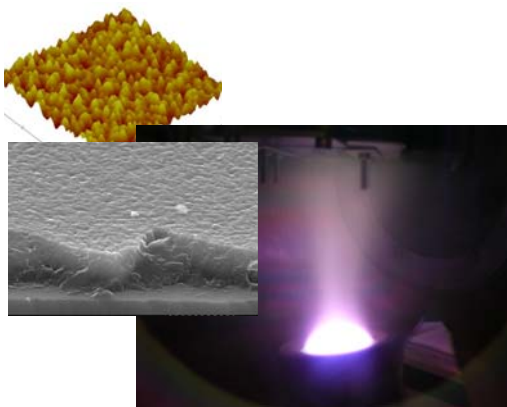

Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciência dos Materiais

**Desenvolvimento de películas à base de ZnO,
condutoras e resistivas para aplicação em
electrónica transparente**

Ana Cláudia Madeira Botas Gomes Pimentel



Dissertação para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia dos Materiais, pela
Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de
Ciências e Tecnologia

Orientador: Professora Doutora Elvira M.C. Fortunato

Monte de Caparica

Março de 2006

We must not forget that when radium was discovered no one knew that it would prove useful in hospitals. The work was one of pure science. And this is a proof that scientific work must not be considered from the point of view of the direct usefulness of it. It must be done for itself, for the beauty of science, and then there is always the chance that a scientific discovery may become like the radium a benefit for humanity.

Marie Curie, *Lecture at Vassar College, May 14, 1921*
Química/Física Francesa (1867 - 1934)

AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho, muitas foram as pessoas que, de uma forma directa ou indirecta, me ajudaram a ultrapassar os diferentes obstáculos que surgiram e às quais dirijo os meus sinseros agradecimentos:

À Professora Elvira Fortunato, que criou as condições necessárias à realização deste trabalho, por toda a orientação, ajuda, sugestões, críticas e reforço positivo, assim como todo o apoio e amizade demonstrados.

Ao Professor Rodrigo Martins, pelas sugestões e interesse demonstrados, ao longo das diferentes actividades.

Ao Engenheiro António Marques, que me ensinou os “truques” do sistema de pulverização catódica e me ajudou a resolver os problemas que surgiam no equipamento. A sua amizade foi essencial.

À Engenheira Alexandra Gonçalves, que me transmitiu o conhecimento que possuía sobre as técnicas de caracterização e, sobretudo, pelo seu carinho, amizade e apoio dado ao longo destes anos.

Ao Engenheiro Luís Tomás que, juntamente com o Engenheiro António Marques, construíram o sistema de condutividades.

Ao Professor Doutor Francisco Braz Fernandes e ao Engenheiro João Canejo, pelas medidas de difracção de Raios-X.

À Dra. Ana Viana (da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa), por toda a paciência e minúcia na aquisição das imagens obtidas por microscopia de força atómica.

À Professora Teresa Monteiro e à Técnica Marta Ferro (do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro), pelas imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento.

A toda a equipa de investigadores do CENIMAT / CEMOP, com quem tive o privilegio de conviver e trabalhar, Eng. Pedro Barquinha, Eng. Gonçalo Gonçalves, Eng. Sónia Pereira, Eng. Leandro Raniero, Eng. Daniel Costa, Eng. Luís Pereira, Dr. Hugo Águas, um muito obrigado pelo apoio e amizade.

Aos Meus Pais e ao David, por todo o amor, apoio e ajuda, criando todas as condições necessárias para a concretização deste trabalho.

À minha filha, Cláudia Sofia, por todas as alegrias que me deu ao longo destes dois anos.

A todos, um muito OBRIGADO

RESUMO

Os óxidos condutores e transparentes (normalmente designados por TCO, do inglês Transparent Conductive Oxides) são materiais vastamente estudados, nos últimos anos. O crescente interesse por estes materiais está relacionado com o seu potencial uso em diferentes áreas da microelectrónica e da optoelectrónica. Têm sido largamente utilizados em dispositivos como células solares, TFTs (Thin Film Transistors), LCDs (Liquid Crystal Display), OLEDs (Organic Light Emitting Diode), sensores, entre outros.

Os TCO são materiais óptimos, para serem utilizados nestas aplicações, por apresentarem uma elevada transmitância na região dos comprimentos de onda da região do visível e por apresentarem uma condutividade que pode variar desde valores idênticos à dos materiais isolantes, até valores idênticos a semicondutores degenerados.

O óxido de zinco é um material que tem ganho grande atenção, quando utilizado como TCO, em comparação com outros, nomeadamente, ITO (óxido de índio dopado com estanho), FTO (óxido de estanho dopado com flúor), SnO_2 (óxido de estanho), entre outros. É um semicondutor com uma elevada energia do hiato óptico, aproximadamente 3,2 eV, sendo possível o crescimento destes óxidos, com elevada qualidade, à temperatura ambiente. Por esta razão, é fácil a sua utilização em substratos poliméricos, tornando o ZnO um material muito estudado para aplicações em electrónica flexível. A sua elevada abundância na superfície terrestre, torna o seu uso mais económico que os restantes TCOs.

Com a realização deste trabalho, estudámos as propriedades eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e óxido de índio dopado com óxido de zinco (muito vulgarmente designado por IZO), produzidos pela técnica de pulverização catódica, para serem utilizados em electrónica transparente (nomeadamente em detectores de radiação ultra violeta e de ozono, e em TFTs – Thin Film Transistors). Este estudo consistiu na optimização dos parâmetros de deposição de ambos os filmes, tais como a densidade de potência de deposição, a pressão parcial de oxigénio, a espessura do filme produzido e a pressão de deposição. Todos os filmes foram produzidos à temperatura ambiente.

Após a etapa de produção, seguiu-se uma etapa de caracterização, onde observámos as características eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas.

Obtivemos películas finas de óxido de índio e zinco, com resistividades na ordem dos $5,23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, e filmes com mobilidades próximas de $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, apresentando uma estrutura nanocristalina/polimorfa, muito compacta, com uma superfície muito lisa e uma transmitância superior a 80%.

Os filmes de ZnO apresentam uma estrutura policristalina, também muito compacta, com uma transmitância superior a 90%. A resistividade eléctrica pode variar desde valores da ordem de $1,0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ até $1,0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Por fim realizámos uma etapa de testes onde o IZO foi testado como camada activa e condutora de TFTs e o ZnO intrínseco foi testado como detector de radiação UV e de Ozono e também como camada activa em um TFT.

Os TFTs produzidos com os filmes caracterizados são do tipo-n e apresentam uma região de saturação bem demarcada, o que indica que toda a espessura do canal é depletada. Os TFTs produzidos com ZnO, possuem uma mobilidade de saturação de $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, enquanto que os TFTs produzidos com IZO apresentam uma mobilidade de saturação de $56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Quando utilizado como detector, o ZnO apresentou uma sensibilidade superior a 6 ordens de grandeza. O filme que apresentam maior sensibilidade foi o produzido com uma densidade de potência rf de $6,4 \text{ W}/\text{cm}^2$, uma pressão parcial de oxigénio de $2,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ e uma espessura entre os 100 e 150 nm.

Os resultados obtidos com a utilização dos filmes de ZnO intrínseco como detectores de radiação ultra violeta foram muito bons, trazendo boas prespectivas para a aplicação destes filmes neste tipo de dispositivos.

ABSTRACT

Transparent Conductive Oxides (TCO) has been vastly studied in recent years. The increasing interest in these materials is related with its potential use in different areas of the microelectronic and optoelectronic. They have been widely used in devices such as solar cells, TFTs (Thin Film Transistors), LCDs (Liquid Crystal Displays), OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), sensors, among others.

The TCO is an excellent material to be used in these applications, for presenting a high transmittance in the visible region and having a controllable electrical conductivity, from almost isolating to degeneratae semiconduting.

Zinc oxide is a material that attracts great attention to be used as a TCO, when compared with others, such as ITO (Indium Thin Oxide), FTO (Fluor Thin Oxide), SnO₂ (Thin Oxide), among others. It is a semiconductor with a direct wide band gap energy of 3,2 eV, with a high transmittance in the visible region and a high chemical, thermal and mechanical stability. Due to the facility of grown transparent ZnO polycrystalline thin films, with high quality, at room temperature, makes possible his use in flexible substrates.

With this work, we have studied the electrical, optical, structural and morphological properties of intrinsic ZnO thin films and IZO (indium zinc oxide), produced by rf sputtering, to be used in transparent electronics (such as detectors of UV light and Ozone, and in TFT-Thin Films Transistors). In this study we have optimized the deposition conditions of both ZnO and IZO thin films, such as the deposition power density, the oxygen partial pressure, the thickness of ZnO thin films and the deposition pressure of IZO thin films.

After optimizing the deposition parameters, we studied the electrical, optical, structural and morphologic properties of ZnO and IZO thin films.

The IZO thin film presents an electrical resistivity as low as $5,23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and a mobility of $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, presenting a nanocrystalline/polymorphous structure, very compact, with a very smooth surface, and a transmittance of 80%.

The intrinsic ZnO thin films present a polycrystalline structure, also very compact, with transmittance of 90%. They present resistivity a that can vary between $1,0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ and $1,0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Finally, IZO thin filmes were tested as active layer and as source and drain electrodes in TFTs and the intrinsic ZnO thin fimls were tested as ozone and UV light detectors and also as an active layer in a TFT.

The TFTs produced has an n-channel, since electrons are generated by the positive V_{GS} . The TFTs produced with ZnO presents a saturation mobility of $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and the TFTs produced with IZO presents a saturation mobility of $56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

When used as detectors, the ZnO presented a sensitivity with 6 orders of magnitude. These films were produced with a power density of $6,4 \text{ W/ cm}^2$, an oxygen partial pressure of $2,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ and a thickness between 100 and 150 nm.

The results obtained with the application of the intrinsic ZnO thin films in UV detectors were excellent, opening good perspectives to their application in these type of devices.

SIMBOLOGIA

a_0, c_0	parâmetros de rede cristalina
α	coeficiente de absorção
B	intensidade do campo magnético
B	constante de proporcionalidade
B	full width at half-maximum (FWHM) – largura a meio da altura máxima
C_{ox}	capacidade por unidade de área do óxido dieléctrico de um condensador
d	distância entre os planos cristalográficos
d	espessura do filme fino
D	tamanho do grão
e	eléctron
E	intensidade do campo eléctrico
E_a	energia do nível aceitador
E_C	energia limiar da banda de condução do semiconductor
E_d	energia do nível doador
E_g	energia do hiato do semiconductor
E_{op}	energia do hiato óptico, de um semiconductor
E_V	energia limiar da banda de valência do semiconductor
ϕ	diâmetro médio das espécies ionizadas
\vec{F}	força de Lorentz
h	constante de Planck
I	intensidade da corrente eléctrica
I_{DS}	corrente entre os eléctrodos, dreno e fonte
I_f	energia da radiação incidente no material
I_T	intensidade da radiação que o material transmite
J	densidade da corrente eléctrica
λ	comprimento de onda
λ_m	livre percurso médio das partículas
ℓ	largura da amostra condutora
L	distância entre os contactos metálicos
L	comprimento do TFT (Thin Film Transistor)
μ	mobilidade dos portadores de carga
μ_{FE}	mobilidade e efeito de campo dos portadores de carga de um TFT (Thin Film Transistor)
μ_H	mobilidade de Hall
μ_{Sat}	mobilidade de saturação de um transistor de filme fino
m	constante que depende da transição electrónica do semiconductor
ν	frequência ondulatoria da luz
n	índice de refração
n_0	concentração dos portadores de carga

N_A	constante de Avogadro
P_d	pressão de deposição
P_{PO_2}	pressão parcial de oxigénio
P_{rf}	densidade de potência de rádio frequência
P_T	pressão total de gás, no interior do reactor
q	carga dos portadores de carga
R	constante universal dos gases perfeitos
R_C	razão de crescimento
R_H	coeficiente de Hall
r_s	rugosidade superficial
ρ	resistividade eléctrica
S	sensibilidade
σ	condutividade eléctrica
σ_{min}	condutividade eléctrica mínima do detector de radiação ultra violeta
σ_{max}	condutividade eléctrica máxima do detector de radiação ultra violeta
θ	ângulo de difracção de Bragg
t	tempo de deposição
T	temperatura
T	transmitância
v	velocidade da carga q
V	tensão aplicada entre os eléctrodos metálicos
V_{DS}	tensão aplicada entre os eléctrodos, dreno e fonte
V_{GS}	tensão aplicada entre os eléctrodos, porta e fonte
V_H	tensão de Hall
V_s	potencial da superfície de um grão
V_T	tensão de abertura do canal
V_x	potencial da secção incremental, relativamente ao eléctrodo fonte
w	largura dos contactos metálicos de alumínio evaporado
W	largura do TFT (Thin Film Transistor)

ACRÓNIMOS

AFM	<u>A</u> tom <u>i</u> c <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy – Microscopia de Força Atómica
ATO	<u>A</u> luminium <u>T</u> itanium <u>O</u> xide – Óxido de Alumínio e Titânio
CENIMAT	<u>C</u> entro de <u>I</u> nvestigação de <u>M</u> ateriais (Departamento de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa)
CEMOP	<u>C</u> entro de <u>E</u> xcelência de <u>M</u> icroelectrónica e <u>O</u> ptoelectrónica de <u>P</u> rocessos (Departamento de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa)
Dr	Doutor
Dra	Doutora
Eng	Engenheiro
FTO	<u>F</u> luor <u>T</u> hin <u>O</u> xide – Óxido de Estanho dopado com Flúor
FWHM	<u>F</u> ull <u>W</u> ith at <u>H</u> alf- <u>M</u> aximum – Largura a Meio da Altura Máxima
GZO	<u>G</u> allium <u>Z</u> inc <u>O</u> xide – Óxido de Zinco dopado com Gálio
ICAT	<u>I</u> nstituto de <u>C</u> iências <u>A</u> plicadas e <u>T</u> ecnológicas (Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa)
ITO	<u>I</u> ndium <u>T</u> in <u>O</u> xide – Óxido de Índio dopado com Estanho
IZO	<u>I</u> ndium <u>Z</u> inc <u>O</u> xide – Óxido de Índio e Zinco
LCD	<u>L</u> iquid <u>C</u> rystal <u>D</u> isplay – Mostrador a Cristais Líquidos
LED	<u>L</u> ight <u>E</u> mitting <u>D</u> iode – Díodos Emissores de Luz
MOCVD	<u>M</u> etal <u>O</u> rganic <u>C</u> hemical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition – Deposição Química de Vapores de Metal-Orgânicos
MOS	<u>M</u> etal <u>O</u> xide <u>S</u> emiconductor – Metal Óxido Semicondutor
OLED	<u>O</u> rganic <u>L</u> ight <u>E</u> mitting <u>D</u> iode – Díodos Emissores de Luz Orgânicos
PLD	<u>P</u> ulse <u>L</u> aser <u>D</u> eposition – Deposição assistida por Laser Pulsado
PSD	<u>P</u> osition <u>S</u> ensitive <u>D</u> etector – Detector Sensível à Posição
rf	<u>r</u> ádio <u>f</u> requência
Sccm	<u>S</u> tandard <u>c</u> entimeter <u>c</u> ubic per <u>m</u> inute – Standard centímetros cúbicos por minuto.
SEM	<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy – Microscopia Electrónica de Varrimento
TCO	<u>T</u> ransparent <u>C</u> onductive <u>O</u> xide – Óxidos Condutores e Transparentes
TFT	<u>T</u> hin <u>F</u> ilm <u>T</u> ransistor – Transístores de Filmes Finos
UV	<u>U</u> ltra <u>V</u> ioleta

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1. ÓXIDOS SEMICONDUTORES E TRANSPARENTES	29
1.1.1. <u> Materiais semicondutores</u>.....	30
1.1.1.1. Semicondutores intrínsecos	30
1.1.1.2. Semicondutores extrínsecos	31
1.1.1.3. Estrutura atómica.....	32
1.1.2. <u> Propriedades eléctricas do óxido de zinco</u>	33
1.2. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DE RÁDIO FREQUÊNCIA, ASSISTIDA POR MAGNETRÃO	35
1.3. APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS.....	38
1.3.1. <u> Detectores de gases e radiação UV</u>	38
1.3.1.1. Modelo de condução proposto para os sensores de gás e de radiação ultra violeta	39
1.3.2. <u> Transístores de filmes finos - TFTs</u>.....	42
1.3.2.1. Teoria básica dos parâmetros de um TFT	45
1.4. REFERÊNCIAS	47
2. <u>PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS DE IZO E ZNO INTRÍNSECO</u>	51
2.1. PRODUÇÃO DAS PELÍCULAS FINAS	53
2.1.1. <u>Sistema de pulverização catódica</u>	54
2.1.2. <u>Limpeza do substrato</u>	55
2.1.3. <u>Condições de deposição</u>	56
2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS FINAS.....	58
2.2.1. <u>Medida da espessura e da razão de crescimento</u>	59
2.2.2. <u>Caracterização eléctrica</u>	61
2.2.2.1. Efeito de Hall.....	61
2.2.2.2. Medidas da resistividade	62
2.2.3. <u>Caracterização óptica</u>	64
2.2.4. <u>Caracterização estrutural</u>	67
2.2.4.1. Difraccção de raios-X	67
2.2.4.2. Determinação do tamanho de grão.....	68
2.2.5. <u>Caracterização morfológica</u>	69
2.2.5.1. Microscopia electrónica de varrimento-SEM	69
2.2.5.2. Microscopia de força atómica-AFM	70
2.3. REFERÊNCIAS	71
3. <u>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS</u>	73
3.1. ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ÓXIDO DE ZINCO – IZO	75
3.1.1. <u>Influencia da pressão parcial de oxigénio, PPO₂</u>	75

3.1.1.1. Razão de crescimento	76
3.1.1.2. Caracterização eléctrica	77
3.1.1.3. Caracterização óptica	77
3.1.1.4. Caracterização estrutural.....	79
3.1.1.5. Caracterização morfológica.....	80
3.1.1.6. Resumo	83
3.1.2. <u>Influência da densidade de potência</u>	83
3.1.2.1. Razão de crescimento	84
3.1.2.2. Caracterização eléctrica	85
3.1.2.3. Caracterização óptica	85
3.1.2.4. Caracterização estrutural.....	87
3.1.2.5. Caracterização morfológica.....	88
3.1.2.6. Resumo	90
3.1.3. <u>Influência da pressão de deposição</u>	91
3.1.3.1. Razão de crescimento	91
3.1.3.2. Caracterização eléctrica	92
3.1.3.3. Caracterização óptica	93
3.1.3.4. Caracterização estrutural.....	94
3.1.3.5. Caracterização morfológica.....	95
3.1.3.6. Resumo	97
3.1.4. <u>Comparação dos resultados obtidos com o estado da arte actual</u>	98
3.2. ÓXIDO DE ZINCO INTRÍNSECO - ZNO	99
3.2.1. <u>Influência da densidade de potência</u>	99
3.2.1.1. Razão de crescimento	100
3.2.1.2. Caracterização eléctrica	101
3.2.1.3. Caracterização óptica	102
3.2.1.4. Caracterização estrutural.....	105
3.2.1.5. Caracterização morfológica.....	106
3.2.1.6. Resumo	111
3.2.2. <u>Influência da pressão parcial de oxigénio</u>	112
3.2.2.1. Razão de crescimento	112
3.2.2.2. Caracterização eléctrica	113
3.2.2.3. Caracterização óptica	114
3.2.2.4. Caracterização estrutural.....	115
3.2.2.5. Caracterização morfológica.....	116
3.2.2.6. Resumo	118
3.2.3. <u>Influência da espessura</u>	118
3.2.3.1. Razão de crescimento	119
3.2.3.2. Caracterização eléctrica	120
3.2.3.3. Caracterização óptica	121
3.2.3.4. Caracterização estrutural.....	123
3.2.3.5. Caracterização morfológica.....	124

3.2.3.6. Resumo	128
3.3. REFERÊNCIAS	129
4. APLICAÇÕES	131
4.1. DETECTORES DE RADIAÇÃO ULTRA VIOLETA	133
4.1.1. Resultados obtidos	134
4.1.1.1. Influência da densidade de potência	135
4.1.1.2. Influência da pressão parcial de oxigénio	138
4.1.1.3. Influência da espessura	140
4.1.2. Resumo	144
4.2. TRANSISTORES DE FILMES FINOS	145
4.2.1. Introdução	145
4.2.2. Resultados obtidos	146
4.3. REFERÊNCIAS	148
5. CONCLUSÕES	151
ANEXOS	157
Fichas dos difractógramas de raios-X do In₂O₃ para a linha K_α do cobre	159
Fichas dos difractógramas de raios-X do ZnO para a linha K_α do cobre	161
Diagrama de aplicações dos filmes produzidos	163
Publicações no âmbito desta dissertação	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1	Diagrama de bandas de energia de um semiconductor intrínseco.	31
Figura 1-2	Diagrama de bandas de energia de um semiconductor extrínseco (a) do tipo n e (b) do tipo p.	32
Figura 1-3	Exemplo de estruturas atómicas de materiais (a) cristalinos, (b) policristalinos e (c) amorfos [21].	33
Figura 1-4	Estrutura cristalina do ZnO [24].	34
Figura 1-5	Desenho esquemático do processo físico de pulverização catódica, de rádio frequência, assistida por magnetão - extracção de partículas da superfície de um material devido ao bombardeamento de outras partículas energéticas [29].	36
Figura 1-6	Desenho esquemático da produção de um filme fino recorrendo à técnica de pulverização catódica, de rádio frequência, assistida por magnetão [31].	36
Figura 1-7	Desenho esquemático da relação entre o modelo de bandas e as fronteiras de grão de um óxido semiconductor policristalino [36].	41
Figura 1-8	Modelos físicos de condutividade, limitada por constrições intergranulares: (a) "colo" aberto, (b) "colo" fechado e (c) barreira de Schottky.	41
Figura 1-9	TFTs transparentes produzidos em substratos poliméricos [38].	43
Figura 1-10	Esquema da secção transversal de um TFT por efeito de campo.	44
Figura 1-11	Representação esquemática de um TFT, por efeito campo, como um condensador.	44
Figura 1-12	Esquema do funcionamento de um TFT, (a) com o canal fechado, $I_{DS}=I_{DSoff}$ e (b) com o canal aberto, $I_{DS}=I_{DSon}$	45
Figura 1-13	Curvas características de um TFT, (a) Curvas de saída e (b) curva de entrada.	47
Figura 2-1	Sistema de deposição por pulverização catódica existente no Laboratório de Películas Finas do CENIMAT (a) câmara de deposição e (b) rack com todo o equipamento de controlo.	54
Figura 2-2	Magnetão e plasma produzido no sistema de pulverização catódica, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.	55
Figura 2-3	Filme fino de óxido de zinco intrínseco, produzido pela técnica de pulverização catódica, sobre um substrato de vidro.	58
Figura 2-4	Perfilómetro Dektac 3D da Sloan Technologies, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.	59
Figura 2-5	Medida do perfil de um degrau entre um filme fino de óxido de zinco e o substrato de vidro, medida pelo perfilómetro Dektak 3D da Sloan technologies, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.	60
Figura 2-6	Sistema Biorad HL5500, para medição por efeito de Hall, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.	61
Figura 2-7	Geometria dos eléctrodos de alumínio evaporados nas superfícies dos filmes finos de óxido de zinco.	63
Figura 2-8	Sistema crióstato CS8900 da Biorad, utilizado em medidas da condutividade eléctrica de filmes finos resistivos e em medidas de condutividade em função da temperatura, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.	64
Figura 2-9	Transmitância de uma película fina de óxido de zinco, obtida com o espectrofotómetro de duplo feixe SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC.	64

Figura 2-10	Determinação do hiato óptico, E_{OP}, pela representação gráfica de $(\alpha h\nu)^2$, em função de $h\nu$.	66
Figura 2-11	Sistema SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC, utilizado na medida da transmitância das películas produzidas, existente na câmara escura do CEMOP.	66
Figura 2-12	Difractómetro Rigaku DMAX III-C, existente no laboratório de difracção de raios-X, do CENIMAT.	67
Figura 2-13	Difractograma de raios-X, de um filme fino, obtido com o difractómetro Rigaku DMAX III-C, existente no laboratório de difracção de raios-X do CENIMAT, com uma radiação monocromática do cobre ($Cu-K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$).	68
Figura 2-14	Microscópio electrónico de varrimento de efeito campo, S-1400 Hitachi, existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro [10].	69
Figura 2-15	Microscopia electrónica de varrimento de um filme fino de óxido de zinco depositado sobre um substrato de vidro.	70
Figura 2-16	(a) Microscópio de força atómica existente no ICAT da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, (b) princípio de funcionamento de um AFM, (c) exemplos de pontas utilizadas em AFM [11, 12].	71
Figura 2-17	Imagens obtidas por microscopia de força atómica: (a) topográfica, (b) amplitude e (c) tridimensional.	71
Figura 3-1	Razão de crescimento, R_c, em função da pressão parcial de oxigénio, PPO_2, dos filmes de IZO produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.	76
Figura 3-2	Dependência da (a) Resistividade eléctrica, ρ, (b) Concentração de portadores, n_0, (c) e mobilidade de Hall, μ_H, (d) em função da pressão parcial de oxigénio, dos filmes de IZO produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.	77
Figura 3-3	Transmitância, em função do comprimento de onda de filmes finos de IZO produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.	78
Figura 3-4	Energia do hiato óptico dos filmes de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.	79
Figura 3-5	(a) Difractogramas de raios-X dos filmes de IZO, produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$, em função da pressão parcial de oxigénio; (b) estrutura cristalina cúbica do tipo bixbyite [2].	80
Figura 3-6	Microscopia electrónica de varrimento dos filmes finos de IZO, produzidos à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$. A ampliação é de 50 000x.	80
Figura 3-7	Microscopia electrónica de varrimento da secção transversal de um filme fino de IZO, produzido à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $2,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. A ampliação é de 50 000x e a espessura do filme é de 300 nm.	81
Figura 3-8	Imagens obtidas por microscopia de força atómica dos filmes finos de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.	82
Figura 3-9	Razão de crescimento, das películas finas de IZO, em função da densidade de potência, para uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.	84
Figura 3-10	Influência da densidade de potência (a) na resistividade, (b) na concentração de portadores (c) e na mobilidade de Hall (d) dos filmes de IZO produzidos à temperatura ambiente, com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.	85
Figura 3-11	Transmitância, em função do comprimento de onda, dos filmes finos de IZO produzidos com diferentes densidades de potência e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.	86
Figura 3-12	Cálculo da energia do hiato óptico dos filmes de IZO produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.	87

