The Availability of Indium: The Present, Medium Term, and Long Term. **National Renewable Energy Laboratory**, [s. l.], Outubro 2015.
5. SILVA, H. O. **Desenvolvimento de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio para aplicação em oleds**. 2015. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, [S. l.], 2015.
6. EKEM, N.; KORKMAZ, S.; PAT, S.; et al. Some physical properties of ZnO thin films prepared by RF sputtering technique. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 12, p. 5218–5222, 2009.
7. BÄDEKER, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. **Annalen Der Physik**, 327(4), 749–766, 1907.
8. BRIGHT, C. I. Review of Transparent Conductive Oxides (TCO). *In*: 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters. 2007.
9. RUPPRECHT, G. Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten. **Zeitschrift für Physik**, v. 139, n. 5, p. 504–517, 1954.
10. FARACO, T. A.; DE O. X. SILVA, H.; DA S. BARUD, H.; et al. Ecological Biosubstrates Obtained from Onion Pulp (*Allium cepa* L.) for Flexible Organic Light-Emitting Diodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 45, p. 42420–42428, 2019.
11. MARTÍNEZ, M. A.; HERRERO, J.; GUTIÉRREZ, M. T. Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 45, n. 1, p. 75–86, 1997. Elsevier.

12. ISHIZUKA, S.; SAKURAI, K.; YAMADA, A.; et al. Fabrication of wide-gap Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cells: A study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 87, p.541–548, 2005.
13. RAMANATHAN, K.; CONTRERAS, M. A.; PERKINS, C. L.; et al. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 11, n. 4, p. 225–230, 2003.
14. FORTUNATO, E.; BARQUINHA, P.; PIMENTEL, A.; et al. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors. **Thin Solid Films**. v. 487, p.205–211, 2005.
15. LEE, S. Y.; SHIM, E. S.; KANG, H. S.; PANG, S. S.; KANG, J. S. Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing. **Thin Solid Films**, v. 473, n. 1, p. 31–34, 2005.
16. PERSSON, K. Materials Data on ZnO (SG:186). **Materials Project**. doi:10.17188/1196748, 2014
17. SCHMEISSER, D.; HENKEL, K.; JANOWITZ, C. Ionicity of ZnO - A key system for transparent conductive oxides. **EPL**, v. 123, n. 2, 2018. Institute of Physics Publishing.
18. ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, 15. ago. 2005.
19. SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
20. LIN, W.; DING, K.; LIN, Z.; et al. The growth and investigation on Ga-doped ZnO single crystals with high thermal stability and high carrier mobility. **CrystEngComm**, v. 13, n. 10, p. 3338–3341, 2011.
21. HAROLD F. DATES. Iridizing method. **US3331702A**, 28 may. 1963, 18 jul. 1967.
22. JOHN M. MOCHEL. Coated resistance. **US2564706A**, 02 may. 1946, 21 aug. 1951.
23. HUANG, C. H.; CHEN, D. Y.; HSU, C. Y. Influence of deposition parameters and annealing treatment on the properties of GZO films grown using rf magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1057–1063, 2012. Elsevier.
24. BOUHSSIRA, N.; ABED, S.; TOMASELLA, E.; et al. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 15, p. 5594–5597, 2006. Elsevier.

25. KIM, G. H.; SHIN, H. S.; AHN, B. DU; et al. Formation mechanism of solution-processed nanocrystalline InGaZnO thin film as active channel layer in thin-film transistor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, 2009.
26. SESHAN, Krishna. Sputtering and Sputter Deposition. *In: HANDBOOK of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. [S. l.: s. n.], 2002.
27. DEPLA, D.; MAHIEU, S.; GREENE, J. E. Sputter Deposition Processes. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. p.253–296, 2010. Elsevier Inc.
28. SIMON, A. H. Sputter Processing. **Handbook of Thin Film Deposition: Fourth Edition**. p.195–230, 2018. Elsevier.
29. HALL, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. **American Journal of Mathematics**, v. 2, n. 3, p. 287, 1879.
30. VAN DER PAUW, L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shapes. **Philips Res. Rep.** 1958, 13, 1–9.
31. VAN DER PAUW, L.J. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. **Philips Technical Review**, Vol. 20, No. 8, 1958, pp. 220-224.
32. NEAMEN, J. Metals, Insulators, and Semiconductors. *In: Semiconductor Physics and Devices*. 3. ed. [S. l.: s. n.], 2003.
33. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7. ed. [S. l.: s. n.], 1996.
34. STENZEL, O. **The Physics of Thin Film Optical Spectra an Introduction**. [S.l.: s.n.], 2005.
35. FRASER, D. B.; COOK, H. D. Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 119, n. 10, p. 1368, 1972. The Electrochemical Society.
36. HAACKKE, G. New figure of merit for transparent conductors. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 9, p. 4086–4089, 1976. American Institute of Physics.
37. FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P.; LAUE, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. **Annalen der Physik**, v. 346, n. 10, p. 971–988, 1913. John Wiley & Sons, Ltd.
38. CALLISTER JUNIOR, Willian. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
39. LEGNANI, C. **Propriedades de filmes finos de óxido de índio - estanho produzidos por “pulverização catódica com ráiofreqüência assistida por um**

- campo magnético constante”**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, [S. l.], 2002.
40. COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE. **Commission internationale de l'Eclairage proceedings**. 1931. Cambridge University Press.
 41. WANG, F.-H.; HUANG, C.-C.; YANG, C.-F.; TZENG, H.-T. Optical and Electrical Properties of the Different Magnetron Sputter Power 300 °C Deposited Ga₂O₃-ZnO Thin Films and Applications in p-i-n $\mu\text{Si:H}$ Thin-Film Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 2013. Hindawi Publishing Corporation.
 42. SAHAY, P. P.; NATH, R. K. Al-doped ZnO thin films as methanol sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 134, n. 2, p. 654–659, 2008.
 43. RAHMANE, S.; DJOUADI, M. A.; AIDA, M. S.; et al. Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 1, p. 5–10, 2010. Elsevier B.V.
 44. PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.