Figura 3-13	Difractogramas de raios-X dos filmes de IZO produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.	87
Figura 3-14	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento dos filmes finos de IZO produzidos à temperatura ambiente, com diferentes densidades de potência e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa. A ampliação é de 50 000x.	88
Figura 3-15	Imagens obtidas por microscopia de força atómica, dos filmes de IZO, produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.	89
Figura 3-16	Razão de crescimento, em função da pressão de deposição dos filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.	92
Figura 3-17	(a) Resistividade eléctrica, (b) concentração de portadores (o) e mobilidade de Hall (•) em função da pressão de deposição, dos filmes de IZO produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.	92
Figura 3-18	Transmitância dos filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, com diferentes pressões de deposição, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.	93
Figura 3-19	Energia do hiato óptico dos filmes de IZO, produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$, uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa e diferentes pressões de deposição.	94
Figura 3-20	Difractogramas de raios-X dos filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, a diferentes pressões de deposição, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.	95
Figura 3-21	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento de filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, a diferentes pressões de deposição, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa. A ampliação é de 50 000x.	95
Figura 3-22	Imagens obtidas por microscopia de força atómica de filmes finos de IZO, produzidos com diferentes pressões de deposição, uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.	96
Figura 3-23	Razão de crescimento, em função da densidade de potência dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.	100
Figura 3-24	Resistividade eléctrica, em função da densidade de potência dos filmes de óxido de zinco intrínseco depositados (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.	101
Figura 3-25	Transmitância dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com diferentes densidades de potência.	102
Figura 3-26	Cálculo da energia do hiato óptico, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com diferentes densidades de potência e sem a utilização de oxigénio.	103
Figura 3-27	Cálculo da energia do hiato óptico dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.	104
Figura 3-28	Difractogramas de raios-x dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com diferentes densidades de potência.	105
Figura 3-29	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de filmes finos de ZnO intrínseco, depositados sem oxigénio, com diferentes densidades de potência.	106
Figura 3-30	Imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento da secção transversal, de um filme de óxido de zinco intrínseco, produzido sem a utilização de oxigénio. A ampliação é de 15 000x.	107

Figura 3-31	Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos sem oxigénio e com diferentes densidade de potência.	108
Figura 3-32	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de filmes finos de ZnO intrínseco, depositados com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com diferentes densidades de potência. A ampliação é de 50 000x.	109
Figura 3-33	Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com variação da densidade de potência.	110
Figura 3-34	Razão de crescimento, dos filmes de ZnO intrínseco, em função da pressão parcial de oxigénio, produzidos com uma densidade de potência constante de $5,1 \text{ W/cm}^2$.	113
Figura 3-35	Resistividade eléctrica, em função da pressão parcial de oxigénio, dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos à temperatura ambiente com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.	113
Figura 3-36	Transmitância dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.	114
Figura 3-37	Cálculo da energia do hiato óptico de filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.	115
Figura 3-38	Difracctógramas de raios-X, de filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.	116
Figura 3-39	Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência constante de $5,1 \text{ W/cm}^2$ e com variação da pressão parcial de oxigénio.	117
Figura 3-40	Variação da razão de crescimento em função da espessura, dos filmes de óxido de zinco intrínseco, depositados com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.	119
Figura 3-41	Resistividade dos filmes de ZnO intrínseco, em função da espessura, para filmes produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.	120
Figura 3-42	Transmitância dos filmes de óxido de zinco intrínseco produzidos a diferentes espessuras, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.	121
Figura 3-43	Cálculos da energia do hiato óptico dos filmes de óxido de zinco intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos sem oxigénio e com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$.	122
Figura 3-44	Cálculos da energia do hiato óptico, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com diferentes espessuras, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.	123
Figura 3-45	Difracctógramas de raios-X dos filmes de óxido de zinco intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.	124
Figura 3-46	(o) Tamanho de grão e (•) Largura a meia altura, em função da espessura de filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.	124
Figura 3-47	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) e (b) sem a utilização de oxigénio durante a deposição e (c) e (d) utilizando uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa, durante a deposição.	125

Figura 3-48	Imagens obtidas por microscopia de força atômica, de filmes finos de ZnO com diferentes espessuras, produzidos com uma densidade de potência de 6,4 W/cm² e sem a utilização de oxigénio durante a deposição.....	126
Figura 3-49	Imagens obtidas por microscopia de força atômica, dos filmes finos de ZnO intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos com uma densidade de potência de 6,4 W/cm² e uma pressão parcial de oxigénio de 1,8x10⁻³ Pa.....	127
Figura 4-1	(a) Fotografia do sistema utilizado na medida dos ciclos de condutividade (câmara de condutividades); (b) esquema da câmara de condutividades.....	133
Figura 4-2	Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositadas à temperatura ambiente, sem a utilização de oxigénio, para diferentes densidades de potência (a) 3,8 W/cm², (b) 6,4 W/cm² e (c) 9,1 W/cm².....	135
Figura 4-3	Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositadas à temperatura ambiente, com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa, para diferentes densidades de potência.....	136
Figura 4-4	Variação da sensibilidade, em função da densidade de potência, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa, durante a deposição.	137
Figura 4-5	Variação da sensibilidade, em função do tamanho de grão, dos filmes de ZnO intrínseco produzidos (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa, durante a deposição.	138
Figura 4-6	Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositado à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de 5,1 W/cm².	139
Figura 4-7	Variação da sensibilidade, em função da pressão parcial de oxigénio, dos filmes de ZnO intrínseco produzidos com uma densidade de potência de 5,1 W/cm².....	139
Figura 4-8	Variação da sensibilidade, em função do tamanho de grão, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de 5,1 W/cm², e com variação da pressão parcial de oxigénio.	140
Figura 4-9	Variação da condutividade, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositado à temperatura ambiente, com diferentes espessuras, com uma densidade de potência de 6,4 W/cm² e sem a utilização de oxigénio durante a deposição.	141
Figura 4-10	Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositado à temperatura ambiente, com diferentes espessuras, com uma densidade de potência de 6,4 W/cm² e com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de 1,8x10⁻³ Pa durante a deposição.	142
Figura 4-11	Variação da sensibilidade, em função da espessura dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de 6,4 W/cm², (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de 1,8x10⁻³ Pa, durante a deposição.....	143
Figura 4-12	Variação da sensibilidade, em função do tamanho de grão, dos filmes de ZnO intrínseco produzidos com uma densidade de potência de 6,4 W/cm², (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de 1,8x10⁻³ Pa, durante a deposição.	143
Figura 4-13	Ilustração esquemática da estrutura do TFT produzido com os filmes de (a) ZnO intrínseco e (b) IZO [6].	146
Figura 4-14	Curvas características de um TFT, utilizando como semiconductor o óxido de zinco intrínseco e, como fonte e dreno, o óxido de zinco dopado com gálio: (a) Curvas de saída e (b) curva de entrada.	146
Figura 4-15	Curvas características de um TFT, utilizando como semiconductor, fonte e dreno, o óxido de índio dopado com zinco: (a) Curvas de saída e (b) curva de entrada.....	147

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-1	Propriedades do ZnO [22, 23].	34
Tabela 2-1	Variação dos parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes finos de IZO	57
Tabela 2-2	Variação dos parâmetros de deposição, utilizados na produção dos filmes finos de óxido de zinco intrínseco	58
Tabela 3-1	Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas dos filmes de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de 9,1 W/cm ²	83
Tabela 3-2	Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas dos filmes de IZO depositados à temperatura ambiente, com diferentes densidades de potências e uma pressão parcial de oxigénio de 1,1x10 ⁻³ Pa.	90
Tabela 3-3	Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas dos filmes de IZO, depositados à temperatura ambiente, com diferentes pressões de deposição, uma densidade de potência de 9,1 W/cm ² e uma pressão parcial de oxigénio de 1,1x10 ⁻³ Pa.	97
Tabela 3-4	Comparação das propriedades eléctricas, ópticas e morfológicas dos filmes de IZO, produzidos com diferentes técnicas.	98
Tabela 3-5	Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas e morfológicas dos filmes de ZnO intrínseco, depositados sem oxigénio, com diferentes densidades de potência.....	111
Tabela 3-6	Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10 ⁻³ Pa, com diferentes densidades de potência.	111
Tabela 3-7	Propriedades dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio, mantendo constante a densidade de potência a 5,1 W/cm ²	118
Tabela 3-8	Propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados sem oxigénio, com uma densidade de potência de 6,4 W/cm ² e diferentes tempos de deposição.....	128
Tabela 3-9	Propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com uma pressão parcial de oxigénio de 1,8x10 ⁻³ Pa, com uma densidades de potência de 6,4 W/cm ² e diferentes tempos de deposição.....	128

PREFÁCIO

Este trabalho foi desenvolvido ao longo de quase três anos, na Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa, nos laboratórios do CENIMAT (Centro de Investigação de Materiais) e do CEMOP (Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos).

No âmbito do Mestrado em Engenharia dos Materiais, sob a orientação da Professora Doutora Elvira Fortunato, optimizámos as propriedades eléctricas e ópticas dos filmes finos de óxido de zinco intrínseco e de óxido de índio dopado com óxido de zinco (IZO).

Todos os filmes foram produzidos, recorrendo à técnica de pulverização catódica, sendo posteriormente estudados. Fizémos a optimização das suas propriedades, possibilitando a sua utilização em dispositivos da microelectrónica e transparentes, como detectores de radiação ultra violeta e TFTs (Thin Film Transistors) transparentes.

Os resultados do nosso trabalho estão traduzidos neste documento.

Esta tese divide-se em 5 capítulos. No primeiro apresentamos uma breve introdução geral aos óxidos semicondutores transparentes, à técnica de pulverização catódica, utilizada para produção destes óxidos e fazemos uma pequena referência aos dispositivos nos quais utilizámos os óxidos produzidos e caracterizados: os detectores de radiação ultra violeta e os TFTs.

No segundo capítulo fazemos referência à produção e caracterização dos filmes finos de IZO e de ZnO intrínseco, descrevemos o método experimental utilizado e todos os parâmetros variados na produção dos filmes. Fazemos, também, uma pequena descrição das técnicas utilizadas na caracterização dos filmes produzidos (eléctrica, óptica, estrutural e morfológica).

No terceiro capítulo, apresentamos a caracterização e discussão dos resultados obtidos com os filmes produzidos.

No quarto capítulo, mostramos os resultados da aplicação dos filmes finos produzidos, em detectores de radiação ultra violeta e em TFTs.

Finalmente, no último capítulo, apresentamos as conclusões deste trabalho.

Agradecemos à Fundação para a Ciência e Tecnologia – Ministério da Ciência e do Ensino Superior a bolsa de investigação no âmbito do projecto POCTI/CTM/38.

1. INTRODUÇÃO

Look deep into nature, and then you will understand everything better.

Most of the fundamental ideas of science are essentially simple, and may, as a rule, be expressed in a language comprehensible to everyone.

Albert Einstein

Físico Alemão (1879 - 1955)

1. INTRODUÇÃO

Ao longo deste capítulo tentámos resumir os fundamentos teóricos que sustentaram o nosso trabalho.

1.1. ÓXIDOS SEMICONDUTORES E TRANSPARENTES

Os óxidos condutores e transparentes, também conhecidos por TCOs (Transparent Conductive Oxides), são estudados por diferentes autores, devido às suas possíveis aplicações em diversas áreas da electrónica e optoelectrónica. Têm sido muito utilizados como eléctrodos transparentes em vários dispositivos, tais como as células solares [1], os OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) [2] e os LEDs (Light Emitting Diode) de radiação ultra violeta [3], os mostradores a cristais líquidos [4] e os dispositivos electrocrómicos [5], podendo ainda ser utilizados como sensores de gás, de radiação ultra violeta [6,7] e de cor [8] e mais recentemente em camadas constituintes de TFTs (Thin Film Transistor) [9, 10].

Estes materiais pertencem à classe dos óxidos semicondutores, com uma elevada energia de hiato óptico que pode variar entre 3 e 5 eV. Por esta razão, possuem uma elevada transmitância, na gama dos comprimentos de onda da região do visível (superior a 80%).

A condutividade, destes óxidos semicondutores, pode ser alterada fazendo variar a sua estequiometria, ou seja, através da introdução de defeitos na rede cristalina (promoção de lacunas de oxigénio ou introdução de átomos do metal em zonas substitucionais da rede cristalina), ou através da introdução de dopantes na rede cristalina (átomos que fornecem um electrão de condução adicional) [11].

As grandes vantagens na utilização deste tipo de materiais, residem na sua elevada transmitância na região dos comprimentos de onda da gama do visível e na facilidade de controlarmos a sua resistividade eléctrica. Podem comportar-se como materiais isolantes (com resistividades eléctricas na ordem dos $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) ou como materiais semicondutores degenerados (apresentando resistividades eléctricas na ordem dos $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [3].

São exemplos de TCOs o SnO_2 (óxido de estanho), o In_2O_3 (óxido de índio), o ITO (Indium Thin Oxide – óxido de índio dopado com estanho), o ZnO (óxido de zinco), o GZO (Galium Zinc Oxide – óxido de zinco dopado com gálio), entre outros [12].

O trabalho realizado no âmbito desta tese, incidiu sobre o estudo de algumas propriedades de dois óxidos semicondutores: o óxido de índio dopado com óxido zinco e o óxido de zinco intrínseco.

As grandes vantagens da utilização do óxido de zinco, em dispositivos electrónicos, são a sua estabilidade mecânica, a sua resistência a elevadas temperaturas, o seu baixo custo (por ser um material muito abundante na natureza) e por ser possível fazer crescer um filme policristalino de óxido de zinco, de elevada qualidade e transparente à temperatura ambiente (permitindo a utilização de substratos poliméricos). Pode apresentar uma transmitância, na região do visível, acima dos 85 % [13].

1.1.1. Materiais semicondutores

Os materiais semicondutores, podem ser classificados como materiais com uma condutividade eléctrica intermédia entre a dos materiais metálicos, que são bons condutores, e a dos materiais isolantes, que são maus condutores. A sua condutividade pode variar entre valores da ordem dos $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ até $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, e está dependente da temperatura [14].

Estes materiais podem ainda ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos, dependendo se possuem ou não dopantes na sua estrutura cristalina.

1.1.1.1. Semicondutores intrínsecos

Os semicondutores intrínsecos são semicondutores que têm uma concentração de electrões igual à concentração de buracos. A sua condutividade eléctrica é determinada pelas suas propriedades condutoras próprias ou intrínsecas [14].

O óxido de zinco não dopado, é um semicondutor intrínseco, com condutividade tipo-n, dependente da concentração de defeitos na rede cristalina, que podem ser devidos a átomos intersticiais de zinco ou a lacunas de oxigénio, podendo fornecer electrões (portadores de carga) para a banda de condução, a partir de níveis doadores próximos desta (tanto o nível de energia formado devido aos átomos intersticiais de zinco como o nível de energia formado devido às lacunas de oxigénio, estão aproximadamente a 0,05 eV da banda de condução) [15]. Sendo o ZnO um semicondutor intrínseco, a concentração dos electrões é igual à dos buracos. Tanto os buracos como os electrões vão contribuir para o processo de condução eléctrica [16].

Na condução eléctrica destes materiais, quer os electrões quer os buracos, actuam como transportadores de carga, movendo-se por acção de um campo eléctrico aplicado. Os electrões de condução têm carga negativa e são atraídos para o terminal positivo. Por sua vez, os buracos comportam-se como possuindo cargas positivas (pois um buraco tem carga positiva igual em módulo à carga do electrão), e são atraídos para o terminal negativo. Este modo de condução, pode ser compreendido através da figura 1-1.

Se considerarmos que temos um átomo ao qual falta um electrão de valência, existindo assim um buraco, se aplicarmos um campo eléctrico na direcção e sentido como o indicado na figura, exerce-se uma força nos electrões de valência do átomo adjacente, que se libertam da sua órbita ligante e movem-se para o buraco, na orbital ligante do primeiro átomo. O buraco situar-se-à, então, no

segundo átomo. Podemos afirmar que os buracos se movem no sentido do campo aplicado e os electrões, no sentido oposto.

Através do diagrama de bandas de energia de um semiconductor intrínseco, mostrado na figura 1-1, podemos descrever a excitação dos electrões, a partir das ligações de valência, transformando-os em electrões de condução. Os electrões ligantes de valência do cristal, covalentemente ligados, ocupam níveis de energia na banda de valência inferior, a qual está completamente preenchida [14].

Acima da banda de valência, encontra-se o hiato energético, E_g , no qual não há estados de energias permitidos. Acima deste, encontra-se a banda de condução, praticamente vazia.

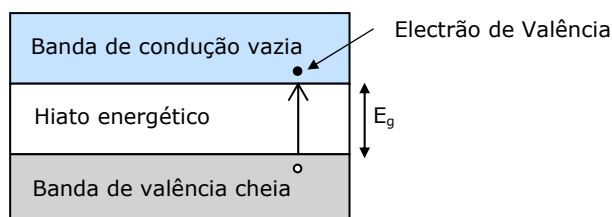


Figura 1-1 Diagrama de bandas de energia de um semiconductor intrínseco.

À temperatura ambiente, a energia térmica é suficiente para excitar alguns electrões, desde a banda de valência para a banda de condução, deixando alguns buracos na banda de valência. Podemos então afirmar que, quando o electrão é excitado através do hiato energético, são criados dois transportadores de carga: um electrão e um buraco.

1.1.1.2. Semicondutores extrínsecos

Para aumentar o número de portadores de carga de um semiconductor, por vezes, introduz-se uma pequena concentração de impurezas, na rede cristalina de um semiconductor intrínseco. Assim, podemos dizer que os semicondutores extrínsecos são materiais não puros, ou seja, possuem na sua rede átomos dopantes, com propriedades distintas das dos átomos da rede cristalina do semiconductor que se pretende dopar. Podem existir semicondutores extrínsecos do tipo *n* e do tipo *p* [14]. O nível usual de dopagem é de cerca de 1 átomo de impureza por 10^6 a 10^8 átomos do semiconductor a dopar, sendo, por esta razão, predominante a maioria das propriedades físicas e químicas desse semiconductor [16]. O óxido de índio dopado com óxido zinco, material estudado no âmbito desta tese, é um exemplo de um semiconductor extrínseco.

Na rede cristalina do ZnO, se um átomo do grupo 13 (grupo III-a), como por exemplo o gálio, substituir um átomo de Zn (que pertence ao grupo 12 (grupo II-a)), haverá um electrão em excesso. O electrão extra encontra-se fracamente ligado ao núcleo, positivamente carregado. A adição de um dopante, à estrutura cristalina do ZnO, origina electrões capazes de conduzir electricidade, ou seja, doam electrões de condução. Assim, estes semicondutores extrínsecos são do tipo *n* (tipo negativo), uma vez que os principais transportadores de carga são os electrões. O diagrama de bandas de um semiconductor extrínseco deste tipo, é mostrado na figura 1-2 (a).

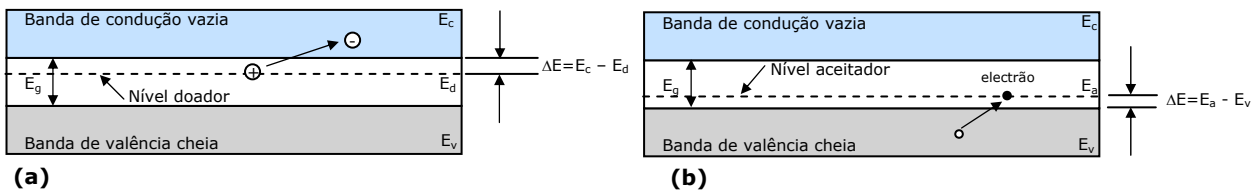


Figura 1-2 Diagrama de bandas de energia de um semiconductor extrínseco (a) do tipo n e (b) do tipo p.

O electrão extra de um átomo dopante, ocupa um nível de energia situado no hiato de energia proibida, ligeiramente abaixo da banda de condução vazia, denominando-se de nível doador, pois o átomo dopante é doador de electrões. Ao perder um electrão extra, o átomo dopante fica ionizado e adquire carga positiva [14].

É muito vulgar o crescimento de filmes de óxido de zinco com condução do tipo-n, devido aos seus defeitos intrínsecos (como átomos de zinco intersticiais e lacunas de oxigénio), que podem ser realçados com dopantes doadores, como é o caso do gálio, alumínio ou índio [17, 18]. O mesmo já não acontece, se pretendermos crescer um filme de óxido de zinco com condução do tipo-p, devido à baixa solubilidade dos dopantes (que têm de ser iões aceitadores) [19, 20].

Quando um elemento dopante aceitador, é introduzido na rede cristalina do ZnO, fica a faltar um electrão nas orbitais ligantes, originando um buraco na estrutura de ligações do ZnO. Ao aplicarmos um campo eléctrico, exterior ao material, um dos electrões vizinho doutra ligação pode adquirir energia suficiente para se libertar da respectiva ligação, deslocando-se para a ligação em falta e ionizando negativamente o átomo dopante.

Neste caso, o buraco criado pela ionização do átomo dopante, comporta-se como um transportador de carga positivo. Temos, por esta razão, um semiconductor extrínseco do tipo p (do tipo positivo). O diagrama de bandas de um semiconductor tipo p, está representado na figura 1-2 (b). O átomo dopante fornece um nível de energia denominado por nível aceitador, que se situa ligeiramente acima da banda de condução cheia. Quando um electrão de valência preenche um buraco disponível na ligação de valência, esse electrão passa para o nível aceitador, criando um buraco na rede do ZnO, que se vai comportar como um transportador de carga positiva [14].

1.1.1.3. Estrutura atómica

As propriedades eléctricas e ópticas de todos os filmes finos produzidos, a sua resistividade eléctrica e transmitância, são bastante dependentes do tipo de estrutura atómica que possuem.

Os filmes finos produzidos pela técnica de pulverização catódica, podem apresentar diferentes estruturas atómicas, dependendo dos parâmetros de deposição (como a densidade de potência aplicada, a pressão de deposição, a temperatura e a pressão parcial de argon e de oxigénio) assim como o material utilizado.

Os exemplos de alguns tipos de estruturas atômicas são mostrados na figura 1-3.

Os materiais cristalinos, são caracterizados por possuírem os átomos "arranjados" de modo a formar um padrão que se repete, nas três dimensões [14]. Os materiais policristalinos, apresentam orientações diferentes, para os diferentes grãos. Os materiais amorfos, são caracterizados por não apresentarem ordem a longa distância, ou seja, os átomos da sua rede apresentam-se numa forma desordenada.

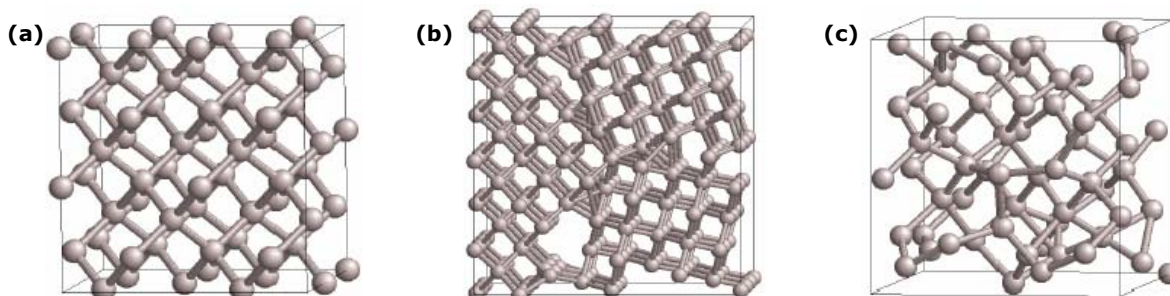


Figura 1-3 Exemplo de estruturas atômicas de materiais (a) cristalinos, (b) policristalinos e (c) amorfos [21].

Existem ainda materiais que apresentam uma estrutura polimorfa. São materiais cuja maioria da sua estrutura atômica se apresenta no estado amorfo, possuindo pequenas regiões com uma estrutura nanocristalina.

1.1.2. Propriedades do óxido de zinco

Como já referimos, os materiais semicondutores estudados no âmbito deste trabalho, foram o óxido de zinco intrínseco e o óxido de índio dopado com óxido de zinco.

O óxido de zinco, é um material semicondutor que se destaca entre os TCOs existentes, devido às suas propriedades ópticas, eléctricas e estruturais, que permitem a sua aplicação, com vantagens, em vários domínios da electrónica e optoelectrónica. É um material com um hiato energético na ordem dos 3,4 eV (à temperatura ambiente).

Cristaliza numa estrutura hexagonal, do tipo da Wurtzite (quase ideal), com os parâmetros de rede $a_0 = 3,24 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,19 \text{ \AA}$, onde os átomos de oxigénio estão dispostos numa malha hexagonal compacta, sendo algumas das suas propriedades determinadas pela sua orientação cristalográfica, relativamente ao substrato [12]. No seu estado intrínseco, o ZnO possui uma condutividade eléctrica tipo-n, dependente da concentração de defeitos na rede cristalina. Os defeitos podem ser devidos a átomos intersticiais de zinco ou a lacunas de átomos de oxigénio, que podem fornecer electrões para a banda de condução, a partir de níveis doadores próximos desta ($\sim 0.05 \text{ eV}$) [15, 22].

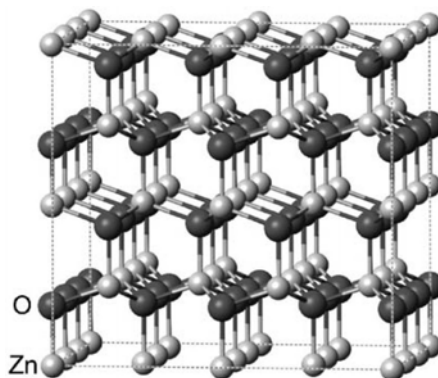
Algumas das propriedades do óxido de zinco estão discriminadas na tabela 1-1.

Tabela 1-1 Propriedades do ZnO [22, 23].

Propriedades	Valor
a_0	3,2495 Å
c_0	5,19 Å
c_0/a_0	1,602 (estrutura hexagonal ideal apresenta 1,633)
Densidade	5,606 g.cm ⁻³
Fase estável	Wurtzite
Ponto de fusão	1975°C
Condutividade térmica	0,6 / 1-1,2
Coeficiente de expansão linear	$a_0 - 6,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	$b_0 - 3,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Índice de refração	2,008 - 2,029
Hiato energético	3,2 - 3,37 eV
Função de trabalho	4,57 eV
Condutividade eléctrica	$10^{-8} - 10^4 (\Omega.\text{cm})^{-1}$
Concentração de portadores intrínseca	$<10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Mobilidade de Hall em monocristal tipo-n (T=300 K)	200 cm ² /V.s
Constante dieléctrica estática	8,656

Por sua vez, o óxido de índio dopado com óxido zinco, possui uma energia do hiato óptico da ordem dos 3,75 eV, apresentando estrutura cúbica do tipo bixbyite, com um parâmetro de rede de 10,117 Å [12].

Na figura 1-4, apresentamos um desenho da estrutura cristalina do óxido de zinco intrínseco.

**Figura 1-4 Estrutura cristalina do ZnO [24].**

Os filmes de óxido de zinco, quando expostos à iluminação ambiente (radiação visível), não sofrem qualquer alteração perceptível na sua condutividade eléctrica. No entanto, quando são expostos a radiação ultra violeta, apresentam uma elevada fotocondutividade, causada pela absorção de fotões com energia superior ao hiato energético do ZnO, originando uma geração de pares electrão-buraco. Além disso, os átomos de oxigénio, são desadsorvidos da superfície da amostra, ou dos limites de grão, levando a um aumento do número de electrões livres [7]. Assiste-se assim, a uma variação na condutividade do filme, em várias ordens de grandeza. Por esta razão, o óxido de zinco é muito utilizado como sensor de radiação ultra violeta e em vulgares cremes de protecção solar.

Em resumo, as principais vantagens da utilização do óxido de zinco, em áreas como a micro e optoelectrónica, são:

- a sua abundância na natureza;
- o seu baixo custo;
- boa estabilidade química e térmica;
- amplitude de condutividade eléctrica, compreendida entre 10^{-9} e 10^4 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹;
- elevada transmitância, na região do visível, superior a 85 %
- possibilidade de crescer filmes à temperatura ambiente, com boas propriedades eléctricas e ópticas, possibilitando a utilização de substratos de baixo custo, tais como polímeros.

Existem várias técnicas para a produção de filmes finos de óxido de zinco, como por PLD (Pulse Laser Deposition) [25], por MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [26], por Spin Coating [27], por Oxidação Térmica [28], etc. Mas, a técnica que apresenta os melhores resultados, continua a ser a deposição por pulverização catódica, sendo sobre esta que incidu o trabalho que realizámos.

As principais vantagens da técnica de pulverização catódica, são [11]:

- Permite crescer filmes à temperatura ambiente;
- Permite uma boa adesão do filme ao substrato;
- Tem elevadas taxas de deposição (superior a 200 Å/min);
- A espessura é bastante uniforme em toda a área do substrato;
- Os filmes possuem uma elevada densidade;
- Permite a utilização de substratos com elevadas dimensões;
- Os parâmetros de deposição são facilmente controláveis, sendo um processo de elevada estabilidade.

Dependendo das condições de deposição utilizadas na produção dos filmes finos, por pulverização catódica, obtêm-se filmes com diferentes concentrações de defeitos na rede cristalina, podendo-se também variar o nível de dopagem (intencional) dos filmes de ZnO. Estes factores fazem variar a condutividade destes filmes, que podem apresentar valores entre 10^{-9} e 10^4 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹. Assim, com base no mesmo material, podemos obter filmes finos com propriedades eléctricas distintas, desde filmes quase isolantes, a filmes com propriedades próximas de um condutor (semicondutor degenerado).

1.2. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DE RÁDIO FREQUÊNCIA, ASSISTIDA POR MAGNETRÃO

Para a produção dos filmes finos, estudados neste trabalho, foi utilizada a técnica de pulverização catódica de rádio frequência, assistida por magnetrão, que permite a produção de filmes compactos, com boa qualidade, à temperatura ambiente, a partir de uma vasta gama de diferentes materiais.

Na figura 1-5 podemos ver um desenho esquemático do processo físico de pulverização catódica.

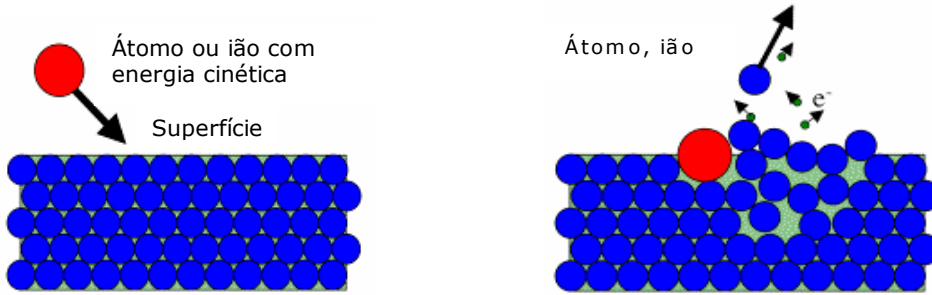


Figura 1-5 Desenho esquemático do processo físico de pulverização catódica, de rádio frequência, assistida por magnetrão - extracção de partículas da superfície de um material devido ao bombardeamento de outras partículas energéticas [29].

Nesta técnica de processamento físico de filmes finos, os átomos ou agregados de espécies moleculares a depositar, são arrancados a um alvo metálico ou cerâmico (o cátodo), devido ao bombardeamento com íões de elevada energia cinética, que são depois dirigidas, por acção de um campo eléctrico, para um substrato (que pode ser aquecido ou não). O gás inerte, normalmente utilizado no transporte das espécies arrancadas, é o argon (pois possui uma elevada secção transversal de impacto, sendo um gás não reactivo). Este processo pode ser induzido por correntes contínuas ou por sinais de rádio frequência [30].

Na figura 1-6, apresentamos um desenho esquemático da produção de um filme fino, recorrendo à técnica de pulverização catódica, de rádio frequência, assistida por magnetrão.

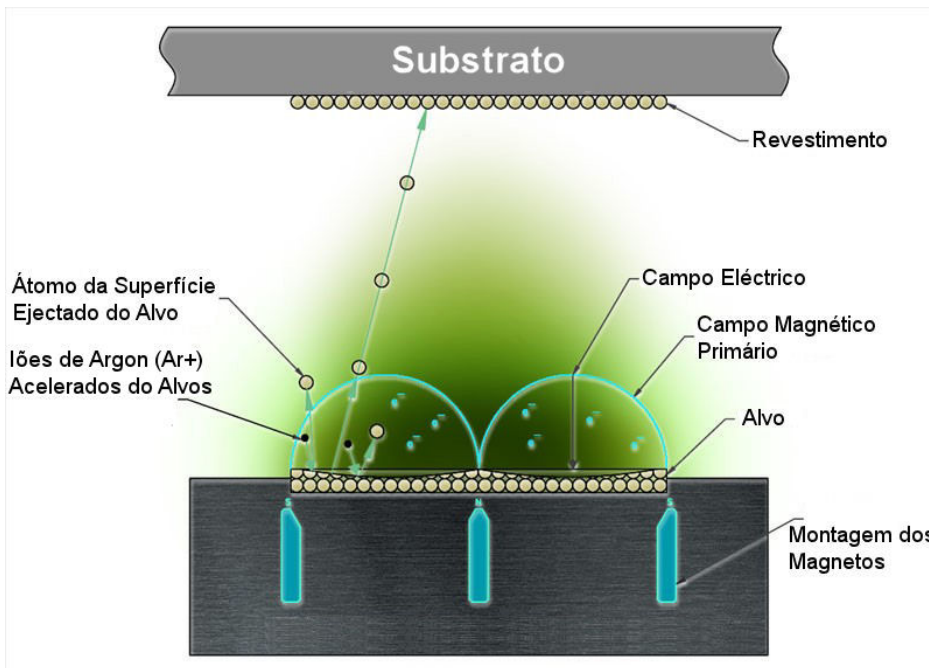


Figura 1-6 Desenho esquemático da produção de um filme fino recorrendo à técnica de pulverização catódica, de rádio frequência, assistida por magnetrão [31].

O alvo cerâmico (o cátodo), encontra-se ligado ao terminal negativo de uma fonte de tensão, dc ou à saída de um gerador de rádio frequência (13,5 MHz), estando o porta-substratos ligado ao terminal positivo da fonte de tensão, dc, ou à massa (no caso de se utilizar um gerador, rf).

Em síntese, o processo de deposição de filmes finos, através da técnica de pulverização catódica, tem início com a introdução de um gás não reactivo na câmara de vácuo, normalmente o árgon (devido à sua elevada secção de impacto e ao seu baixo custo). Aplica-se a potência (dc ou rf) que vai ionizar o gás (formando um plasma) e acelerar os iões Ar^+ para o alvo, o que vai originar dois fenómenos de grande importância:

- Colisão com os átomos do alvo, originando a ejeção deste, devido à transferência de momento linear, desde que a energia cinética dos iões seja superior à energia potencial dos átomos que constituem o alvo;
- Libertação de electrões secundários do alvo, que vão sustentar o plasma, ao longo de todo o processo de deposição, através de sucessivos processos de ionização do gás existente no interior da câmara.

Ao longo de todo o processo de deposição interagem várias espécies neutras (os átomos e as moléculas do material a depositar) e espécies carregadas (os electrões e os iões positivos). Todas estas espécies formam o plasma, podendo ocorrer nele diversos processos:

- Ionização: $e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$. O árgon ionizado é atraído para o cátodo, sendo responsável pela pulverização de material. Os electrões são atraídos para o ânodo e são responsáveis por novas ionizações.
- Dissociação: separação do material pulverizado em diferentes espécies, as quais são depois depositadas no substrato;
- Excitação electrónica: origina uma emissão fotónica, quando ocorre o regresso dos electrões ao estado fundamental.

A utilização de campos magnéticos, perpendiculares ao alvo, promove o confinamento do plasma à zona do alvo, restringindo o movimento dos electrões à vizinhança do cátodo, originando um aumento da probabilidade de ocorrência de colisões e conseqüente ionização do gás, o que promove um aumento da quantidade de material a ser pulverizado do alvo. Este confinamento do plasma, conduz a um aumento na razão de crescimento dos filmes produzidos [11].

A técnica de pulverização catódica permite-nos a obtenção de filmes finos compactos, com boas propriedades eléctricas e ópticas. Estas propriedades estão dependentes dos parâmetros de deposição: da pressão de deposição e da temperatura (que podem influenciar a morfologia do filme produzido, tornando-o mais ou menos compacto) e do fluxo de oxigénio, que sendo um gás reactivo (ou seja, vai reagir com o material a depositar) pode alterar as propriedades eléctricas e ópticas do filme produzido.

1.3. APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS

Como já foi referido, os filmes finos de óxido de zinco intrínseco e de óxido de índio dopado com zinco, foram estudados de modo a serem utilizados dispositivos electrónicos e transparentes, como os detectores de radiação ultra violeta e de ozono e em TFTs. Os princípios físicos, de funcionamento destes dispositivos, serão descritos a seguir.

1.3.1. Detectores de gases e de radiação UV

Existe um importante e crescente interesse no uso de semicondutores como sensores e detectores de gases. A detecção de radiação ultra violeta tem-se tornado de grande importância em diversas áreas como monitorização ambiental, investigação espacial e detecção de chamas de elevadas temperaturas [32]. Os materiais mais utilizados, nesta aplicação, são os óxidos semicondutores [33].

O fenómeno da mudança na condutividade eléctrica, que é induzida nos materiais semicondutores, através da adsorção de gases na superfície de um semicondutor, está cada vez mais a ser utilizado como meio de detecção de gases [32]. A elevada sensibilidade a alguns gases e o seu baixo custo, são factores que levam a uma crescente investigação na identificação de novos dispositivos, eficazes na detecção de determinados gases.

As propriedades de funcionamento de um sensor dependem, primeiro que tudo, do material utilizado. Tanto as propriedades físicas como as propriedades químicas, do semicondutor, são afectadas pela presença de impurezas ou de lacunas. As reacções superficiais, das quais o sensor é totalmente dependente, são também afectadas pela variação da topografia da superfície do semicondutor.

No estudo de novos materiais, a sua caracterização deve identificar as propriedades que limitam o seu uso como sensor, sendo necessário primeiro caracterizar as propriedades do material a utilizar. Esta caracterização é fundamental para estabelecer as condições de operação óptimas e garantir a reprodutibilidade do sensor.

Para caracterizarmos um sensor, temos que estudar diversos parâmetros. Entre eles, salientamos [34]:

- **Condutividade eléctrica:** É o principal parâmetro para a determinação das propriedades dos sensores, condicionando todos os parâmetros que os caracterizam.
- **Sensibilidade:** A sensibilidade do sensor, S , a uma dada concentração de um determinado gás, pode ser definida como sendo a razão entre a condutividade eléctrica máxima e a condutividade eléctrica mínima:

$$S = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \quad (1-1)$$

- Selectividade:** Através da determinação da sensibilidade do sensor a vários gases, podemos determinar a selectividade de um gás quando comparado com outro. A selectividade é normalmente definida como a razão entre a sensibilidade ao gás 1 e a sensibilidade ao gás 2, para uma concentração de gás igual, ou para concentrações que sabemos serem de interesse para determinadas aplicações.
- Tempo de resposta:** Na detecção de um gás, o tempo de resposta, é normalmente definido como sendo o tempo necessário para se atingir 90% do valor final da condutividade. Este parâmetro é de grande importância, pois é um valor que pode determinar a aplicabilidade do sensor em estudo.

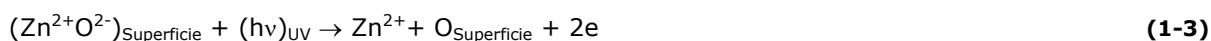
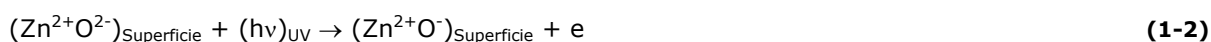
1.3.1.1. Modelo de condução proposto para os sensores de gás e de radiação ultra violeta

Uma série de fenómenos físicos são responsáveis pela variação da condutividade de um óxido semiconductor, devido à variação da composição da atmosfera onde são colocados. Existem dois tipos de mecanismos que podem ser responsáveis pela variação da condutividade: o primeiro envolve variações na condutividade em superfície, enquanto que o segundo envolve variações da condutividade em volume (bulk) [35].

A variação da condutividade em volume, envolve variações na estequiometria dos óxidos semicondutores, originadas pela formação ou aniquilação de lacunas de oxigénio, na rede cristalina do óxido semiconductor. A variação da condutividade superficial, envolve a adsorção e desadsorção de átomos de oxigénio, na superfície do semiconductor [35].

A utilização do óxido de zinco como sensor, depende essencialmente da variação da condutividade superficial do semiconductor.

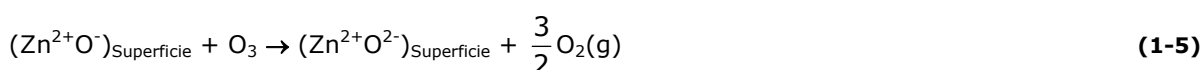
Após a exposição dos óxidos semicondutores (como o caso do ZnO intrínseco) à radiação ultra violeta, a variação da condutividade é atribuída à absorção de fotões, com energia superior à energia do hiato óptico do ZnO, formando-se pares de electrão-buraco, e ao oxigénio que é desadsorvido da superfície da amostra, originando a criação de electrões livres. Este fenómeno pode ser traduzido pelas equações 1-2 e 1-3 [7].



O restante oxigénio na superfície, origina oxigénio na forma de gás, como mostra a equação 1-4.



Após o filme ser exposto a um ambiente com uma elevada concentração de oxigénio (como o ozono, por exemplo), à temperatura ambiente, ocorre um elevado aumento na resistividade, causado pela re-oxidação da superfície (equação 1-5).



Logo, o principal mecanismo responsável pela grande diferença na condutividade dos filmes de ZnO, é a formação e aniquilação de lacunas de oxigénio, quando o filme é exposto a radiação UV, cuja energia é superior à energia de ligação entre o Zn e o O. Esta "propriedade" leva a que os átomos de oxigénio se libertem do filme, na forma gasosa, ficando dois electrões de valência, no lugar vago deixado por cada átomo de oxigénio.

Se ambos os electrões permanecerem na lacuna, a carga neutra é preservada e a lacuna tem uma carga efectiva nula. Se um ou ambos os electrões forem excitados e transferidos da lacuna, esta fica com uma carga efectiva positiva.

A lacuna do oxigénio, carregada, torna-se um lugar de "captura" de electrões, onde um ou dois electrões podem ficar livres para a condução.

A formação das lacunas de oxigénio, duplamente carregadas, pode ser descrita pelas equações 1-2 e 1-3, aplicadas ao ZnO, quando é exposto a radiação UV.

A subsequente oxidação, com ozono, leva à aniquilação das lacunas de oxigénio carregadas, através da incorporação de oxigénio no filme, por recombinação superficial (equação 1-5). Por esta razão, a concentração dos portadores de carga diminui drasticamente.

A variação da condutividade superficial não depende apenas da concentração de impurezas e de lacunas, no material semiconductor; vai depender também da compacidade do filme e do tamanho do grão (da área superficial) [36].

Para compreendermos os fenómenos físicos envolvidos na variação da condutividade superficial, recorreremos à figura 1-7, onde se apresenta um desenho esquemático de alguns grãos em contacto e a região de depleção correspondente a cada grão, com especial interesse na região do contacto intergranular.

A região de carga espacial, depletida de portadores de carga, é uma região mais resistiva do que a região intragranular. Por esta razão, a região de contacto entre os grãos é a grande responsável pelo valor de resistividade apresentado pela amostra.

Podemos fazer uma análise mais quantitativa, recorrendo ao modelo de bandas mostrado na figura. Verificamos que os portadores de carga têm que passar uma barreira de potencial substancialmente elevada, com o valor qV_s (em que q é a carga dos portadores de carga e V_s é o potencial da superfície), de modo a conseguirem passar de um grão para o outro. Assim, a corrente dos portadores de carga é limitada e proporcional à densidade de electrões com energia igual ou superior a qV_s [36].

A captura de electrões, por parte dos átomos de oxigénio adsorvidos, origina um aumento significativo de V_s , causando uma variação na condutividade (o material fica mais resistivo).

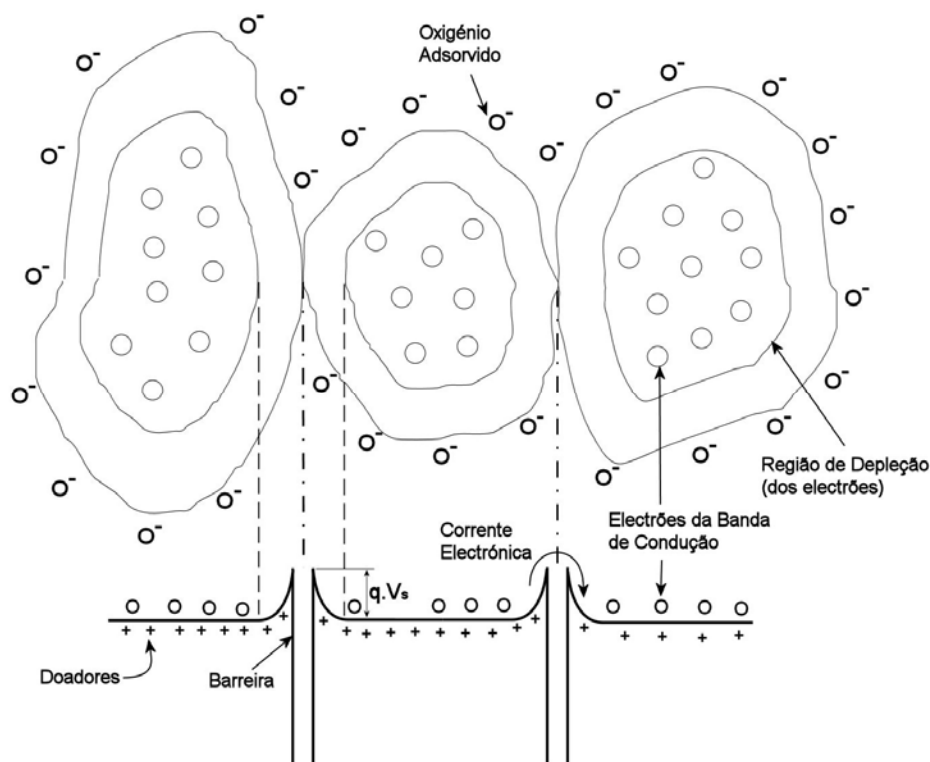


Figura 1-7 Desenho esquemático da relação entre o modelo de bandas e as fronteiras de grão de um óxido semiconductor policristalino [36].

Como já foi dito, a condução superficial depende muito das fronteiras de grão e da porosidade do material. Na figura 1-8 temos exemplos de fronteiras entre dois grãos: (a) fronteira de grão com um "colo" aberto, (b) fronteira de grão com "colo" fechado e (c) fronteira de grão com uma barreira de Schottky.

O estado oxidado da superfície, indicado por O_2^- , origina uma zona de depleção para o interior do grão (indicado pela linha a tracejado), em ambos os lados do "colo" [35].

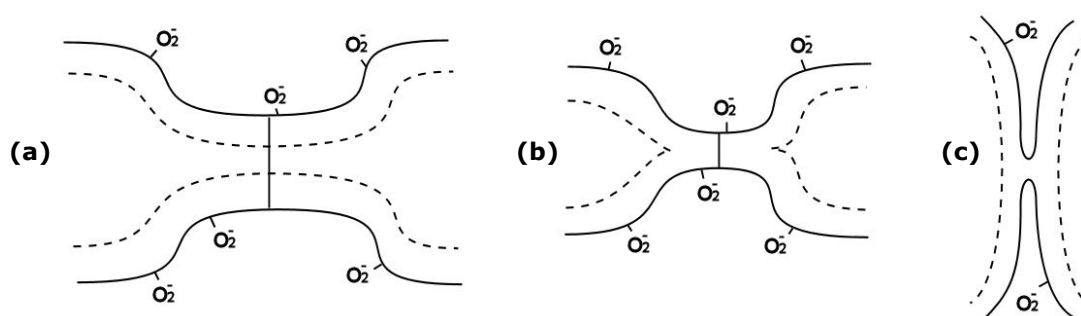


Figura 1-8 Modelos físicos de condutividade, limitada por constrições intergranulares: (a) "colo" aberto, (b) "colo" fechado e (c) barreira de Schottky.

Na primeira situação, a condução será maior junto à zona de depleção do que no centro do "colo", sendo determinada pela activação dos elétrons dos estados doadores da rede cristalina, que pode ser afectada pela presença de uma atmosfera gasosa, alterando a largura efectiva do "colo". Quanto maior for a quantidade de átomos de oxigênio adsorvidos, menor será a largura efectiva do "colo" e maior será a resistividade do material.

A figura 1-8 (b) apresenta uma pequena fronteira de grão, na qual as zonas de depleção de ambas as superfícies do grão se juntam, originando um caminho de elevada resistência ohmica no centro do grão, dificultando assim a condução. Neste caso, a condução no "colo" será determinada pela activação dos electrões da superfície para a banda de condução.

Num filme fino, na presença de um gás, pode ocorrer uma transição entre a situação de "colo" aberto e "colo" fechado, em que a adsorção de uma elevada concentração de átomos de oxigénio pode levar à constrição do "colo".

A situação representada na figura 1-8 (c), não é muito observada em filmes finos. Esta situação é aplicada a materiais com uma elevada porosidade. Entre os dois grãos, forma-se uma barreira de Schottky no ponto de contacto, originada por cargas aprisionadas nos estados superficiais. Neste caso, a condutividade é limitada pelo transporte de carga através da barreira de Schottky.

A foto-redução e subsequente oxidação, também característica de outros óxidos, é totalmente reversível, podendo este ciclo ser repetido sempre que desejado. A sensibilidade destes filmes vai depender do tamanho das cristalites, da compacidade do filme e do estado de oxidação da superfície.

Assim, o óxido de zinco intrínseco, é um material que pode ser utilizado como sensor de gases, devido à sua elevada sensibilidade a vários gases. A sua condutividade eléctrica, pode variar em várias ordens de grandeza, após a sua exposição à radiação UV e seguida de uma oxidação, quando na presença de um gás, sendo todas as medidas realizadas à temperatura ambiente.

1.3.2. Transístores de filmes finos - TFTs

Uma possível aplicação dos filmes de ZnO intrínseco e de IZO é a sua utilização como camada activa e como fonte e dreno em TFT's transparentes.

Os TFTs (Thin Film Transistor) são estudados há mais de 70 anos, tendo sofrido um grande desenvolvimento nos últimos 10 anos. Tornaram-se a base da indústria dos mostradores planos (como os dos telemóveis, computadores, televisões, relógios, entre outros) [37]. Neste tipo de mostradores, os TFTs têm o papel de controlarem cada pixel da imagem, ou seja, funcionam como pequenos interruptores que, consoante a tensão eléctrica que a eles é aplicada, alteram as propriedades dos cristais líquidos nesse ponto (pixel), permitindo ou impedindo a passagem de luz.

O estudo de materiais, como o óxido de zinco intrínseco e o IZO, possibilita a produção, de TFTs transparentes. A obtenção de películas finas destes materiais com boas propriedades eléctricas e ópticas, à temperatura ambiente, torna possível a produção de TFTs transparentes, em substratos poliméricos flexíveis, permitindo a produção de mostradores transparentes e flexíveis.

Na figura 1-9 podemos ver exemplos de TFTs transparentes produzidos em substrato polimérico.

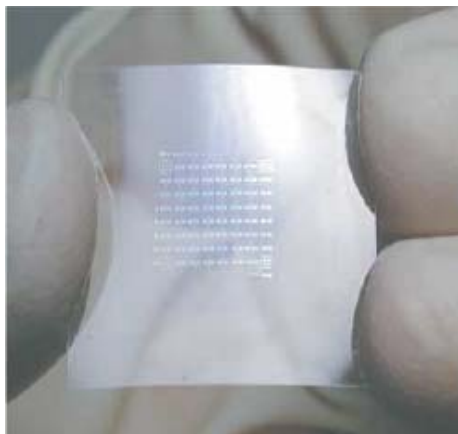


Figura 1-9 TFTs transparentes produzidos em substratos poliméricos [38].

Um TFT é um dispositivo de efeito de campo, no qual o fluxo da corrente lateral entre dois eléctrodos é controlado por um campo eléctrico vertical, aplicado a outro eléctrodo, ou seja, é um dispositivo semiconductor, com três terminais: a fonte, o dreno e a porta [16, 39].

A corrente é modulada segundo o mesmo princípio que o transistor MOS (Metal Oxide Semiconductor). As diferenças residem essencialmente nas propriedades do material e na pequena espessura da camada semicondutora, que condicionam os modos de condução.

É composto por diversas camadas, podendo ser apresentadas em diferentes configurações [40]:

- O substrato, onde vão ser depositadas todas as camadas constituintes de um TFT, podendo ser de vidro ou polimérico;
- A porta, o eléctrodo ao qual se aplica um campo eléctrico vertical;
- A camada activa semicondutora, onde vai ser formado o canal por onde passa uma corrente eléctrica lateral;
- O dieléctrico, camada isolante entre o canal e a porta;
- A fonte e o dreno, eléctrodos entre os quais se aplica o campo eléctrico lateral, de modo a passar uma corrente eléctrica entre eles, formando-se assim o canal.

Na figura 1-10 apresentamos um desenho esquemático da secção transversal de uma das configurações possíveis de um TFT, por efeito de campo, onde podemos visualizar as diferentes camadas que o constituem, utilizando um substrato isolante (como o vidro, por exemplo), o semiconductor, os eléctrodos "fonte" e "dreno", uma camada isolante entre o dreno e a fonte e por fim o eléctrodo "porta" [41].

Existem vários tipos de configurações de TFTs que diferem, basicamente, na posição dos três eléctrodos: porta, fonte e dreno.

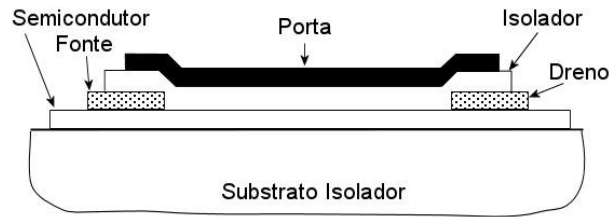


Figura 1-10 Esquema da secção transversal de um TFT por efeito de campo.

Para compreendermos o funcionamento de um TFT, vamos recorrer a um condensador de placas paralelas. A figura 1-11, mostra-nos um condensador, constituído por duas placas metálicas, separadas por uma camada isolante.

Quando é aplicado um potencial entre os pontos *A* e *B*, os electrões derivam da placa superior, na direcção da placa inferior. Como, a condutividade eléctrica da placa inferior, depende do número total de electrões livres presentes, torna-se mais condutora, devido aos electrões que lhe são agora adicionados. No entanto, como há um elevado número de electrões livres, já presentes no metal, a mudança na condutividade é relativamente pequena.

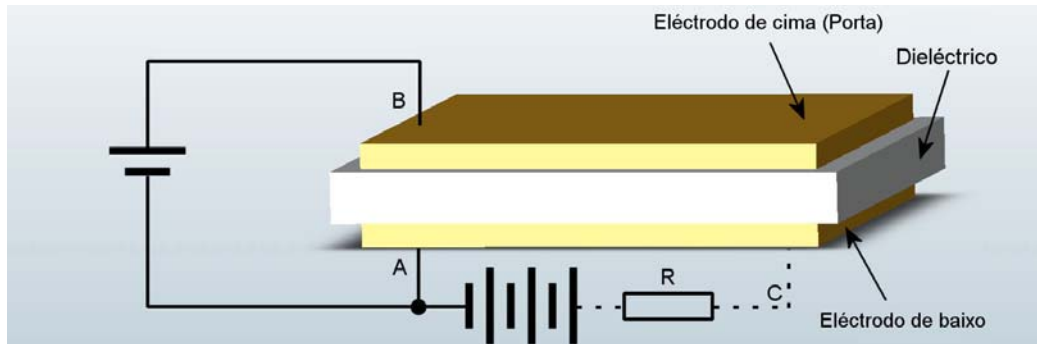


Figura 1-11 Representação esquemática de um TFT, por efeito campo, como um condensador.

Se o eléctrodo inferior for substituído por um filme semiconductor, o funcionamento do condensador, praticamente, não é afectado. No entanto, o número inicial de electrões presentes no semiconductor, pode ser consideravelmente menor, quando comparado com o número de electrões injectados, quando for aplicada uma diferença de potencial, entre os dois eléctrodos (o eléctrodo superior e o eléctrodo de material semiconductor). Assim, a aplicação de uma tensão de controlo entre os pontos *A* e *B*, pode resultar na modulação da condutividade do semiconductor, em várias ordens de magnitude.

Os pontos *A*, *B* e *C*, na figura 1-11, correspondem aos eléctrodos "fonte", "porta" e "dreno", respectivamente, constituintes de um TFT por efeito de campo.

Sem qualquer tensão aplicada ao TFT, as cargas distribuem-se uniformemente, por toda a extensão do semiconductor. Se este possuir uma baixa densidade de portadores de carga, ou seja, uma baixa condutividade intrínseca (com $\sigma = n_0 q \mu$), quando se aplica um campo eléctrico entre a fonte e o dreno, a corrente resultante será muito reduzida. O TFT encontra-se então no estado desligado, sendo esta corrente designada de I_{DSoff} .

Ao polarizarmos positivamente a porta, com uma tensão, V_T , acima de um determinado valor, o campo eléctrico faz com que os portadores de carga (os electrões) se acumulem, numa fina camada do semiconductor, junto à interface com o dieléctrico originando, nessa zona, uma densidade de portadores de carga superior à existente no restante semiconductor, ou seja, a condutividade do material semiconductor é modulada pela tensão da porta. Verificamos então que, entre a fonte e o dreno, é criado um canal, bastando que haja um campo eléctrico aplicado entre estes dois eléctrodos, para ocorrer um fluxo de cargas entre eles. Dizemos então que o TFT se encontra no estado ligado, sendo a corrente resultante designada por I_{DSon} .

Na figura 1-12 podemos ver o princípio descrito anteriormente, aplicado a um TFT.

A tensão V_T é designada por tensão de abertura do canal. É o valor crítico da tensão da porta necessário para a formação do canal. O seu valor tem de ser suficiente para que todas as lacunas fiquem preenchidas e se consiga criar uma zona próxima da interface semiconductor/ dieléctrico, onde a concentração de portadores de carga seja mais elevada que no restante semiconductor, permitindo assim a formação de um canal para a condução eléctrica.

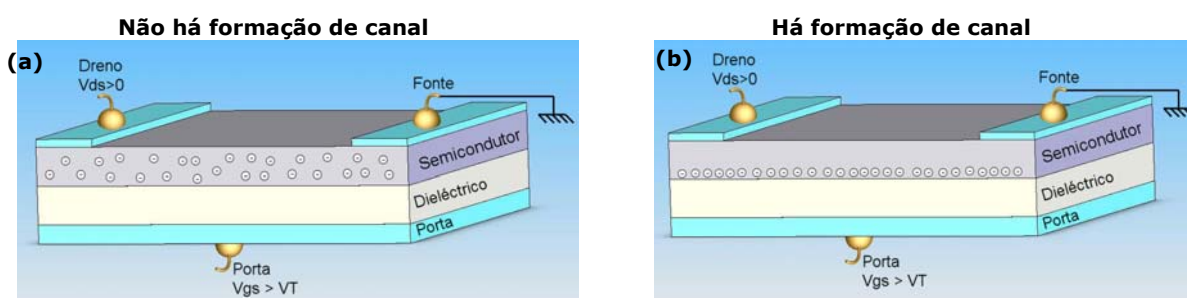


Figura 1-12 Esquema do funcionamento de um TFT, (a) com o canal fechado, $I_{DS} = I_{DSoff}$ e (b) com o canal aberto, $I_{DS} = I_{DSon}$.

1.3.2.1. Teoria básica dos parâmetros de um TFT

Os TFTs possuem dois regimes distintos de funcionamento: o regime linear e o regime de saturação. No regime linear temos tensões aplicadas entre o dreno e a fonte, V_{DS} , muito pequenas e a corrente entre os eléctrodos dreno e fonte, I_{DS} , aumenta linearmente com a tensão V_{DS} (como acontece numa condução ohmica). No regime de saturação, a corrente entre os eléctrodos dreno e fonte vai-se manter constante com o aumento da tensão V_{DS} [40].

Em ambos os casos, supõe-se que a tensão aplicada ao eléctrodo porta, V_{GS} é superior à tensão de abertura do canal, V_T ($V_{GS} > V_T$), caso contrário não haveria formação de canal e o TFT estaria no estado desligado.

› Um TFT a funcionar em regime linear:

A corrente entre os eléctrodos dreno e fonte, I_{DS} , é dada pela seguinte expressão [41]:

$$I_{DS} = W\mu_{FE} [n_0q + C_{ox}(V_{GS} - V_x)] \frac{dV_x}{dx}, \text{ para } V_{DS} \leq V_{GS} - V_T \quad (1-6)$$

em que W é a largura do TFT; μ_{FE} é a mobilidade dos portadores; C_{ox} é a capacidade por unidade de área do óxido dieléctrico; V_x é o potencial da secção incremental, relativamente ao eléctrodo fonte (esta tensão varia ao longo do semiconductor desde zero até ao valor de tensão do eléctrodo dreno); dV_x é a diferença de potencial, ao longo da secção incremental (da secção de abertura do canal).

Considerando que a tensão de abertura do canal pode ser dada por:

$$V_T = -\frac{n_0q}{C_{ox}} \quad (1-7)$$

em que n_0 é a concentração de portadores de carga livres no semiconductor e q a sua carga. Substituindo na equação 1-6 e integrando a mesma, obtemos:

$$I_{DS} = \frac{C_{ox}W\mu_{FE}}{L} \left[(V_{GS} - V_T)V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (1-8)$$

O termo V_T representa o potencial de abertura do canal, necessário para o início da condução. Se V_T for positivo, diz-se que o TFT está a funcionar no **Modo de acumulação**, em que a corrente I_{DS} é nula até V_{GS} exceder V_T . Se V_T for negativo, o TFT conduz quando V_{GS} for nulo, estando o TFT a funcionar em **Modo de depleção**, onde é necessário um potencial da porta, igual a $-V_T$, de modo a reduzir a condutividade a zero.

Se considerarmos que $V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$, que é a situação real quando estamos no regime linear, a equação 1-8 pode ser simplificada:

$$I_{DS} = C_{ox}\mu_{FE} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)V_{DS} \quad (1-9)$$

A equação anterior, mostra-nos que para um dado valor de V_{GS} , a corrente aumenta com V_{DS} e atinge um máximo quando $V_{DS} = V_{GS} - V_T$. Esta equação deixa de ser válida quando a V_{DS} excede $V_{GS} - V_T$, que na realidade indicaria que I_{DS} diminuiria com o aumento de V_{DS} , nestas condições. Na prática, a corrente entre os eléctrodos dreno e fonte permanece constante, após ser atingido o valor máximo previsto pela equação anterior. Esta equação é então válida até a corrente atingir o ponto de saturação (ou seja, apenas com o TFT a trabalhar no regime linear).

› **Um TFT a trabalhar no regime de saturação**

Com o aumento da tensão V_{DS} , a concentração de portadores de carga, junto ao eléctrodo dreno, vai diminuir. Quando atingimos a situação em que temos $V_{DS} = V_{GS} - V_T$, a diminuição dos portadores de carga vai originar um estrangulamento do canal, junto ao dreno, causando a saturação da corrente I_{DS} . Temos então o TFT a funcionar no regime de saturação, sendo descrito através da equação:

$$I_{DS} = C_{ox}\mu_{FE}\frac{W}{2L}(V_{GS} - V_T)^2, \text{ com } V_{DS} \geq V_{GS} - V_T \quad (1-10)$$

Quando caracterizamos electricamente um TFT, vamos obter curvas distintas: as curvas de saída, em que o valor de I_{DS} é medido em função do V_{DS} , quando se aplicam diferentes valores de V_{GS} constantes, e a curva de entrada em que o valor de I_{DS} é medido em função de V_{GS} , para um valor de V_{DS} constante.

Na figura 1-13 são mostradas as curvas características típicas de um TFT, onde podemos observar os diferentes regimes de funcionamento.

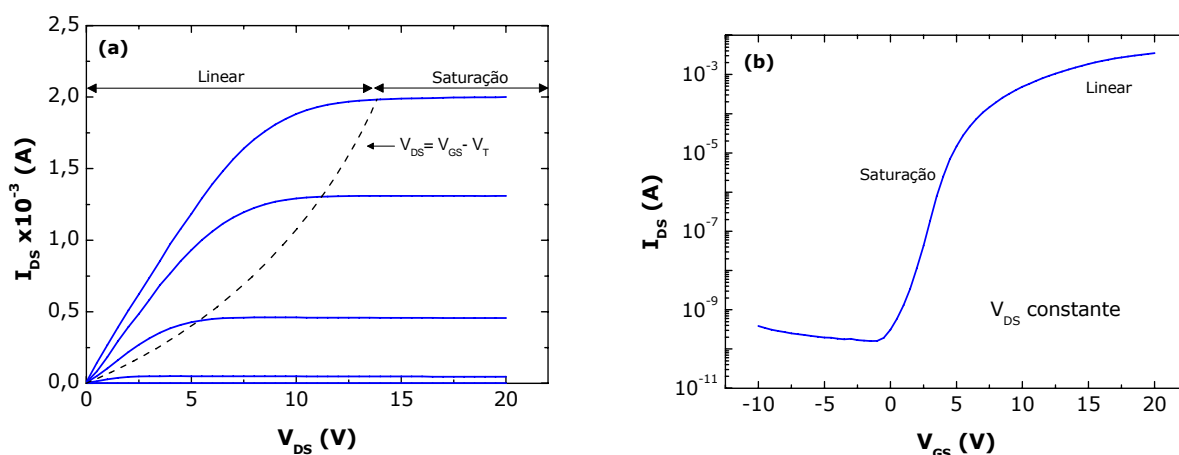


Figura 1-13 Curvas características de um TFT, (a) Curvas de saída e (b) curva de entrada.

A linha a tracejado dá-nos o valor de $V_{DS} = V_{GS} - V_T$ e indica o alcance para o qual a equação 1-9 é válida.

1.4. REFERÊNCIAS

- [1] W.J.Jeong, S.K. Kim, G.C. Park, "Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell", Thin Solid Films, article in press.
- [2] H. Kim, J.S. Horwitz, W.H. Kim, A.J. Makinem, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, "Doped ZnO thin films as anode material for organic light-emitting diodes", Thin Solid Films vol. 420-421, (2002) p. 539-543.
- [3] H. Ohta, H. Hosono, "Transparent oxide optoelectronics", Materials Today vol. 7, nº 6 (2004) p. 42-51.

- [4] H. Kim, H. Lee, J. Park, W. Lee, "**The mechanism of improvement of contact resistivity in TFT-LCDs between IZO layers and Al-based metal lines diffusion of Mo atoms**", Current Applied Physics **vol. 2**, (2002) p. 451-454.
- [5] A. Gonçalves, G. Gonçalves, E. Fortunato, A. Marques, A. Pimentel, R. Martins, M. Silva, M. Smith, J. Bela, J. Borges, "**Study of electrochromic devices incorporating polymer electrolyte component**", Advanced Materials Forum, *article in press*.
- [6] M. Bendler, E. Fortunato, P. Nunes, I. Ferreira, A. Marques, R. Martins, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, "**Highly sensitive ZnO ozone detectors at room temperature**", Jpn. J. Appl Phys. **vol. 42**, (2003) p. L435 – L437.
- [7] R. Martins, R. Igreja, I. Ferreira, A. Marques, A. Pimentel, A. Gonçalves, E. Fortunato, "**Room temperature dc and ac electrical behaviour of undoped ZnO films under UV light**", Materials Science and Engineering B **vol. 188**, 2005, p. 135-140.
- [8] S. Zhang, L. Raniero, E. Fortunato, I. Ferreira, H. Águas, R. Martins, "**Amorphous silicon – based PINIP structure for color sensor**", Thin Solid Films **vol. 487**, (2005) p. 268-270.
- [9] E. Fortunato, A. Pimentel, L. Pereira, A. Gonçalves, H. Águas, I. Ferreira, C.N. Carvalho, R. Martins, "**High field-effect mobility zinc oxide thin film transistors produced at room temperature**", Journal of Non-Crystalline Solids **vol. 338-340**, (2004) p. 806-809.
- [10] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, L. Pereira, "**Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature**", Applied Physics Letters **vol. 85**, nº 13 (2004) p. 2541-2543.
- [11] K. Ellmer, "**Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties**", Journal of Physics D: Applied Physics **vol. 33**, (2000) p. R17-R32.
- [12] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, "**Semiconducting Transparent Thin Films**", Institute of Physics Publishing, 1995, p. 2, 10.
- [13] A. Pimentel, E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, "**Polycrystalline intrinsic zinc oxide to be used in transparent electronic devices**", Thin Solid Films **vol. 487**, (2005) p. 212-215.
- [14] W. F. Smith, "**Princípios de Ciências e Engenharia dos Materiais**", McGraw-Hill, 1998, p. 69, 199.
- [15] L. Hozer, "**Semiconductor Ceramics – Grain Boundary Effects**", Ellis Horwood, 1994, p. 52.
- [16] J. Millman, A. Grabel, "**Microelectronica**", McGraw-Hill Portugal, 2ª ed., Vol. 1, 1991, p. 32, 145.
- [17] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, A. Gonçalves, I. Ferreira, H. Águas, R. Martins, "**New challenges on gallium doped zinc oxide prepared by r.f. Sputtering**", Thin Solid Films **vol. 442**, (2003) p. 102-106.

- [18] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, "***Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films***", Thin Solid Films, **vol. 383**, (2001) p. 277-280.
- [19] Z. Zhen, J. Lu, H. Chen, Y. Zhang, L. Wang, B. Zhao, J. Huang, "***Preparation and characterization of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering***" Journal of Crystal Growth **vol. 253**, (2003) p. 258-264.
- [20] S. So, C. Park, "***Diffusion of phosphorus and arsenic using ampoule-tube method on undoped ZnO thin films and electrical and optical properties of p-type ZnO thin films***", Journal of Crystal Growth, *article in press*.
- [21] I. Ferreira, Acetatos de apoio às aulas da cadeira de "***Materials Semicondutores***", FCT-UNL, 2003, p. 34.
- [22] D. Norton, Y. Heo, M. Ivill, K. Ip, S. Pearton M. Chisholm, T. Steiner, "***ZnO: growth, doping & processing***", Materials Today **vol. 7**, nº6 (2004) p. 34-40.
- [23] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, "***Recent advances in processing of ZnO***", J. Vac. Sci. Technol. B **vol. 22**, nº3 (2004) p. 932-948.
- [24] A. Janotti, C.G. Van de Walle, "***New insights into the role of native point defects in ZnO***", Journal of Crystal Growth **vol. 287**, (2006) p. 58-65.
- [25] Y.W. Sun, J. Gospodyn, P. Kurska, J. Sit, R.G. DeCorby, Y.Y. Tsui, "***Dense and porous ZnO thin film produced by pulse laser deposition***", Applied Surface Science **vol. 248**, (2005) p. 392-396.
- [26] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, X. Hu, X. H. Zhang, S. J. Chua, "***Properties of Polycrystalline ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition***", Journal of Crystal Growth **vol. 281**, (2005) p. 571-576.
- [27] M. Berber, V. Bulto, R. Kließ, H. hahn, "***Transparent nanocrystalline ZnO films prepared by spin coating***", Scripta Materialia **vol. 53**, (2005) p. 547-551.
- [28] Z. W. Li, W. Gao, R.J. Reeves, "***Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc films***", Surface & Coating Technology **vol. 198**, (2005) p. 319-323.
- [29] Site na Internet: <http://www.genco.com/tech/fundamental.html>
- [30] H. Águas, "***Deposição de películas de óxidos condutores transparentes***", Guião do trabalho pratico da cadeira de Técnicas Laboratoriais Avançadas, FCT/UNL, 2004.
- [31] Site na internet: <http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering.htm>
- [32] P. Sharma, K. Sreenivas, K.V. Rao, "***Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering***", Journal of Applied Physics **vol. 93** nº7 (2003) p.3963-3970.
- [33] P.T. Moseley and A.J. Crocker, "***Sensor material***", IOP Publishing Ltd, 1996, p. 68
- [34] T.A. Jones, "***Characterisation of semiconductor gas sensor***", capítulo no livro "***Solid state gas sensors***", P.T. Moseley and B.C. Tofield, IOP Publishing Ltd, 1987, p. 51.

- [35] D.E. Williams, "*Conduction and gas response of semiconductor gas sensors*", capítulo no livro "*Solid state gas sensors*", P.T. Moseley and B.C. Tofield, IOP Publishing Ltd, 1987, p. 92.
- [36] M. Madou, S. R. Morrison, "*Chemical sensing with solid state devices*", Academic Press, Inc., 1989, P. 35.
- [37] W.E. Howard, "*Thin Film Transistors – A Historical Perspective*", capítulo no livro "*Thin Film Transistors*", Marcel Dekker, Inc., 1ª edição, 2003, p. 1.
- [38] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "*Room temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors*", Nature **vol. 432**, (2004) p. 488 – 492.
- [39] E.S. Yang, "*Microelectronic Devices*", MacGraw-Hill, 1988.
- [40] J. Jang, "*Preparation and properties of hydrogenated amorphous silicon Thin-Film Transistors*", capítulo no livro "*Thin Film Transistors*", Marcel Dekker, Inc., 1ª edição, 2003, p. 35, 37-38.
- [41] A.C. Tickle, "*Thin-Film Transistors, A new approach to Microelectronics*", John Wiley & Sons, Inc. 1969, p. 8.

2. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS DE IZO E ZnO INTRÍNSECO

*What we observe is not nature itself, but nature
exposed to our method of questioning.*

Werner Heisenberg

Físico Alemão (1901 - 1976)

2. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS DE IZO E ZnO

INTRÍNSECO

Todas as películas finas de óxido de zinco intrínseco e de IZO, foram produzidas pela técnica de pulverização catódica de rádio frequência, assistida por magnetron, fazendo-se variar diversos parâmetros de deposição, de modo a estudar os parâmetros óptimos, para as propriedades desejadas.

Após a produção, os filmes foram caracterizados. Foi medida a sua espessura, através de um perfilómetro.

Para a caracterização eléctrica, medimos a resistividade eléctrica (ρ), a concentração de portadores (n_0) e a mobilidade de Hall (μ_H) pela geometria de Van der Pauw, com um campo magnético constante de 0,5 T, e a condutividade eléctrica, através de um criostato, utilizando eléctrodos de alumínio com uma configuração coplanar, evaporados termicamente.

A caracterização óptica, foi realizada utilizando um espectrofotómetro de duplo feixe UV - VIS - NIR, com varrimento na região dos comprimentos de onda de 300 nm até 2500 nm.

As propriedades estruturais, foram determinadas através de medidas de difracção de raios-X, com uma radiação de Cu-K α .

A morfologia superficial dos filmes produzidos foi analisada recorrendo à microscopia electrónica de varrimento, por efeito de campo e à microscopia de força atómica.

2.1. PRODUÇÃO DAS PELÍCULAS FINAS

Como já referimos, o estudo realizado no âmbito deste trabalho, envolveu a optimização dos parâmetros de produção de dois tipos de filmes finos: filmes de óxido de índio, dopado com óxido de zinco (vulgarmente designados por IZO), e filmes de óxido de zinco intrínseco. A técnica de produção, utilizada em ambos os casos, foi a técnica de pulverização catódica (também denominada por *Sputtering*).

Os filmes foram depositados em substratos de vidro normal de janela (soda lime), através da técnica de pulverização catódica de rádio-frequência, assistida por magnetron, com uma configuração planar assimétrica. Para o estudo das propriedades eléctricas, ópticas e estruturais do óxido de zinco intrínseco, em função da espessura, foi utilizado, como substrato, vidro corning (1737 com 1,1 mm de espessura).

Para a técnica de pulverização catódica, recorreremos a alvos cerâmicos produzidos pela *Super Conductor Materials, Inc.*, com 5 cm de diâmetro e 3 mm de espessura. Na produção dos filmes de óxido de zinco intrínseco, utilizámos um alvo de óxido zinco com 99,99% de pureza. Para a produção dos filmes de IZO, um alvo de ZnO/In₂O₃ a 10,7:89,3 com uma pureza de 99,99%.

2.1.1. Sistema de pulverização catódica

O sistema onde produzimos os filmes finos de óxido de zinco intrínseco e de IZO, é um sistema de pulverização catódica, existente no Laboratório de Películas Finas no Centro de Investigação de Materiais, do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa, tendo sido projectado e concebido pela equipa de Investigação de Materiais para a Electrónica e Optoelectrónica.

Este sistema é composto por uma câmara de deposição em aço inoxidável, existindo no seu interior três suportes para alvos, colocados na sua base e dispostos circularmente com um intervalo de 120°. Estes alvos estão colocados no interior de um magnetirão do tipo planar, modelo 320 da *Atom Tech Limited*, e são arrefecidos por um sistema de refrigeração (chiller) *Lauda WK500*. O porta substratos está colocado numa posição diametralmente oposta à dos alvos, podendo ser aquecido ou arrefecido. Está preparado para suportar substratos com uma dimensão de 10x10 cm.

O vácuo, no interior da câmara, é conseguido através de uma bomba rotatória *Alcatel Pascal 2021*, responsável pelo vácuo primário, e uma bomba turbo molecular *Alcatel PTM 5400*, responsável pelo vácuo secundário. A pressão final, no interior da câmara, pode atingir valores na ordem dos $1,2 \times 10^{-6}$ mbar. É medida por um Penning Wide Range Gauge, WrG-D, fabricado pela *Edwards High Vacuum International*.

A pressão no interior da câmara, durante o processo de deposição, pode ser ajustada com a ajuda de uma válvula de gaveta *EGV-6000V* da *MDC Vacuum Products Corporation*, colocada entre a câmara e a bomba turbo molecular.

Existe um sistema de admissão de gases, para o interior da câmara, que é composto por três linhas: argon, oxigénio e gás verde (que é uma mistura de 5 % de hidrogénio e 95 % de azoto). O fluxo de gás, a entrar para o interior da câmara, é regulado por um controlador de fluxo mássico *Hastings 200*.

Na figura 2-1, podemos visualizar o sistema de pulverização catódica existente no Laboratório de Películas Finas do CENIMAT e todo o seu sistema de controlo.

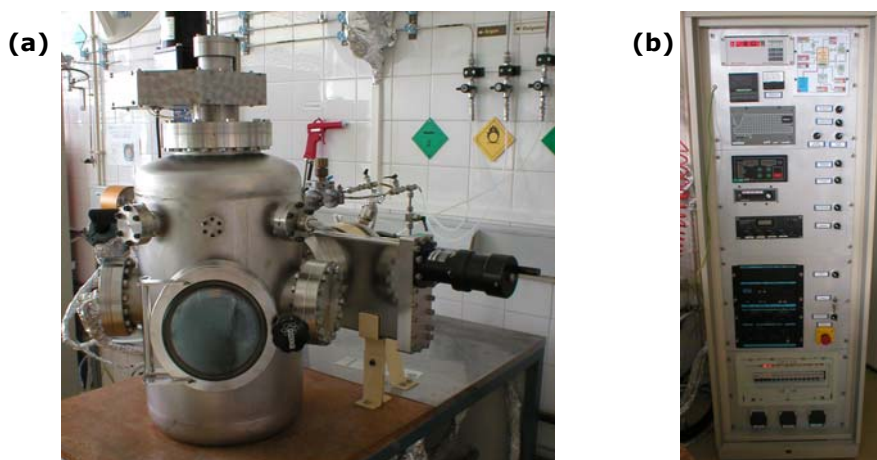


Figura 2-1 Sistema de deposição por pulverização catódica existente no Laboratório de Películas Finas do CENIMAT (a) câmara de deposição e (b) rack com todo o equipamento de controlo.

Para a produção do plasma foi utilizado um magnetrão planar, que funciona com uma rádio frequência de 13,56 MHz. A potência aplicada é obtida através de um gerador *RFX 600* da *Advanced Energy*, sendo a sua impedância ajustada através de uma caixa adaptadora de impedâncias *ATX 600*, também da *Advanced Energy*.

Na figura 2-2, temos uma fotografia do magnetrão e do plasma produzido no sistema de pulverização catódica, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.



Figura 2-2 Magnetrão e plasma produzido no sistema de pulverização catódica, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

2.1.2. Limpeza do substrato

Todos os substratos utilizados na produção de películas finas de óxido de zinco intrínseco e de IZO, foram substratos de vidro. O tipo de substrato utilizado para a produção destas películas tem influência nas propriedades finais das mesmas e, em particular, quando a sua superfície apresenta imperfeições ou agentes contaminantes devido a uma limpeza deficiente. Como resultado destas condições os filmes produzidos apresentariam defeitos pontuais, com implicações no livre percurso médio dos electrões de condução, alterando assim as propriedades das películas [1].

Também um substrato mal limpo pode causar uma má adesão do filme ao substrato.

A qualidade do filme também é condicionada pelo tipo e características da superfície do substrato, devendo esta apresentar-se lisa e perfeitamente limpa.

Por esta razão, todos os substratos foram sujeitos ao seguinte processo de limpeza:

- I. Lavagem com água e detergente, para remover o excesso de gordura;
- II. Lavagem com água ultra pura (com uma resistividade inferior a $30 \mu\text{Scm}^{-1}$), para eliminar os resíduos de detergente;
- III. Secagem com jacto de azoto;
- IV. Lavagem em acetona por ultra – sons;
- V. Secagem com jacto de azoto;
- VI. Lavagem em água ultra pura por ultra – sons, a quente;
- VII. Secagem com jacto de azoto.

Apesar deste processo de limpeza, a maioria dos vidros utilizados promove a difusão de iões como o sódio, que vai funcionar como impurezas aceitadoras, nas películas dos óxidos condutores e transparentes. Contudo, uma vez que as deposições foram todas realizadas à temperatura ambiente, tal efeito é minimizado.

No entanto, a utilização de vidro como substrato, tem grandes vantagens pois apresenta uma quase ausência de rugosidade superficial, um elevado valor de resistência eléctrica, que possibilita a integração de vários dispositivos em substrato comum, e uma elevada transmitância, permitindo a sua utilização em dispositivos electrónicos transparentes.

2.1.3. Condições de deposição

Neste trabalho, foram optimizados os parâmetros de deposição do óxido de zinco intrínseco e do IZO. Houve parâmetros que não foram variados, como a distância entre o alvo e o substrato, que foi mantida constante a 10 cm, o fluxo de argon, que foi sempre 20 sccm e a temperatura de deposição, que foi sempre a temperatura ambiente, pois um dos objectivos deste estudo é podermos utilizar substratos poliméricos em dispositivos, como os detectores de gás e de radiação UV e os TFTs. Por outro lado, este trabalho utilizou como ponto de partida o trabalho desenvolvido pelo Mestre V. Assunção [2].

Em relação ao IZO, foram variados três parâmetros: a densidade de potência de rádio frequência (P_{rf}), a pressão parcial de oxigénio (PPO_2) e a pressão de deposição (P_d).

O primeiro parâmetro optimizado foi a PPO_2 pois pretendíamos um filme muito condutor e com uma elevada transmitância, na região do visível. Como os filmes de IZO, depositados sem oxigénio ficavam opacos, foi necessária a introdução de um pequeno fluxo de oxigénio durante a produção do filme, mas a sua utilização torna os filmes de IZO menos condutores. Existe então um compromisso entre a condutividade e a transmitância. Variou-se a PPO_2 entre $1,1 \times 10^{-3}$ Pa e $6,0 \times 10^{-3}$ Pa. O valor óptimo de PPO_2 foi de $2,0 \times 10^{-3}$ Pa.

O segundo parâmetro que optimizámos, foi a densidade de potência de rádio frequência. Mantendo fixo o valor de PPO_2 em $2,0 \times 10^{-3}$ Pa, variámos a P_{rf} entre $5,1$ W/cm² (que corresponde a uma potência rf de 100W) e $9,1$ W/cm² (que corresponde a uma potência rf de 175W). Neste caso, interessou-nos saber para que valor de P_{rf} obteríamos os valores de condutividade e mobilidade mais elevados, assim como o aumento na razão de deposição. O valor óptimo foi de $5,1$ W/cm².

Por fim, trabalhámos com a pressão de deposição que foi variada entre os valores 0,11 Pa e 0,17 Pa.

Na tabela 2-1, são apresentados os valores dos parâmetros que foram variados, na produção dos filmes de IZO.

Tabela 2-1 Variação dos parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes finos de IZO

Parâmetro	PPO ₂ [Pa]	P _{rf} [W/cm ²]	P _d [Pa]
Pressão parcial de oxigénio, PPO ₂ [Pa]	1,1x10 ⁻³ – 6,0x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³
Densidade de potência, P _{rf} [W/cm ²]	9,1	5,1 – 9,1	9,1
Pressão de deposição, P _d [Pa]	0,11	0,11	0,11 – 0,17

Em relação ao óxido de zinco intrínseco, todos os filmes foram produzidos à mesma pressão de 0,11 Pa (que é a pressão mais baixa que o sistema consegue atingir com a introdução de 20 sccm de argon). Os parâmetros estudados foram a densidade de potência, P_{rf}, a pressão parcial de oxigénio, PPO₂, e a espessura do filme produzido, d, ou seja o tempo de deposição, t.

Foi primeiro realizado um estudo, variando a densidade de potência, para duas situações distintas: para a produção de filmes, sem a utilização de oxigénio durante a deposição e, para a produção de filmes, recorrendo à utilização de uma PPO₂ de 2,5x10⁻³ Pa, durante a deposição. Os valores da densidade de potência variaram entre 2,6 W/cm² (que corresponde a uma potência rf de 50 W) e 9,1 W/cm² (que corresponde a uma potência de rf de 175 W). O tempo de deposição, foi calculado de modo a se obterem filmes aproximadamente com a mesma espessura, tendo variado entre os 15 min (para a potência mais elevada) e os 50 min (para a potência mais baixa).

Outro dos parâmetros variados, foi a PPO₂, com valores entre zero e 8,5x10⁻³ Pa, mantendo-se constante a densidade de potência a 5,1 W/cm², com um tempo de deposição também constante de 30 min.

Por fim, estudámos a influência da espessura, nas propriedades eléctricas, ópticas e estruturais dos filmes produzidos, variando o tempo de deposição entre 15 e 60 minutos. A densidade de potência foi de 6,4 W/cm² (que no nosso sistema corresponde a uma potência rf de 125W). Escolheu-se este valor de densidade de potência, pois foi para este valor que obtivemos uma maior sensibilidade quando utilizámos os filmes de ZnO como detectores.

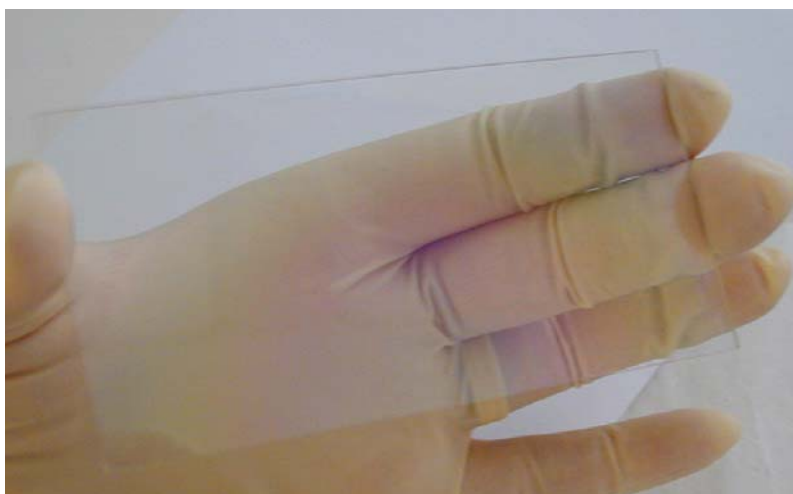
Este estudo foi também realizado para dois casos distintos: em filmes depositados sem a utilização de oxigénio e em filmes depositados com uma PPO₂ de 2,5x10⁻³ Pa.

Os parâmetros variados, para a produção dos filmes de óxido de zinco intrínseco, estão apresentados na tabela 2-2.

Tabela 2-2 Variação dos parâmetros de deposição, utilizados na produção dos filmes finos de óxido de zinco intrínseco

Parâmetro	P_{rf} [W/cm ²]	PPO_2 [Pa]	t [min]
Densidade de potência, P_{rf} [W/cm ²]	2,5 – 9,1	5,1	6,4
Pressão parcial de oxigénio, PPO_2 [Pa]	0 e $2,5 \times 10^{-3}$	0 – $8,5 \times 10^{-3}$	0 e $2,5 \times 10^{-3}$
Tempo de deposição, t [min]	15 a 50	30	15 – 60

Na figura 2-3, podemos visualizar a fotografia de um filme fino de óxido de zinco intrínseco, produzido através da técnica de pulverização catódica, sobre um substrato de vidro, na qual podemos observar a elevada transmitância apresentada por estes filmes.

**Figura 2-3** Filme fino de óxido de zinco intrínseco, produzido pela técnica de pulverização catódica, sobre um substrato de vidro.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS FINAS

Todas as películas produzidas foram estudadas meticulosamente. O primeiro passo, na caracterização de um filme fino, é a medição da sua espessura, o que permite a determinação da razão de crescimento do filme para determinadas condições de deposição, a determinação da sua resistividade eléctrica e da sua concentração de portadores.

A caracterização eléctrica de um filme fino envolve a determinação da sua resistividade eléctrica, da concentração de portadores e da sua mobilidade (estes dois apenas para filmes mais condutores).

Os filmes foram caracterizados opticamente, na região do visível e do infra-vermelho próximo.

Para a caracterização estrutural, realizámos os difractogramas de RX e determinámos o tamanho de grão.

Na caracterização morfológica, recorreremos à microscopia electrónica de varrimento e de força atómica.

2.2.1. Medida da espessura e da razão de crescimento

Para a determinação da espessura, utilizámos o método de perfilometria, recorrendo para esse efeito a um perfilómetro *Dektak 3D da Sloan Technologies*, como o mostrado na figura 2-4. Este equipamento possui um estilete de diamante de 12,5 µm de raio sendo a sua resolução espacial máxima de 10 Å na vertical (numa gama compreendida entre 100 Å e 655 kÅ) e permitindo um varrimento horizontal da amostra compreendido entre 50 µm e 30 mm.



Figura 2-4 Perfilómetro Dektac 3D da Sloan Technologies, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

Para a determinação da espessura de um filme fino, é necessário possuímos um degrau bem definido. Para isso, antes da deposição do filme, fizemos uma pequena marca no substrato, com tinta de acetato, que é facilmente removida com álcool após a deposição, removendo o filme depositado nessa zona. Obtemos assim, um degrau perfeito, necessário para a medida da espessura do filme.

Na figura 2-5, podemos visualizar o resultado de uma medida do perfil de um degrau, entre uma película de óxido de zinco e o substrato de vidro.

A medida da espessura, possibilita-nos a determinação da razão de crescimento, R_c , definida como a razão entre a espessura, d , do filme fino, normalmente expressa em nm, e o tempo de deposição, t , expresso em minutos:

$$R_c = \frac{d}{t} \quad (2-1)$$

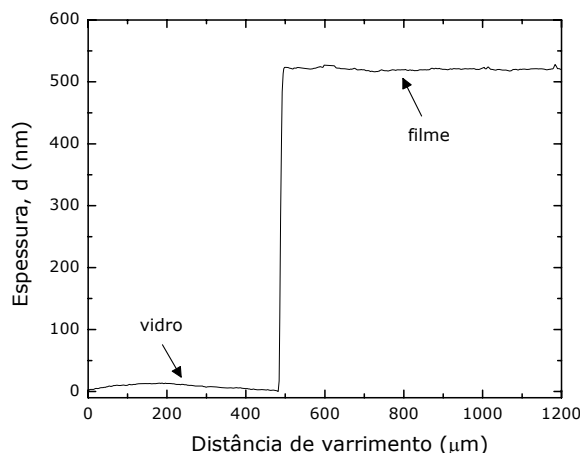


Figura 2-5 Medida do perfil de um degrau entre um filme fino de óxido de zinco e o substrato de vidro, medida pelo perfilómetro Dektak 3D da Sloan technologies, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

A variação deste parâmetro depende das condições de deposição dos filmes finos, tais como:

- densidade de potência: a razão de crescimento deverá ser directamente proporcional à densidade de potência aplicada sobre o alvo quando os outros parâmetros são mantidos constantes [3];
- distância entre o alvo e o substrato: a razão de crescimento deverá ser maior quanto menor for a distância entre o alvo e o substrato, pois existe uma menor dispersão de partículas. No entanto, a uniformidade na espessura, em toda a área do substrato, vai diminuir com a diminuição da distância entre o alvo e o substrato.
- fluxo de gás utilizado (normalmente é utilizado o argón e por vezes também o oxigénio): a razão de crescimento aumenta com a pressão parcial de gás, até atingir um valor máximo, começando depois a diminuir. A razão para a baixa taxa de crescimento, a pressões mais baixas, é devida a uma má eficiência da colecção de iões por parte do cátodo (do alvo de óxido de zinco), originando uma menor quantidade de partículas pulverizadas do alvo. Em relação à diminuição da taxa de crescimento, para pressões de gás mais elevadas, é devida à dispersão das partículas pulverizadas pelo excesso de gás no interior do reactor (ou seja, dá-se a redução do livre percurso médio das partículas pulverizadas) [3];
- pressão de deposição: a razão de crescimento deverá diminuir com o aumento da pressão de deposição, pois como no caso anterior, o livre percurso médio das partículas, ejectionadas do alvo, vai diminuir;
- temperatura do substrato: a razão de crescimento de um filme, deverá diminuir exponencialmente com o aumento da temperatura. À medida que a temperatura aumenta, o filme cresce de uma forma mais compacta, causando uma diminuição na razão de crescimento. No entanto, para temperaturas mais elevadas, a razão de crescimento praticamente não varia, pois vai haver um equilíbrio entre o número de partículas que atingem o substrato e o número de partículas que abandonam o substrato, devido a desadsorção térmica da sua superfície [4].

2.2.2. Caracterização eléctrica

Utilizámos duas técnicas diferentes para a determinação da condutividade eléctrica. Para os filmes mais condutores, recorremos ao efeito de Hall, tendo sido medidas a resistividade eléctrica, a mobilidade de Hall e a concentração de portadores. Para os filmes mais resistivos, foram evaporados eléctrodos metálicos de alumínio, permitindo a determinação da condutividade eléctrica, através da medida da corrente, em função da tensão aplicada.

2.2.2.1. Efeito de Hall

Na caracterização da resistividade eléctrica ρ , da mobilidade de Hall μ_H e da concentração de portadores n_0 , utilizámos o sistema Biorad HL 5500, que possui um campo magnético constante de 0,5 T. Este equipamento é mostrado na fotografia da figura 2-6.

Para a realização destas medidas, as amostras foram cortadas com uma dimensão aproximada de 5 mm². Foi colocado em cada vértice da amostra, um eléctrodo de cola, à base de uma suspensão de prata, formando assim os contactos eléctricos necessários para a caracterização eléctrica por efeito de Hall.



Figura 2-6 Sistema Biorad HL5500, para medição por efeito de Hall, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

Esta técnica foi utilizada para a determinação da resistividade eléctrica dos filmes finos de IZO.

A medida por efeito de Hall permite a determinação da concentração de portadores de carga, n_0 , a mobilidade de Hall, μ_H , o sinal dos portadores de carga livres e ainda a resistividade eléctrica, ρ , do material. Esta medida baseia-se no facto de um material, sob o efeito de um campo magnético, ficar sujeito a uma força, \vec{F} , denominada por força de Lorentz, que faz deslocar os portadores de carga para um dos extremos do filme condutor (efeito verificado pela primeira vez por Edwin Hall, em 1879) [5].

Considerando uma carga eléctrica sob um campo magnético de intensidade \mathbf{B} , a concentração dos portadores de carga, n_0 , pode ser calculada por:

$$n_0 = \frac{\mathbf{BI}}{V_H q d} \quad (2-2)$$

em que V_H é a tensão de Hall, \mathbf{I} a intensidade de corrente eléctrica e d a espessura do filme fino.

A tensão de Hall pode ser calculada através da expressão:

$$V_H = v \mathbf{B} \ell \quad (2-3)$$

sendo v a velocidade da carga q e ℓ a largura da amostra condutora.

A mobilidade de Hall dos portadores de carga, é determinada através da expressão:

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (2-4)$$

onde σ é a condutividade do material e R_H é o coeficiente de Hall, dado por:

$$R_H = \frac{1}{n_0 q} \quad (2-5)$$

Podemos então calcular a resistividade eléctrica do material, que corresponde ao inverso da condutividade eléctrica [6]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2-6)$$

e, pode ser escrita na forma:

$$\rho = \frac{1}{n_0 q \mu_H} \quad (2-7)$$

2.2.2.2. Medidas da resistividade

Para a determinação da resistividade eléctrica, das películas de óxido de zinco intrínseco, tivemos que recorrer a uma técnica diferente da anteriormente descrita, pois estes filmes são bastante resistivos, não sendo possível a medida da sua condutividade através da técnica por efeito de Hall.

Assim, foi necessário proceder à evaporação térmica de contactos metálicos de alumínio, com uma espessura aproximada de 150 nm, sobre a superfície do filme que pretendíamos caracterizar, com uma configuração planar aberta, como a mostrada na figura 2-7, com as dimensões $L=1$ mm, que é a distância entre os contactos, e $W=4$ mm, que é a largura dos contactos.

Ao aplicarmos um campo eléctrico de intensidade \mathbf{E} , entre os contactos metálicos de alumínio, a distância \mathbf{I} irá ser atravessada por uma corrente de densidade \mathbf{J} , dada por [6]:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2-8)$$

em que σ é a condutividade eléctrica do filme fino, podendo \mathbf{J} ser definido pela corrente \mathbf{I} por unidade de área:

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{I}}{Wd} \quad (2-9)$$

em que d é a espessura do filme. Considerando que o campo eléctrico \mathbf{E} é dado pela razão entre a tensão aplicada \mathbf{V} e a distância entre os contactos L , temos [7,8]:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{V}}{L} \quad (2-10)$$

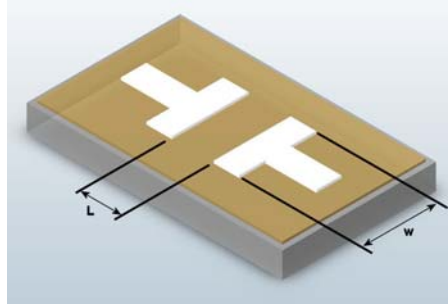


Figura 2-7 Geometria dos eléctrodos de alumínio evaporados nas superfícies dos filmes finos de óxido de zinco.

Substituindo as equações 2-9 e 2-10 na equação 2-8, obtemos:

$$\sigma = \frac{L}{V.d.W} \cdot \mathbf{I} \quad (2-11)$$

Sabendo que $L=1$ mm e $W= 4$ mm, obtemos:

$$\sigma = \frac{\mathbf{I}}{V.d} \cdot 0,25 \quad (2-12)$$

Através desta equação, é possível determinar a condutividade eléctrica dos filmes de ZnO produzidos, através da leitura directa da corrente, em função da tensão que é aplicada.

Na figura 2-8, mostra-se a fotografia do sistema da *Biorad*, utilizado na medida da condutividade eléctrica dos filmes finos de óxido de zinco mais resistivos.

Este sistema também permite a medida da condutividade eléctrica, em função da temperatura, em vácuo, podendo esta variar entre 278 K e 500 K.

A aquisição dos dados é totalmente controlada por computador, através do programa CONDUTIV, que regista os valores da corrente \mathbf{I} para cada valor de temperatura, calculando automaticamente os valores da condutividade eléctrica σ , com base na equação 2-12. Obtemos assim um gráfico da condutividade eléctrica, σ , em função de $1000/T$, sendo os seus valores gravados em formato ASCII, para serem posteriormente tratados.

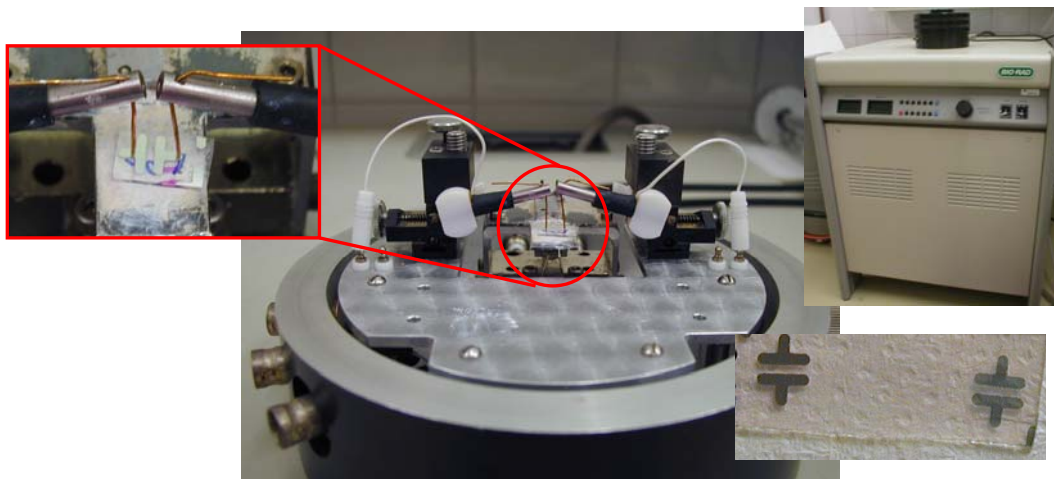


Figura 2-8 Sistema crióstato CS8900 da *Biorad*, utilizado em medidas da condutividade eléctrica de filmes finos resistivos e em medidas de condutividade em função da temperatura, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

2.2.3. Caracterização óptica

Para a caracterização óptica, dos filmes finos de IZO e de ZnO intrínseco, utilizámos um espectrofotómetro de duplo feixe *SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC*, que permite a medida da absorvância, transmitância e reflectância de películas finas, na região do ultra violeta, visível e infravermelho próximo. Tratando-se de um espectrofotómetro de duplo feixe, o espectro da amostra é obtido por comparação da intensidade de dois feixes que chegam ao sensor, sendo um referente ao feixe que atravessa a amostra (vidro + filme) e o outro referente ao feixe de referência, cujo meio de propagação é o ar (podendo ou não, atravessar um vidro de referência).

Na figura 2-9, podemos visualizar um exemplo da variação da transmitância, de um filme fino, em função do comprimento de onda da radiação incidente.

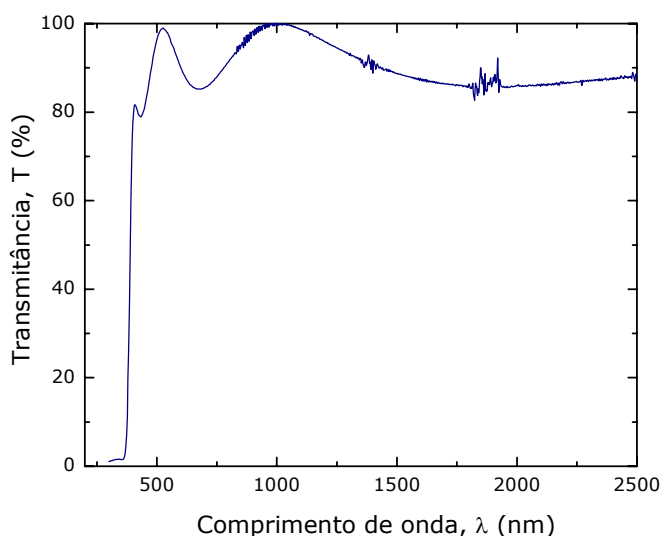


Figura 2-9 Transmitância de uma película fina de óxido de zinco, obtida com o espectrofotómetro de duplo feixe *SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC*.

Através desta medida óptica, também é possível fazer uma estimativa da espessura dos filmes finos produzidos, do coeficiente de absorção α , da energia do hiato óptico do semiconductor E_{op} e do seu índice de refração n .

A energia absorvida, ou transmitida por um determinado material, depende não só das suas propriedades estruturais mas também da energia da radiação incidente e da espessura do meio absorvente.

A intensidade da energia, que o material transmite, I_T , pode ser determinada através da expressão [9]:

$$I_T = I_f \exp(-\alpha d) \quad (2-13)$$

onde I_f é a energia incidente, α é o coeficiente de absorção do material e d a espessura do material.

Sendo a transmitância, T , determinada pela razão entre a intensidade da energia transmitida e da incidente:

$$T = \frac{I_T}{I_f} \quad (2-14)$$

Temos que:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (2-15)$$

Após o cálculo do coeficiente de absorção do material, é possível determinar a energia do hiato óptico, E_{OP} , que corresponde à separação energética entre a banda de valência e a banda de condução, recorrendo à Lei de Tauc, dada pela seguinte expressão:

$$(\alpha h\nu)^m = B(h\nu - E_{OP}) \quad (2-16)$$

sendo h a constante de Planck (com o valor $4,4 \times 10^{-15}$ eV.s), ν a frequência da radiação incidente, B uma constante de proporcionalidade e m um valor que depende da transição electrónica do material, que no nosso estudo será de $m = 2$, para a transição electrónica permitida, de menor energia.

Assim, para o cálculo do hiato óptico do material em estudo, temos que representar graficamente $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, e extrapolar a regressão linear até intersectar o eixo-x. Através da equação da recta, obtemos o valor de E_{OP} .

Na figura 2-10, temos um exemplo da determinação do hiato óptico, através da representação gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, com extrapolação da regressão linear, até intersectar o eixo-x.

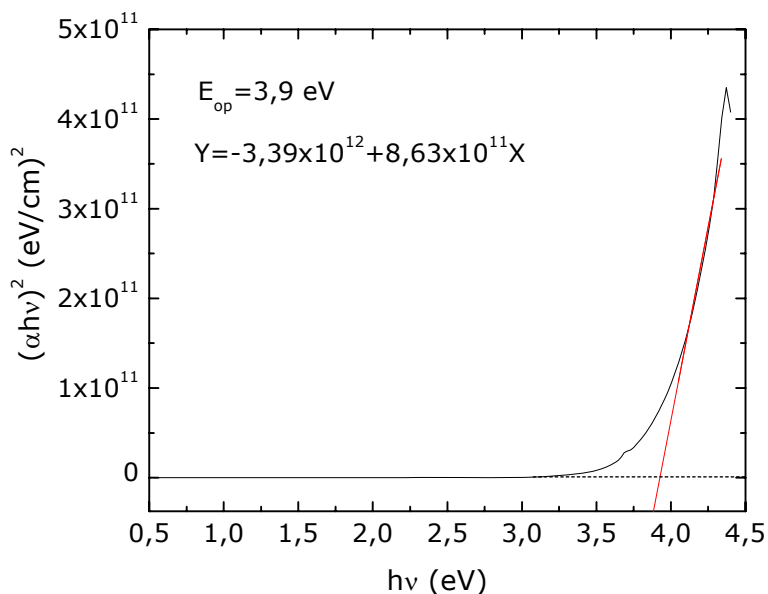


Figura 2-10 Determinação do hiato óptico, E_{op} , pela representação gráfica de $(\alpha hv)^2$, em função de $h\nu$.

Neste trabalho, foi medida a transmitância especular, entre os comprimentos de onda com valores compreendidos entre 300 nm e 2500 nm, tendo-se utilizado, como referência, um vidro idêntico ao utilizado como substrato nos filmes depositados.

Na figura 2-11, apresentamos uma fotografia do equipamento utilizado na caracterização óptica dos filmes produzidos.

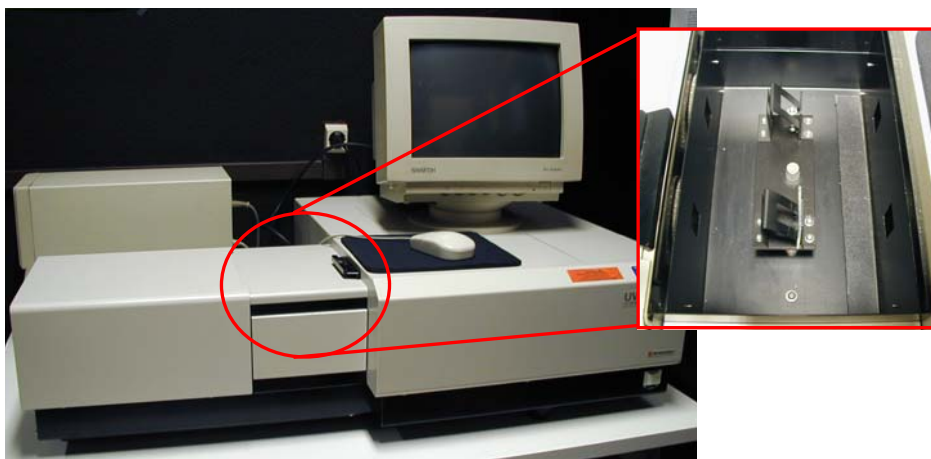


Figura 2-11 Sistema SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC, utilizado na medida da transmitância das películas produzidas, existente na câmara escura do CEMOP.

Os espectros de transmitância foram obtidos por computador, através do programa UV-3110PC, que controla todo o espectrofotómetro, sendo depois os dados convertidos para um ficheiro ASCII, para serem tratados posteriormente.

2.2.4. Caracterização estrutural

Para a caracterização estrutural das películas produzidas, foram obtidos os difractogramas de raios-X de cada uma das amostras. Com estes difractogramas, foi possível determinar a estrutura apresentada por cada um dos filmes produzidos e determinar o tamanho de grão das amostras, poli/nanocristalinas.

2.2.4.1. Difracção de Raios-X

Na determinação da estrutura cristalina das películas finas de IZO e de ZnO intrínseco, recorreremos à técnica de difracção dos raios-X. Os ensaios foram realizados, recorrendo ao difractómetro Rigaku DMAX III-C, existente no laboratório de difracção de raios-X. Este equipamento funciona com uma radiação monocromática do cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$). A sua fotografia é apresentada na figura 2-12.

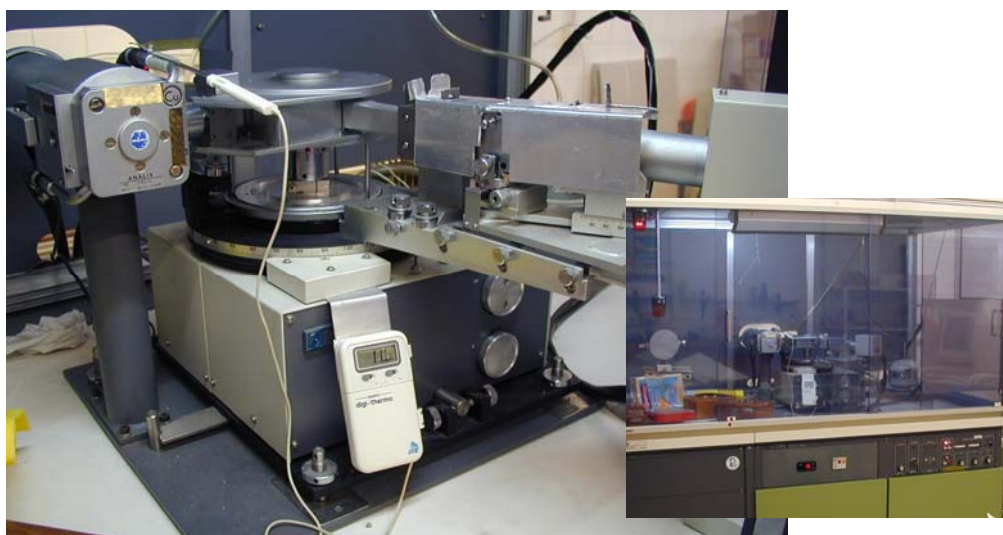


Figura 2-12 Difractómetro Rigaku DMAX III-C, existente no laboratório de difracção de raios-X, do CENIMAT.

Esta técnica permite-nos a determinação da estrutura cristalina de um material, podendo também ser utilizada na determinação de tensões na amostra, na determinação da orientação cristalográfica do cristal, na determinação de fases e ainda, na determinação do tamanho médio do grão dos filmes cristalinos ou policristalinos.

Quando uma substância cristalina é sujeita a um feixe de raios-X, incidindo segundo um determinado ângulo, os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais reflectem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência.

Para que as ondas reflectidas pelos diferentes planos cristalográficos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação reflectida, é necessário que se verifique uma certa

relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (*distância interplanar*) e o ângulo de incidência, relação esta traduzida pela lei de Bragg [10]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2-17)$$

em que n é o índice de refração, sendo sempre um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d a distância entre planos cristalográficos e θ o ângulo de difracção de Bragg.

Assim, submetendo uma amostra cristalina a raios-X, de um determinado comprimento de onda, e traçando um diagrama com a intensidade da radiação difractada, em função do ângulo de incidência, obtém-se, através dos máximos de difracção, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos, os quais são característicos dos materiais. Por comparação desses valores com os de tabelas é possível, deste modo, identificar as fases cristalinas presentes na amostra.

Na figura 2-13, podemos visualizar um exemplo de um difractograma de raios-X, obtido com o difractómetro Rigaku DMAX III-C, existente no laboratório de difracção de raios-X do CENIMAT, com uma radiação monocromática do cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), para uma amostra típica de ZnO intrínseco.

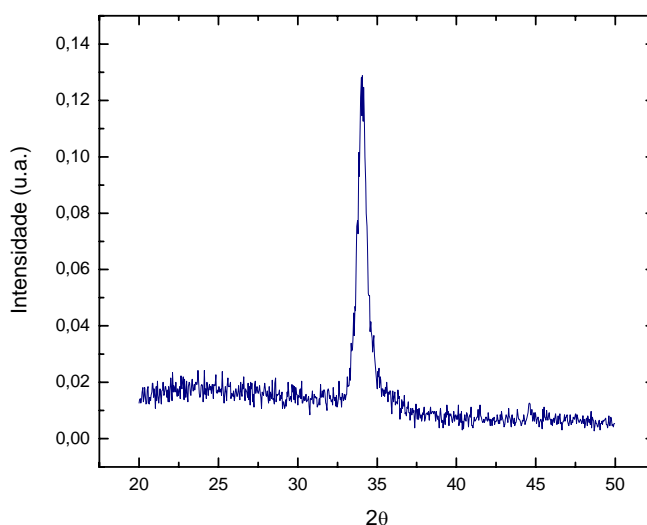


Figura 2-13 Difractograma de raios-X, de um filme fino, obtido com o difractómetro Rigaku DMAX III-C, existente no laboratório de difracção de raios-X do CENIMAT, com uma radiação monocromática do cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$).

2.2.4.2. Determinação do tamanho de grão

Conhecendo os difractogramas, é possível determinar o tamanho de grão D dos filmes com uma estrutura poli/nanocristalina. Temos então que recorrer à expressão de Scherrer [10], que é dada por:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2-18)$$

em que λ é o comprimento de onda da linha $K\alpha$ do cobre (que tem o valor médio de 1,5418 Å), θ é o ângulo de difracção de Bragg, em graus, e B é a largura a meia altura do pico de difracção (FWHM - Full Width at Half-Maximum), em radianos.

2.2.5. Caracterização morfológica

Para a caracterização morfológica das amostras, foram utilizadas duas técnicas diferentes, a microscopia electrónica de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscopy) e a microscopia de força atómica (AFM – Atomic Force Microscopy).

2.2.5.1. Microscopia electrónica de varrimento - SEM

As análises de microscopia electrónica de varrimento, apresentadas neste trabalho, foram realizadas no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro, obtidas por meio de um microscópio electrónico de varrimento de emissão, S-1400 Hitachi. Este SEM pode ampliar a superfície de uma amostra até 500 000x e trabalha com tensões de aceleração entre os 0,2 e os 30 kV, conseguindo-se resoluções até 1,5 nm.

Na figura 2-14, mostra-se a fotografia do microscópio electrónico de varrimento, existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro.

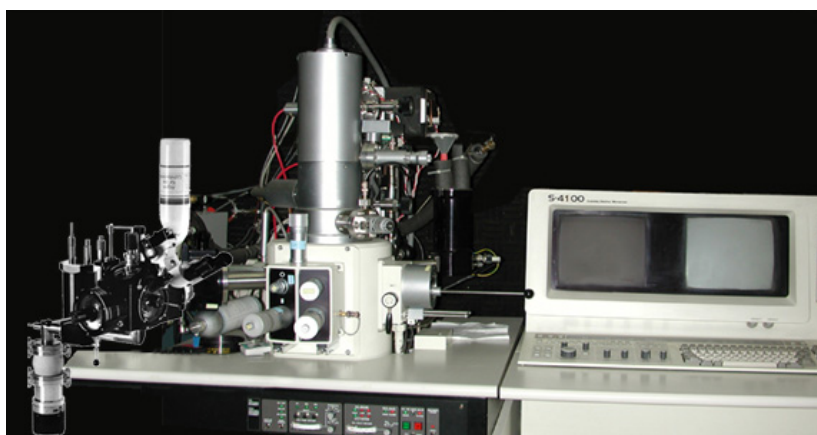


Figura 2-14 Microscópio electrónico de varrimento de efeito campo, S-1400 Hitachi, existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro [11].

Para a obtenção de uma imagem, com este tipo de microscópio, um feixe de electrões varre a superfície da amostra, gerando electrões secundários, electrões retrodispersos e raios-X, que são depois colectados por um detector. A imagem é obtida a partir dos iões secundários, dispersos pela superfície da amostra, formando-se uma imagem da amostra, com elevada resolução.

Na figura 2-15, apresenta-se um exemplo de uma imagem de um filme fino, obtida por microscopia electrónica de varrimento.

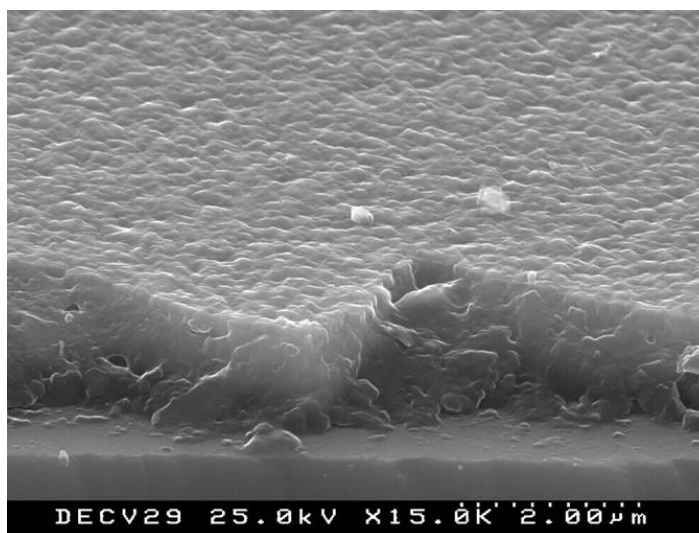


Figura 2-15 Microscopia electrónica de varrimento de um filme fino de ZnO intrínseco depositado sobre um substrato de vidro.

2.2.5.2. Microscopia de força atómica - AFM

As análises de microscopia de força atómica, apresentadas neste trabalho, foram realizadas no Instituto de Ciências Aplicadas e Tecnológicas (ICAT), da Faculdade de Ciências, da Universidade de Lisboa.

Este tipo de microscopia mede as forças atractivas e/ou repulsivas entre a amostra e a ponta do AFM, gerando uma imagem tridimensional, da superfície dos filmes finos produzidos.

Podemos efectuar dois modos de medida: o modo de contacto, em que a ponta toca ao de leve na superfície da amostra, realizando um varrimento na área desejada e medindo as forças de repulsão entre a ponta e a superfície da amostra, subindo e descendo de acordo com a sua topografia; e o modo de não contacto, onde são medidas as forças atractivas entre a ponta do AFM e a superfície da amostra.

Este microscópio tem um sistema de detecção, constituído por um laser e um sensor PSD (Position Sensitive Detector).

Na figura 2-16, podemos observar a fotografia do microscópio utilizado na análise das amostras, um esquema do funcionamento de um microscópio de forças atómicas e a geometria de algumas pontas utilizadas em AFM.

Este método de análise, permite a obtenção de imagens topográficas de elevada resolução, sem que ocorram danos na superfície da amostra. Podemos ainda obter imagens da amplitude e tridimensionais da superfície sob análise.

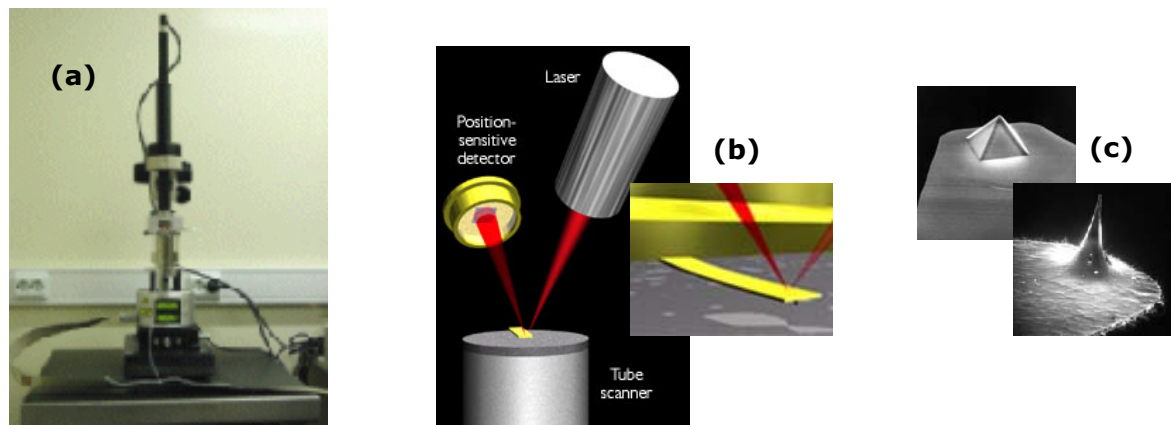


Figura 2-16 (a) Microscópio de força atómica existente no ICAT da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, (b) princípio de funcionamento de um AFM, (c) exemplos de pontas utilizadas em AFM [12, 13].

Na figura 2-17, apresentam-se alguns exemplos dos diferentes tipos de imagens que podemos obter com um microscópio de força atómica.

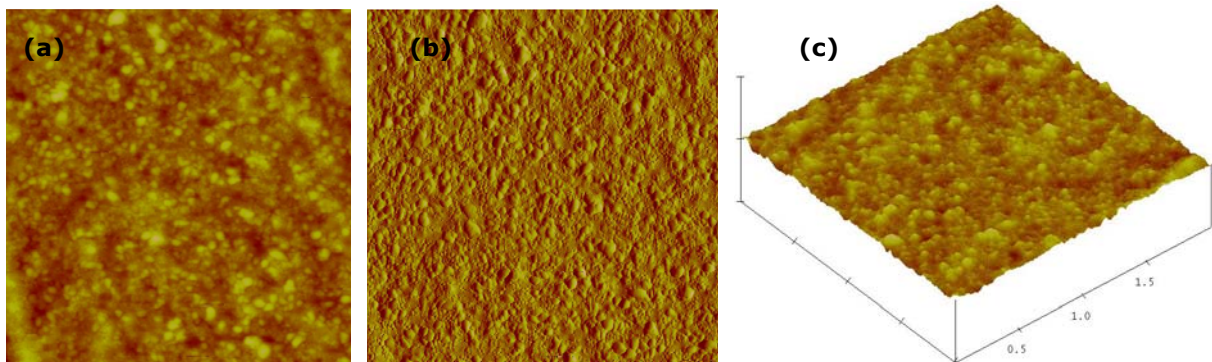


Figura 2-17 Imagens obtidas por microscopia de força atómica: (a) topográfica, (b) amplitude e (c) tridimensional.

Através desta análise, é ainda possível a determinação da rugosidade superficial, r_s , e do tamanho de grão, D .

2.3. REFERÊNCIAS

- [1] K.H. Guenther, "*The influence of the substrate surface on the performance of optical coatings*", Thin Solid Films" **vol. 77**, (1981) p. 239-252.
- [2] V. Assunção, "*Produção e caracterização de películas de óxido de zinco dopado com gálio por pulverização catódica*", Tese de mestrado, 1995, Universidade Nova de Lisboa.

- [3] R.K. Waits, "**Planar Magnetron Sputtering**", capítulo do livro "**Thin Film Processes**", Academic Press, Inc., 1978, p. 150.
- [4] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, "**Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films**", *Optical Materials* **vol. 13**, (1999) p. 239-247.
- [5] M. Sternheim, "**General Physics**", John Wiley & Sons, Inc., 1986, p. 289.
- [6] W. F. Smith, "**Princípios de Ciências e Engenharia dos Materiais**", McGraw-Hill, 1998, p. 187-189.
- [7] L. S. Lerner, "**Physics for Scientists and Engineers**", Jones and Bartlett Publishers, p. 726-736.
- [8] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, "**Semiconducting Transparent Thin Films**", Institute of Physics Publishing, 1995, p.135.
- [9] E. Hecht, "**Óptica**", Fundação Calouste Gulbenkian, 1991, p. 108-118.
- [10] B. Cullity, "**Elements of X-ray Diffraction**", 2nd ed., Addison- Wesley, 1978, p. 102.
- [11] H. Águas, "**Dispositivos de Estrutura Metal/Isolante/Semicondutor – MIS: Aplicação a Sensores de Posição de Silício Amorfo**", Tese de doutoramento, 1995, Universidade Nova de Lisboa.
- [12] Site na Internet: <http://www.spm.fc.ul.pt>
- [13] Site na Internet: <http://stm2.nrl.navy.mil>

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

*Experience is a hard teacher because she gives
the test first, the lesson afterwards.*

Vernon Sanders Law

Jogador de basebol (1930-)

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados referentes à caracterização eléctrica, óptica, estrutural e morfológica dos filmes finos produzidos, no âmbito desta tese. Numa primeira parte, descreveremos os resultados referentes aos filmes finos de óxido de índio dopado com óxido de zinco (IZO) e, numa segunda parte, os resultados referentes aos filmes finos de óxido de zinco intrínseco, todos produzidos por pulverização catódica, no sistema de pulverização catódica, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

3.1. ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ÓXIDO DE ZINCO – IZO

Como já referimos, os filmes de óxido de índio, dopado com óxido de zinco, foram depositados sobre vidro normal de janela, tendo sido utilizado um alvo cerâmico de $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ (10,7:89,3% pond.) com 5 cm de diâmetro e 3 mm de espessura, da Super Conductor Material, Inc., com uma pureza de 99,99%.

Em todas as deposições realizadas, a distância entre o alvo e o substrato, foi mantida constante a 10 cm. Todos os filmes foram produzidos à temperatura ambiente.

No estudo das propriedades eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas do IZO, foram variados alguns parâmetros de deposição: a pressão parcial de oxigénio, P_{PO_2} , a densidade de potência, P_{rf} , e a pressão a que foi realizada a deposição, P_d .

3.1.1. Influência da pressão parcial de oxigénio, P_{PO_2}

O primeiro estudo incidiu sobre a influência da quantidade de oxigénio, introduzida no interior do reactor, durante a deposição. Para avaliar esta variável, produzimos filmes à temperatura ambiente, mantendo a densidade de potência a $9,1 \text{ W/cm}^2$ e o fluxo de árgon constante em 20 sccm. Apenas variámos a pressão parcial de oxigénio entre os valores de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ e $6,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Calculámos as razões de crescimento, R_c , a resistividade eléctrica, ρ , a mobilidade de Hall, μ_H e a concentração de portadores, n_0 . Foram ainda medidas as transmitâncias, T , e a energia do hiato óptico, E_{op} , e determinadas as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes produzidos. A espessura dos filmes apresenta um valor aproximado de 300 nm.

3.1.1.1. Razão de crescimento

A figura 3-1, mostra a razão de crescimento das películas de IZO, em função da pressão parcial de oxigénio. Podemos observar que, a razão de crescimento diminui, com o aumento da pressão parcial de oxigénio, embora apresente um máximo a uma PPO_2 de $2,0 \times 10^{-3}$ Pa.

Este tipo de comportamento, está directamente relacionado com o livre percurso médio, λ_m , das partículas (ou seja, a distância média que uma partícula percorre entre colisões). O livre percurso médio das partículas diminui, com o aumento do fluxo de gás utilizado durante a deposição, causando uma diminuição na razão de crescimento das películas finas de IZO.

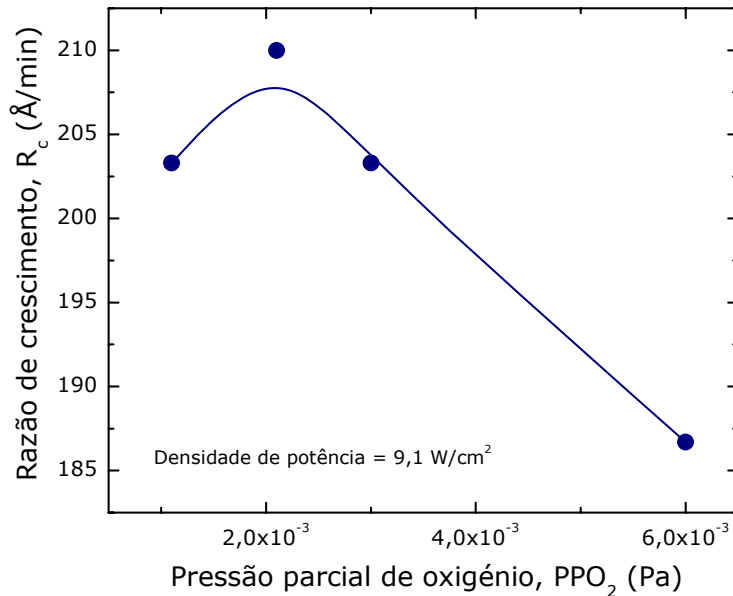


Figura 3-1 Razão de crescimento, R_c , em função da pressão parcial de oxigénio, PPO_2 , dos filmes de IZO produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Este comportamento pode ser descrito pela seguinte equação [1]:

$$\lambda_m = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi\phi^2 N_A P_T} \quad (3-1)$$

em que R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura durante a deposição, ϕ é o diâmetro médio das espécies ionizadas, N_A é a constante de Avogadro e P_T é a pressão total de gás, no interior da câmara (pressão parcial de oxigénio mais a pressão parcial de árgon).

Através da equação 3-1, verificamos que quando aumentamos a pressão parcial de oxigénio (aumentando a pressão total de gás, no interior da câmara), o livre percurso médio das partículas diminui (pois todas as outras grandezas são mantidas constantes). Com a diminuição do livre percurso médio das partículas, verifica-se uma diminuição da razão de crescimento do filme de IZO. Obtivemos um máximo de 210 Å/min , para a pressão parcial de oxigénio de $2,1 \times 10^{-3}$ Pa.

3.1.1.2. Caracterização eléctrica

A figura 3-2, mostra-nos a dependência da resistividade eléctrica, ρ , da concentração de portadores, n_0 , e da mobilidade de Hall, μ_H , com a pressão parcial de oxigénio das amostras de IZO, depositadas à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Podemos observar que a resistividade não varia muito, com o aumento da pressão parcial de oxigénio, até ao valor de $4,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, aumentando significativamente, para valores superiores. O valor mais baixo de resistividade obtido foi de $5,26 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, referente à amostra produzida com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

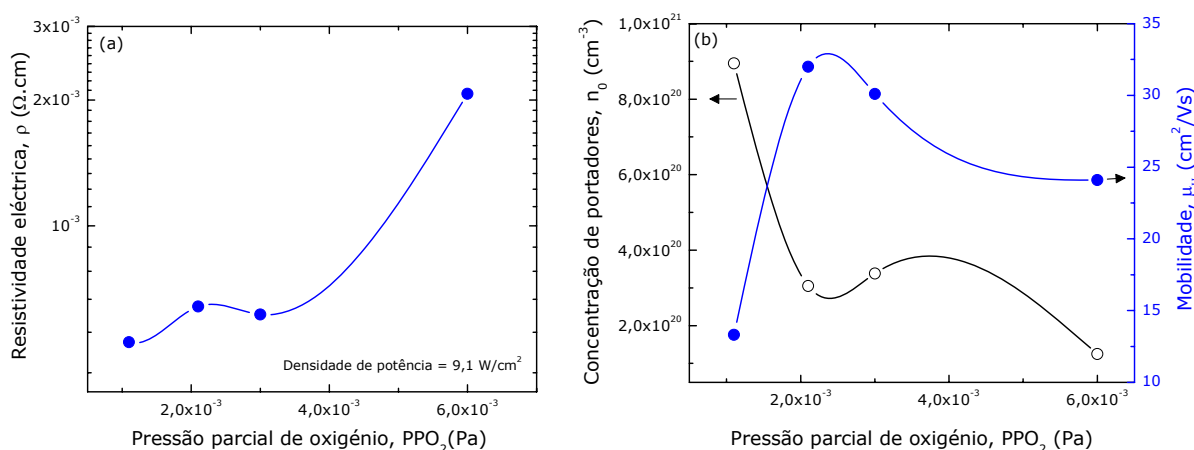


Figura 3-2 Dependência da (a) Resistividade eléctrica, ρ , (b) Concentração de portadores, n_0 , (o) e mobilidade de Hall, μ_H , (•) em função da pressão parcial de oxigénio, dos filmes de IZO produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Em relação à concentração de portadores, verificamos que decresce, significativamente, com o aumento da PPO_2 , enquanto a mobilidade de Hall aumenta, diminuindo ligeiramente num intervalo de valores entre 25 e $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, para pressões parciais de oxigénio superiores a $2,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

O aumento da resistividade com o aumento da pressão parcial de oxigénio está relacionado com a oxidação do filme e também da superfície do alvo, durante a deposição, originando uma diminuição da quantidade de lacunas de oxigénio.

3.1.1.3. Caracterização óptica

Na figura 3-3, estão representados os espectros da transmitância especular, em função do comprimento de onda, λ , nas regiões do visível e do infravermelho próximo, de amostras de IZO depositadas com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Podemos verificar que, na região do visível (entre 400 e 700 nm), todas as amostras apresentam aproximadamente a mesma transmitância, sendo a transmitância média, nesta região, cerca de 80%.

O aumento da pressão parcial de oxigénio, origina um aumento da transmitância dos filmes, na região do infravermelho, o que pode ser explicado pelo facto de ocorrer uma diminuição das lacunas de oxigénio. Este comportamento está de acordo com o aumento da resistividade eléctrica e com a diminuição da concentração de portadores, observado com o aumento da pressão parcial de oxigénio (figura 3-2). Existindo uma menor concentração de portadores, menor será a quantidade de radiação absorvida por estes e, maior será a transmitância dos filmes produzidos, com maior quantidade de oxigénio.

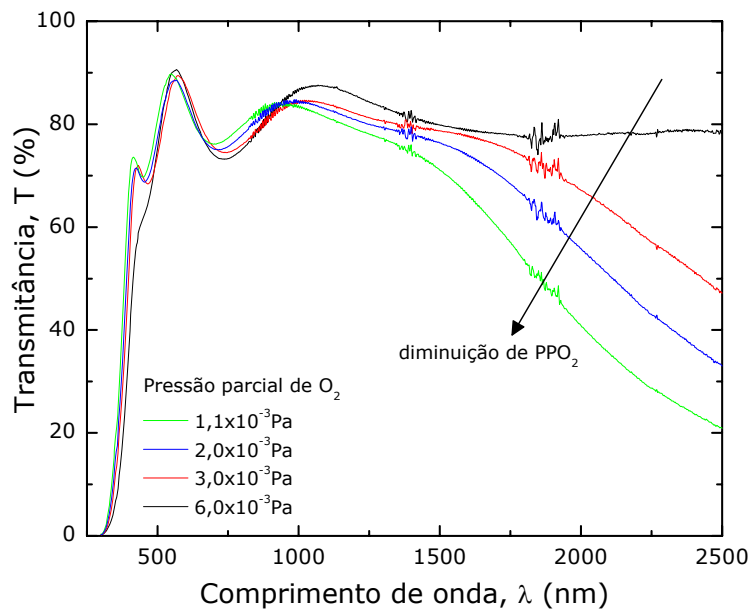


Figura 3-3 Transmitância, em função do comprimento de onda de filmes finos de IZO produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Na figura 3-4, apresentamos os valores calculados da energia do hiato óptico dos filmes de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Através dos gráficos verificamos que os filmes de IZO produzidos têm aproximadamente uma energia do hiato óptico que varia entre 3,70 e 3,92 eV, diminuindo, ligeiramente, com o aumento da pressão parcial de oxigénio.

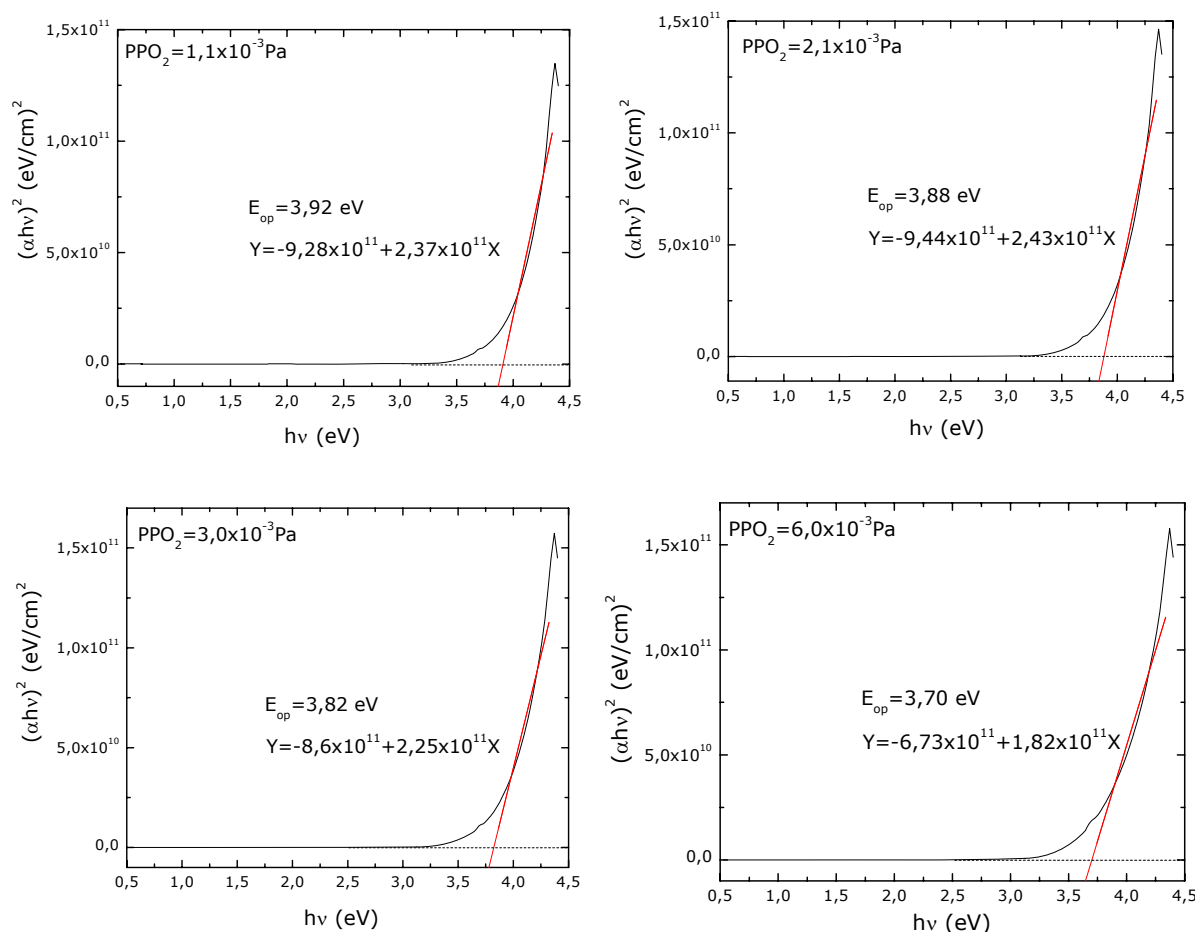


Figura 3-4 Energia do hiato óptico dos filmes de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$.

3.1.1.4. Caracterização estrutural

Na figura 3-5, observam-se os difractogramas de raios-X, dos filmes finos de IZO, depositados com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$. Verificamos que os filmes têm uma estrutura nanocristalina.

Estes filmes apresentam um pico de maior intensidade situado aproximadamente a $2\theta = 30,5^\circ$, correspondente ao plano (222) (ver anexo I), associado à estrutura cúbica tipo bixbyite do In_2O_3 , pois a percentagem de ZnO na rede do In_2O_3 é baixa (apenas 10,3%).

A intensidade dos picos, em cada difractograma obtido, varia ligeiramente, ocorrendo uma pequena diminuição com o aumento da pressão parcial de oxigénio. Também a variação do tamanho de grão (calculado recorrendo à fórmula de Scherrer, equação 2-18), não é muito significativa, variando entre 2,25 nm e 2,80 nm.

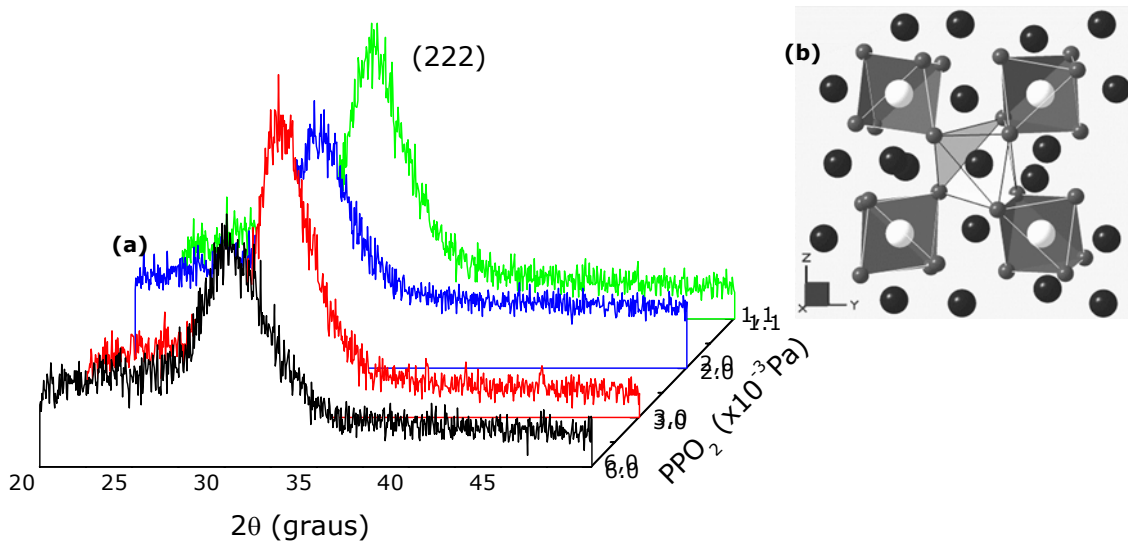


Figura 3-5 (a) Difractogramas de raios-X dos filmes de IZO, produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$, em função da pressão parcial de oxigénio; (b) estrutura cristalina cúbica do tipo bixbyite [2].

3.1.1.5. Caracterização morfológica

Na figura 3-6, podemos observar imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, dos filmes de IZO, produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$, com diferentes pressões parciais de oxigénio.

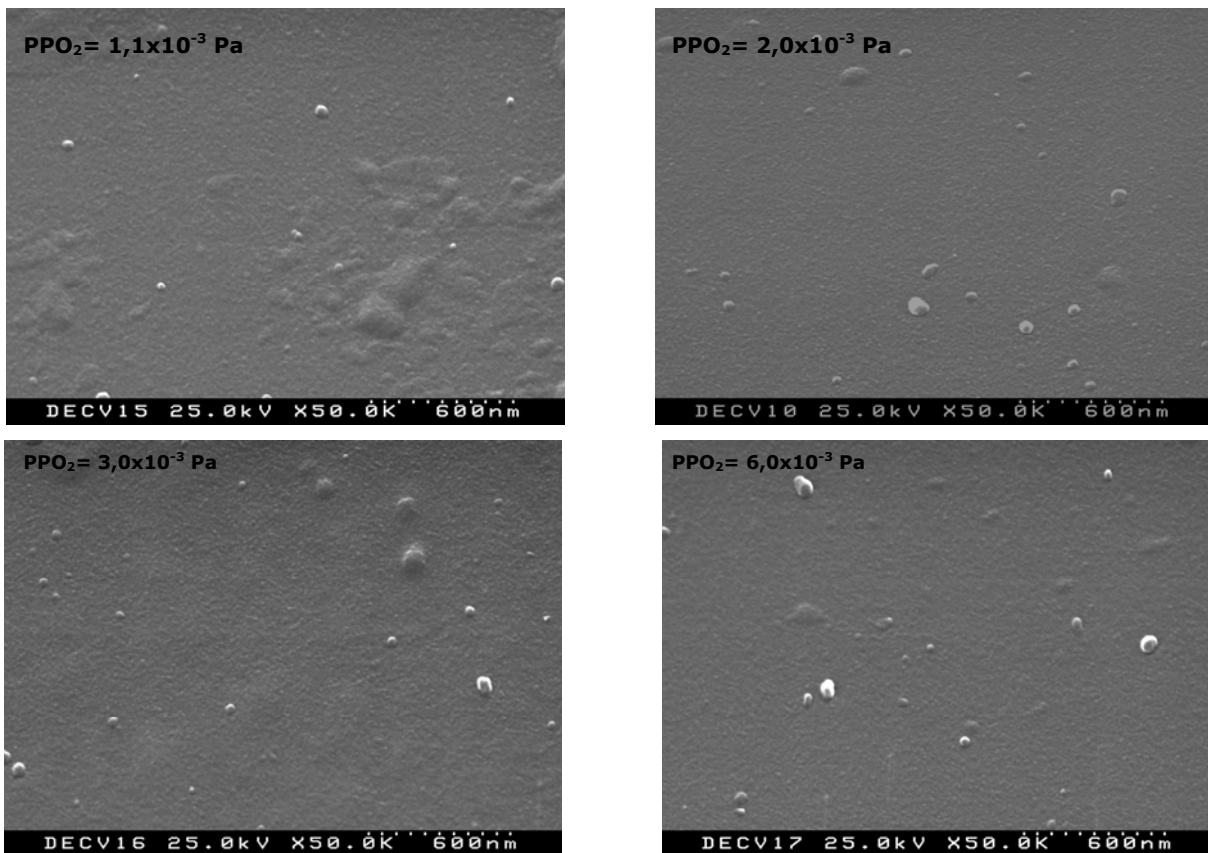


Figura 3-6 Microscopia electrónica de varrimento dos filmes finos de IZO, produzidos à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$. A ampliação é de $50\,000\times$.

Podemos verificar que, não existe grande variação na morfologia dos filmes, quando se faz variar a pressão parcial de oxigénio, apresentando uma superfície muito lisa, com um tamanho de grão muito pequeno, o que está de acordo com os resultados obtidos por difracção de raios-X, onde foi calculado um tamanho de grão entre 2 e 3 nm.

Na figura 3-7, observa-se a secção transversal de um filme fino de IZO, obtida por microscopia electrónica de varrimento, produzido à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $2,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

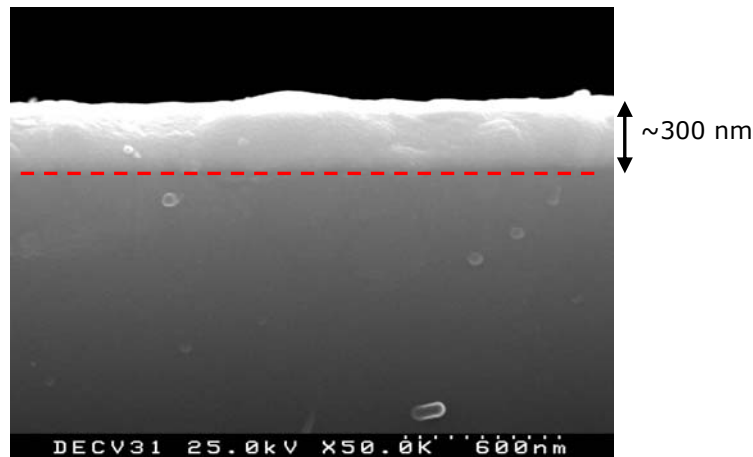


Figura 3-7 Microscopia electrónica de varrimento da secção transversal de um filme fino de IZO, produzido à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $2,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. A ampliação é de 50 000x e a espessura do filme é de 300 nm.

Através desta imagem, podemos verificar que este filme apresenta uma estrutura muito compacta, com uma boa adesão ao substrato de vidro.

Fazendo variar as pressões parciais de oxigénio, obtivemos as imagens, representadas na figura 3-8, por microscopia de força atómica (AFM) das amostras de IZO, produzidas com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Neste estudo, optámos por colocar a imagem da amplitude e não a imagem topográfica da superfície, por ser mais fácil a visualização do pequeno grão que estes filmes possuem. São ainda apresentadas imagens tridimensionais, com uma área de varrimento de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Nas imagens de AFM é também possível observar que os filmes de IZO possuem um grão muito pequeno apresentando uma rugosidade superficial muito pequena. A rugosidade dos filmes apresentados varia entre 1,07 nm e 1,58 nm, aumentando ligeiramente com o aumento da pressão parcial de oxigénio.

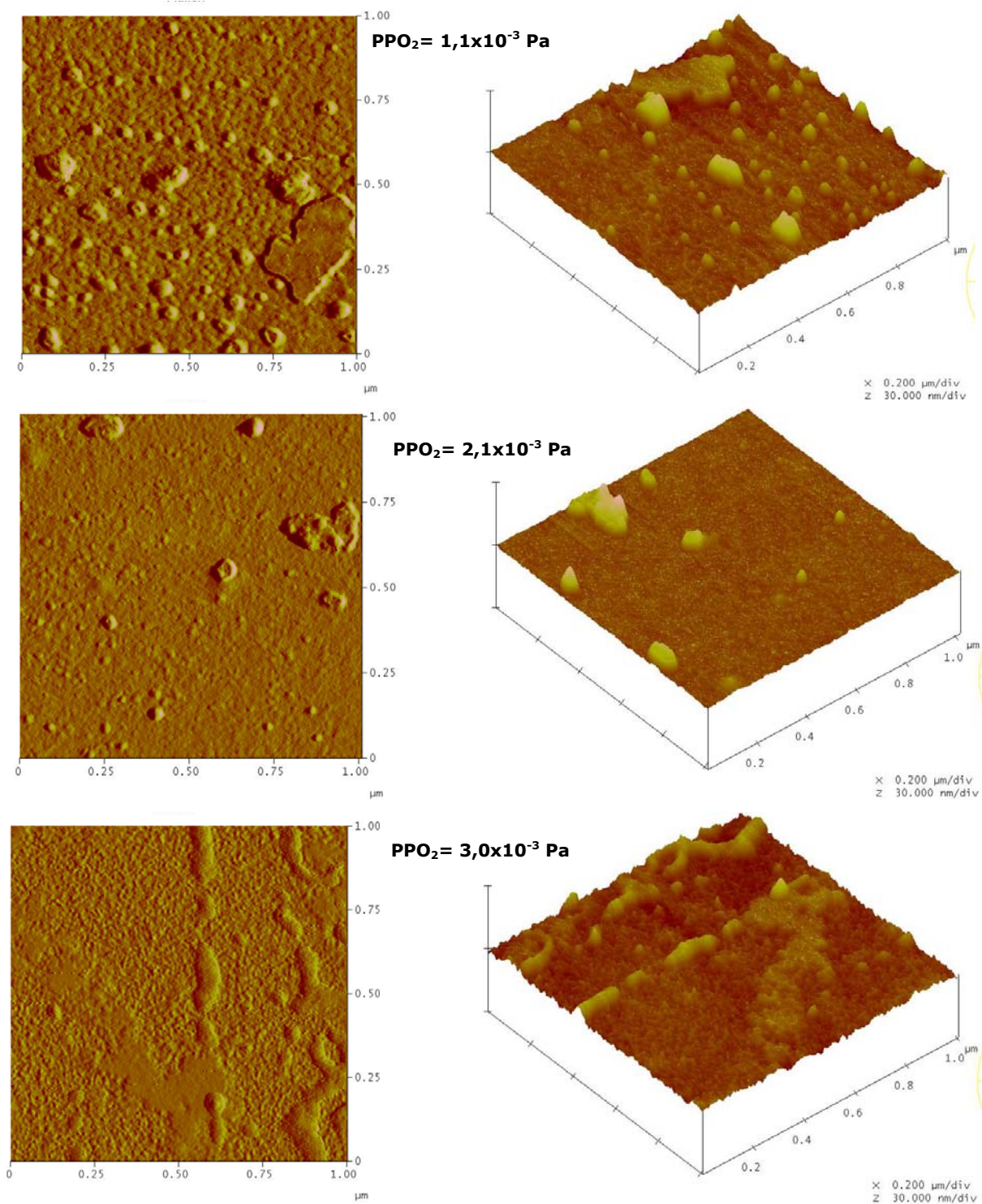


Figura 3-8 Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes finos de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigênio e uma densidade de potência de 9,1 W/cm².

Na tabela 3-1 apresentamos os parâmetros de deposição e algumas propriedades elétricas dos filmes de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigênio e uma densidade de potência de 9,1 W/cm². Os resultados foram ordenados por ordem crescente de PPO₂.

Tabela 3-1 Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas dos filmes de IZO, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de 9,1 W/cm².

Amostra	Fluxo de O ₂ [sccm]	PPO ₂ [Pa]	d [nm]	R _C [Å/min]	ρ [Ω.cm]	μ _H [cm ² /V.s]	n ₀ [cm ⁻³]	D [nm]	r _s [nm]
IZO:4	0,3	1,1x10 ⁻³	305	203	5,26x10 ⁻⁴	13,3	8,95x10 ²⁰	2,56	1,07
IZO:5	0,4	2,1x10 ⁻³	315	210	6,4x10 ⁻⁴	32,0	3,05x10 ²⁰	2,38	1,10
IZO:3	0,5	3,0x10 ⁻³	305	203	6,13x10 ⁻⁴	30,1	3,38x10 ²⁰	2,81	1,58
IZO:2	0,9	6,0x10 ⁻³	280	187	2,07x10 ⁻³	24,1	1,25x10 ²⁰	2,25	-

3.1.1.6. Resumo

Com o aumento da pressão parcial de oxigénio, ocorreu uma diminuição no livre percurso médio das partículas pulverizadas, o que originou uma diminuição na razão de crescimento dos filmes de IZO.

A caracterização por difracção de raios-X revelou-nos que, os filmes de IZO apresentam uma estrutura nanocristalina, com um pico predominante situado a $2\theta=30,5^\circ$, correspondendo ao plano (222), associado à estrutura cúbica do tipo bixbyite, característica do In₂O₃.

Através das imagens obtidas por SEM e por AFM, verificámos que os filmes apresentam uma estrutura muito compacta e com uma pequena rugosidade superficial, entre 1,07 nm e 1,58 nm, aumentando com o aumento da pressão parcial de oxigénio. O tamanho de grão, calculado recorrendo à equação de Scherrer, varia ligeiramente entre 2,25 nm e 2,81 nm.

Apesar de pequeno, o aumento da rugosidade superficial para pressões parciais de oxigénio mais elevadas, determinou um aumento da resistividade eléctrica. O valor mais baixo, obtido nesta série, foi de 5,26x10⁻⁴ Ω.cm. Observou-se uma diminuição na concentração de portadores de carga, com o aumento da pressão parcial de oxigénio, enquanto o valor da mobilidade de Hall aumentou, tendo-se obtido o máximo de 32 cm²/V.s, para a PPO₂ de 2,1x10⁻³ Pa.

A transmitância destes filmes, na região do visível, é de aproximadamente 80%, diminuindo com a diminuição da pressão parcial de oxigénio, na região do infravermelho. Apresentam um hiato óptico que varia entre 3,70 eV e 3,92 eV, diminuindo com o aumento da pressão parcial de oxigénio.

Como se pretendiam filmes com elevada transmitância e baixa resistividade eléctrica, concluiu-se que o valor óptimo da PPO₂ é o de 1,1x10⁻³ Pa, tendo sido esta a pressão parcial de oxigénio utilizada nas séries de estudos que descreveremos a seguir.

3.1.2. Influência da densidade de potência

Após o estudo da influência da pressão parcial de oxigénio nas propriedades do IZO, estudámos a influência da densidade de potência, P_{ff}. Todos os filmes foram produzidos à temperatura

ambiente, com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa (pois foi com esta pressão de oxigénio que obtivemos uma menor resistividade eléctrica) e um fluxo de árgon constante de 20 sccm. A densidade de potência foi variada entre $5,1 \text{ W/cm}^2$ e $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Neste estudo foram calculadas as razões de crescimento, R_c , a resistividade eléctrica, ρ , a mobilidade de Hall, μ_H , e a concentração de portadores de carga, n_0 . Foram medidas as transmitâncias e as energias do hiato óptico e analisadas as propriedades estruturais e morfológicas.

O tempo de crescimento, para todos os filmes de IZO produzidos, foi de 15 minutos, originando filmes com uma espessura que variou entre 160 nm e 315 nm.

3.1.2.1. Razão de crescimento

Na figura 3-9, podemos visualizar a variação da razão de crescimento, em função da densidade de potência, das amostras de IZO depositadas à temperatura ambiente e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.

Podemos verificar que, a razão de crescimento aumenta linearmente, com o aumento da densidade de potência. Esta variação linear, está relacionada com um aumento das partículas pulverizadas, devido ao aumento da energia dos iões que atingem o alvo cerâmico de IZO [3]. Foi obtido um máximo de 210 \AA/min para a densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$, a maior densidade de potência utilizada.

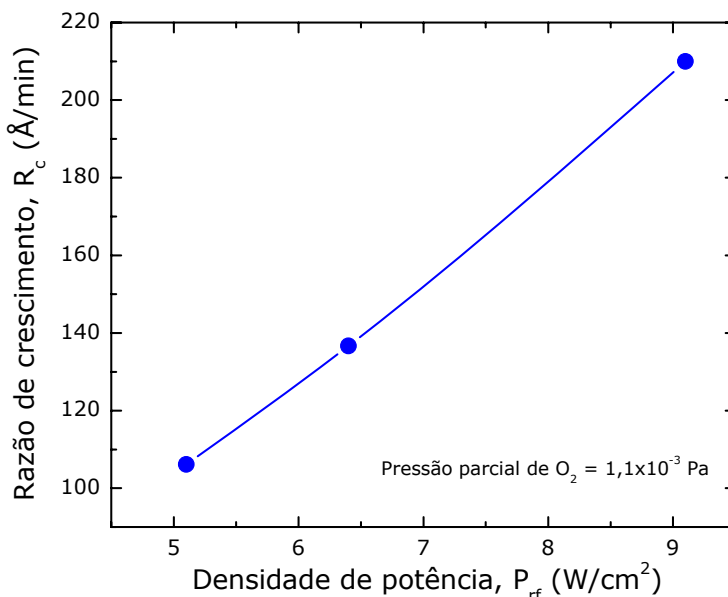


Figura 3-9 Razão de crescimento, das películas finas de IZO, em função da densidade de potência, para uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.

3.1.2.2. Caracterização eléctrica

Para realizarmos a caracterização eléctrica, medimos a resistividade eléctrica, ρ , por efeito de Hall, a concentração de portadores de carga, n_0 , e a mobilidade de Hall, μ_H . Os resultados obtidos são mostrados na figura 3-10.

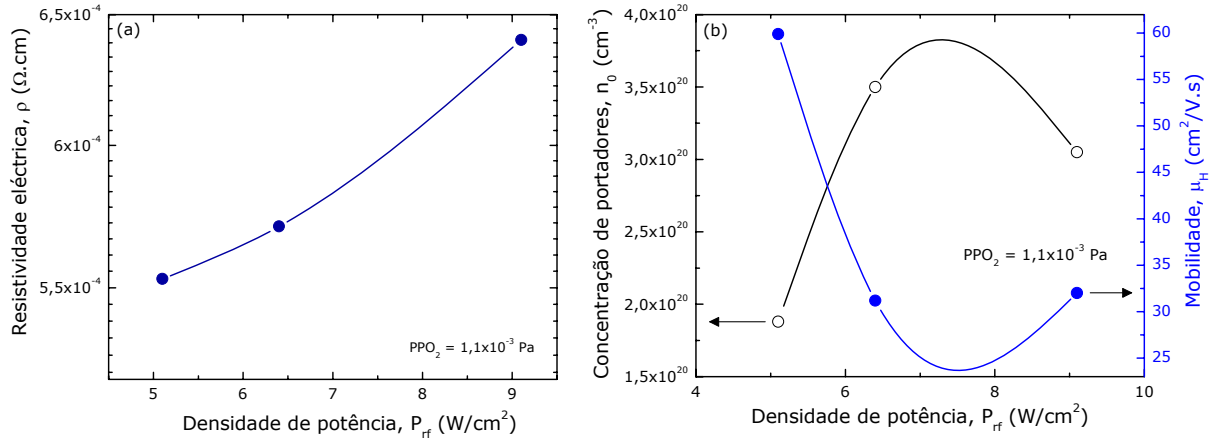


Figura 3-10 Influência da densidade de potência (a) na resistividade, (b) na concentração de portadores (o) e na mobilidade de Hall (•) dos filmes de IZO produzidos à temperatura ambiente, com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.

Verificamos que quando aumentamos a densidade de potência, aumenta a resistividade eléctrica, ocorre uma grande diminuição da mobilidade de Hall e um elevado aumento na concentração de portadores. O valor de resistividade eléctrica mais baixo obtido nesta série, foi de $5,53 \times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, que corresponde à deposição efectuada com a densidade de potência mais baixa, a $5,1$ W/cm^2 .

A mobilidade de Hall mais elevada, foi obtida para o valor de densidade de potência mais baixo, $5,1$ W/cm^2 , tendo sido obtida uma mobilidade de 60 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Este comportamento, pode estar associado a variações na composição dos filmes de IZO, dependendo da forma como os diferentes componentes da estrutura são incorporados (é de relembrar que o óxido de índio, In_2O_3 , tem uma estrutura cúbica, enquanto o óxido de zinco, ZnO , tem uma estrutura hexagonal do tipo Wurtzite).

Por outro lado, a diminuição da mobilidade de Hall com o aumento da densidade de corrente, pode ser atribuída a defeitos na rede, causados por iões de elevada energia que atingem o substrato e, também, por variações significativas na incorporação de Zn, na matriz dos filmes de IZO [4].

3.1.2.3. Caracterização óptica

Medimos a transmitância óptica dos filmes, nas regiões do visível e do infravermelho próximo, podendo os resultados serem observados, na figura 3-11.

Os filmes apresentam uma transmitância de cerca de 80%, na parte visível do espectro e, na região dos infravermelhos, a transmitância diminui, com o aumento da densidade de potência. Este comportamento pode ser resultado da absorção de electrões livres.

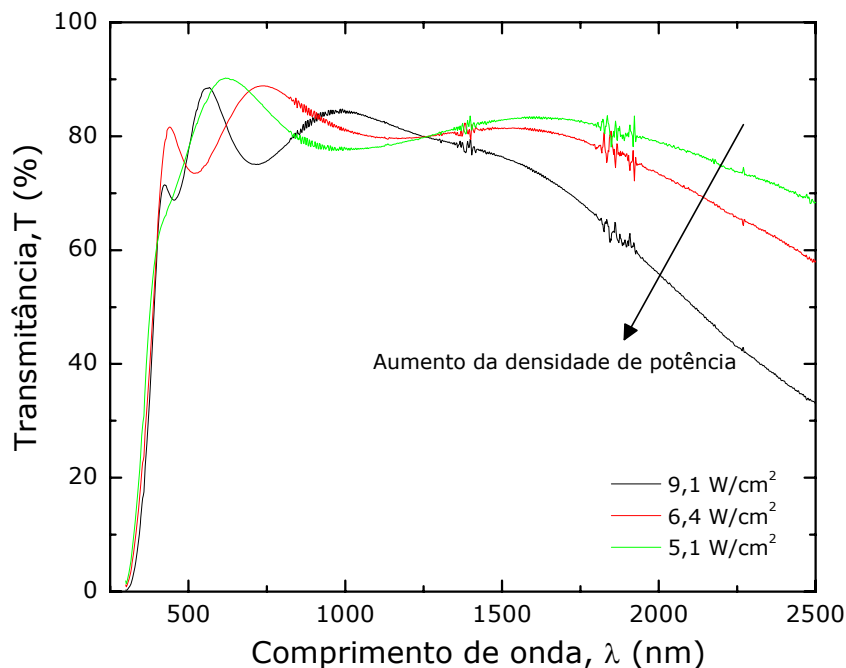


Figura 3-11 Transmitância, em função do comprimento de onda, dos filmes finos de IZO produzidos com diferentes densidades de potência e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.

A diminuição da transmitância na região do infravermelho, com o aumento da densidade de potência, é consistente com a variação das propriedades eléctricas, onde se verifica um aumento do número de portadores de carga, para densidades de potência mais elevadas, provocando assim uma diminuição na transmitância.

Na figura 3-12, estão representados os cálculos da energia do hiato óptico dos filmes de IZO, produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.

Podemos observar que os filmes, produzidos nesta série, possuem uma energia do hiato óptico com um valor que varia entre 3,87 eV e 3,91 eV, aumentando inicialmente com o aumento da densidade de potência, voltando depois a diminuir, para densidades de potência superiores a $6,4 \text{ W/cm}^2$.

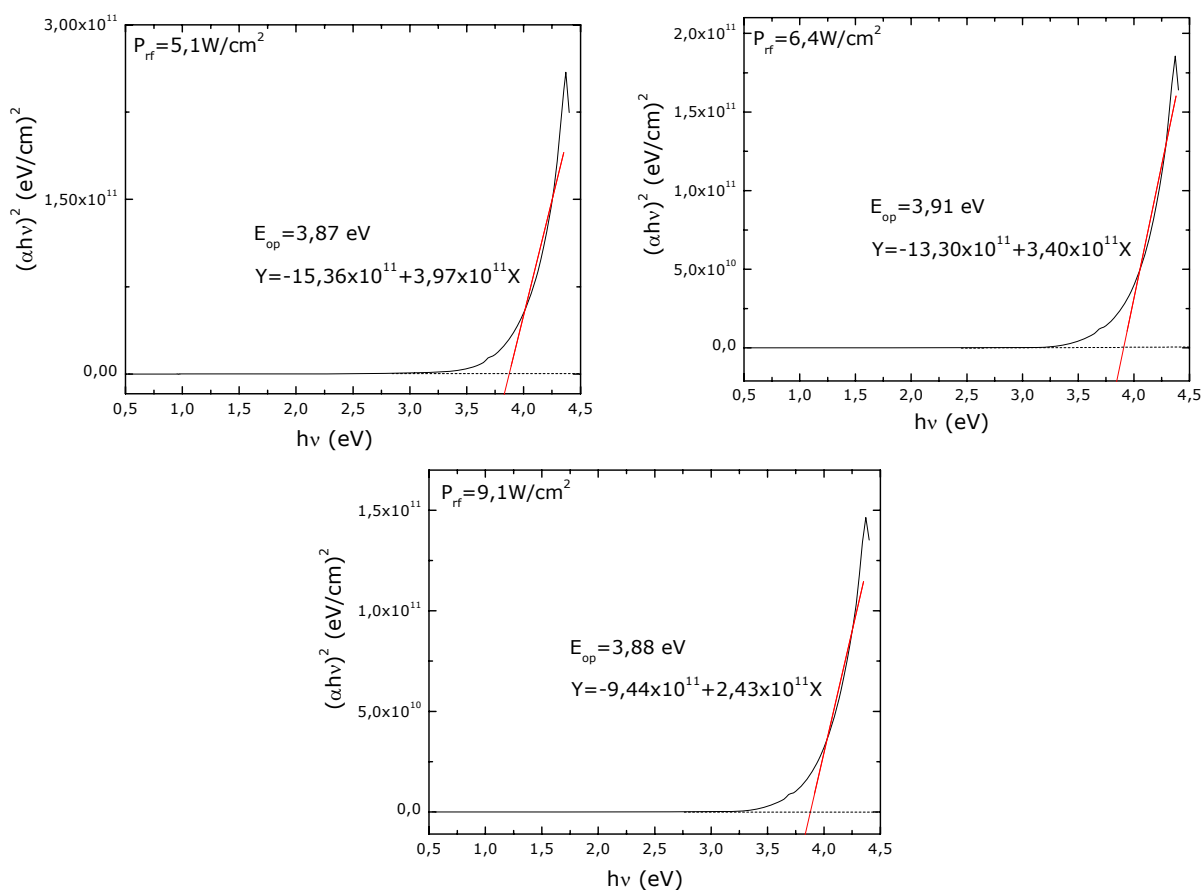


Figura 3-12 Cálculo da energia do hiato óptico dos filmes de IZO produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

3.1.2.4. Caracterização estrutural

Na figura 3-13, apresentamos os difractogramas de raios-X, em função da densidade de potência, dos filmes de IZO produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

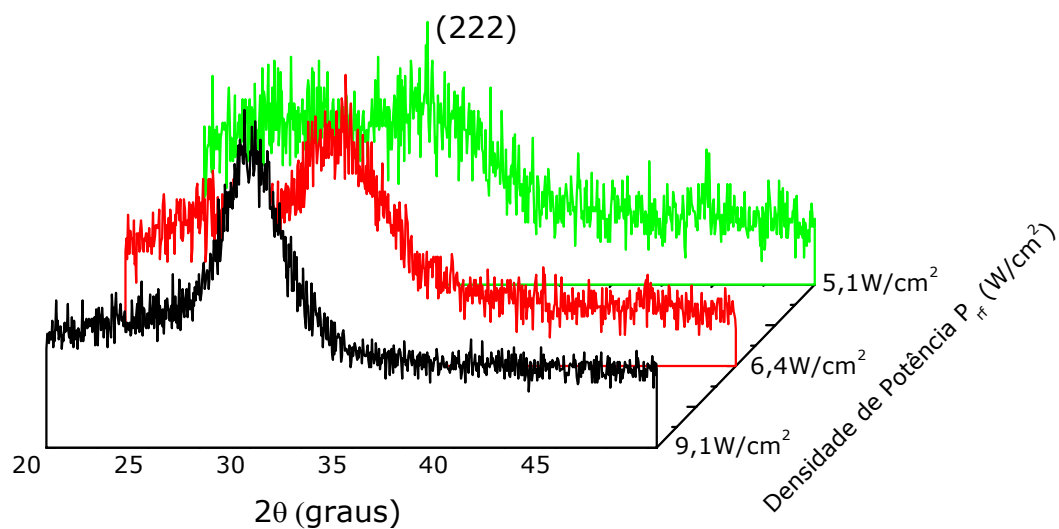


Figura 3-13 Difractogramas de raios-X dos filmes de IZO produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Através dos resultados obtidos verificamos que, os filmes produzidos com uma densidade de potência inferior a $6,4 \text{ W/cm}^2$, têm uma estrutura polimorfa, caracterizada por uma fase amorfa e pequenos nanocristais. Os filmes produzidos com densidades de potência superiores a $6,4 \text{ W/cm}^2$, possuem uma estrutura nanocristalina, com um pico correspondente ao plano cristalográfico (222), situado aproximadamente a $2\theta=30,5^\circ$ e associado à estrutura cúbica do tipo bixbyite do In_2O_3 (anexo I).

Esta alteração na estrutura cristalina, com a variação da densidade de potência, juntamente com a existência de defeitos junto à fronteira de grão, pode explicar a diminuição da mobilidade de Hall, com o aumento da densidade de potência.

Recorrendo à fórmula de Scherrer (equação 2-18), foram calculadas as dimensões dos grãos destes filmes de IZO. Obtivemos um tamanho de grão que varia entre $1,66 \text{ nm}$ e $2,38 \text{ nm}$, aumentando com o aumento da densidade de potência.

3.1.2.5. Caracterização morfológica

Na figura 3-14 apresentam-se imagens, obtidas por microscopia electrónica de varrimento, dos filmes finos de IZO, produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

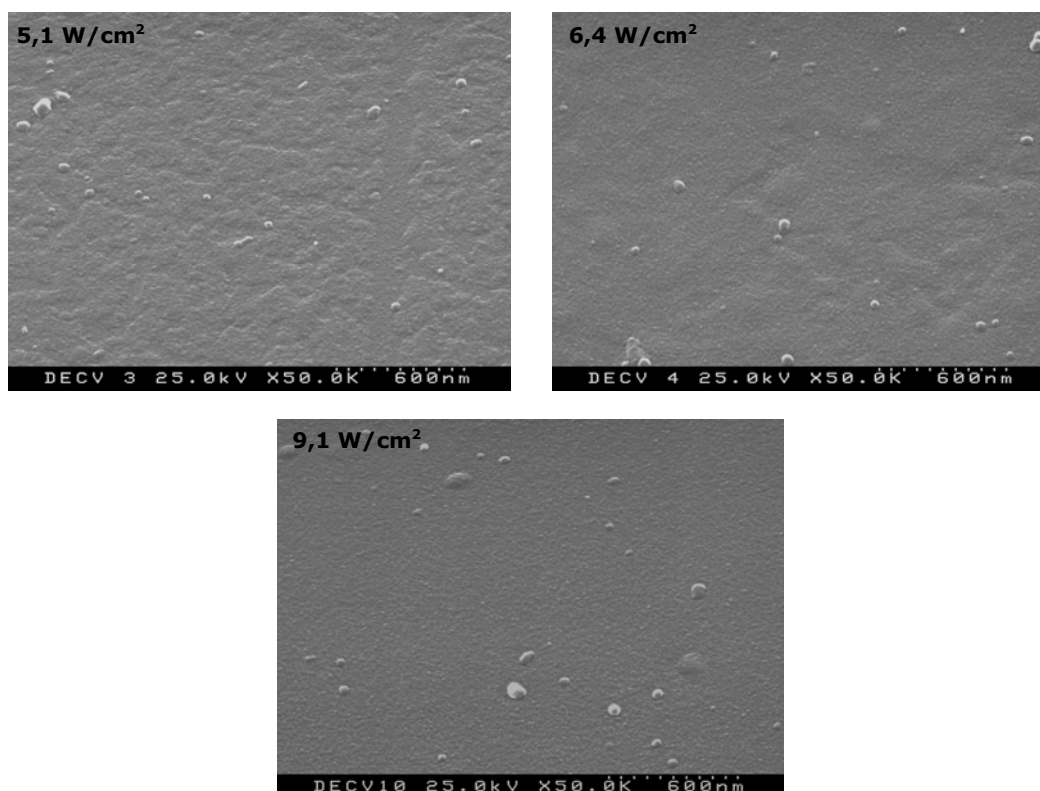


Figura 3-14 Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento dos filmes finos de IZO produzidos à temperatura ambiente, com diferentes densidades de potência e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. A ampliação é de $50\,000\times$.

Estas imagens mostram-nos que estes filmes apresentam, também, uma superfície muito lisa, com um tamanho de grão muito pequeno, como o verificado através dos difractogramas de raios-X.

As imagens, obtidas por microscopia de força atômica, dos filmes de IZO produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa, estão representadas na figura 3-15. A área de varrimento foi de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

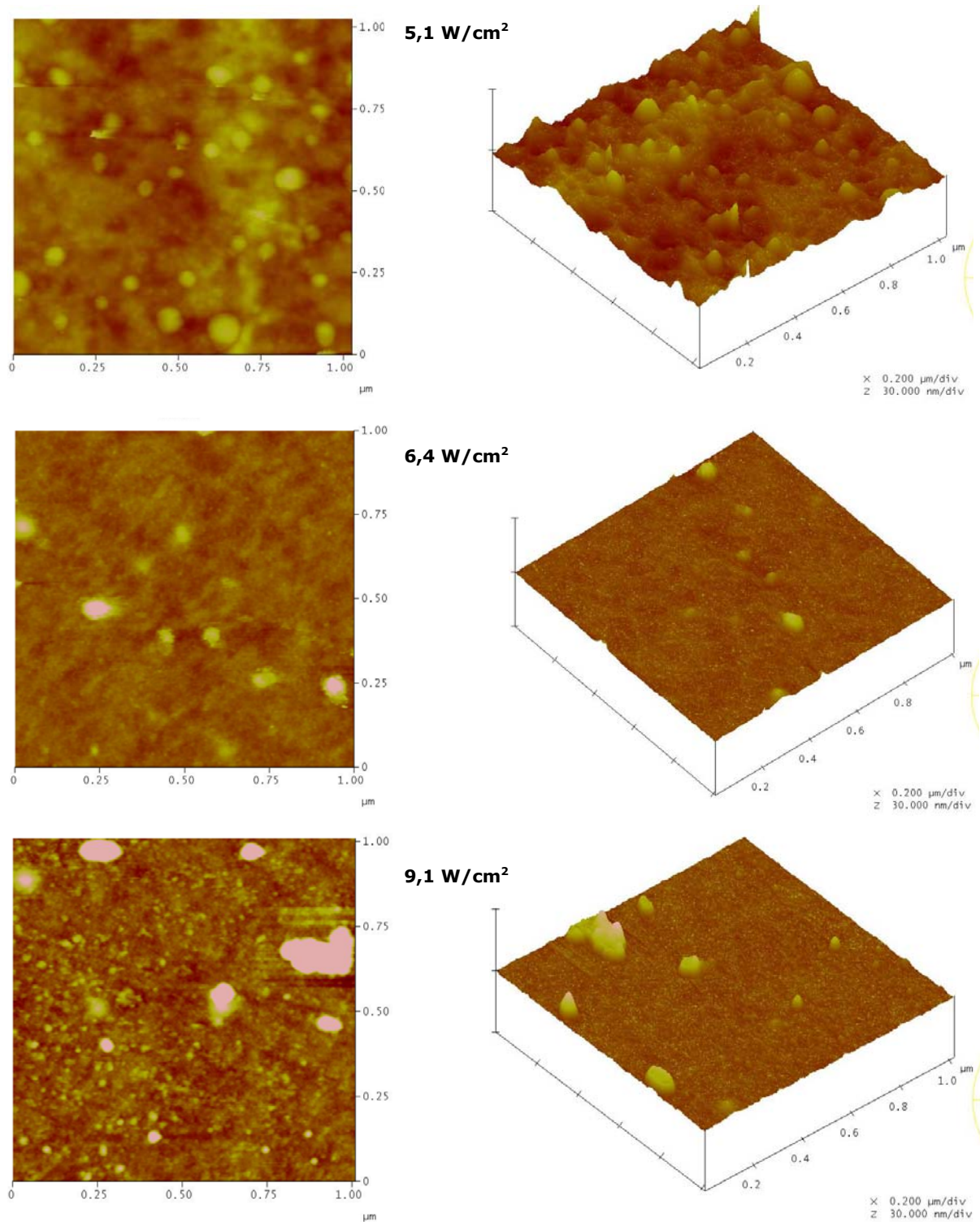


Figura 3-15 Imagens obtidas por microscopia de força atômica, dos filmes de IZO, produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.

Neste caso, optámos por apresentar as imagens topográficas, uma vez que através destas é fácil a visualização dos pequenos grãos constituintes dos filmes de IZO. São ainda apresentadas as imagens tridimensionais.

Através destas imagens é possível verificarmos que o pequeno grão das amostras aumenta com o aumento da densidade de potência. Quanto à rugosidade superficial, observa-se uma diminuição com o aumento da densidade de potência, até se atingir $6,4 \text{ W/cm}^2$, voltando depois a aumentar, variando entre $0,59 \text{ nm}$ e $1,10 \text{ nm}$.

Na tabela 3-2, descrevemos os parâmetros de deposição e as propriedades eléctricas dos filmes de IZO, depositados à temperatura ambiente, com diferentes densidades de potência e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. As amostras foram ordenadas por ordem crescente de densidade de potência.

Tabela 3-2 Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas dos filmes de IZO depositados à temperatura ambiente, com diferentes densidades de potências e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Amostra	P_{rf} [W/cm ²]	d [nm]	R_c [Å/min]	ρ [Ω.cm]	μ_H [cm ² /V.s]	n_0 [cm ⁻³]	D [nm]	r_s [nm]
IZO:9	5,1	160	106,7	$5,53 \times 10^{-4}$	59,9	$1,88 \times 10^{20}$	1,66	1,09
IZO:6	6,4	205	136,7	$5,70 \times 10^{-4}$	31,2	$3,50 \times 10^{20}$	1,71	0,59
IZO:5	9,1	315	210,0	$6,40 \times 10^{-4}$	32,0	$3,05 \times 10^{20}$	2,38	1,10

3.1.2.6. Resumo

Com o aumento da densidade de potência, ocorre também o aumento das partículas pulverizadas do alvo (pois a energia, dos átomos do gás ionizado que atingem o alvo, também aumenta), originando um aumento da razão de crescimento dos filmes de IZO, estudados nesta série. Obtivemos um máximo de 210 Å/min , para uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Com a análise dos difractogramas de raios-X, verificámos que os filmes de IZO, produzidos com uma densidade de potência inferior a $6,4 \text{ W/cm}^2$, apresentam uma estrutura polimorfa. Os filmes produzidos com uma densidade de potência inferior a $6,4 \text{ W/cm}^2$, apresentam uma estrutura nanocristalina com um pico predominante situado a $2\theta=30,5^\circ$, correspondendo ao plano (222), associado a uma estrutura cúbica do tipo bixbyite, característica do In_2O_3 .

Os valores de resistividade eléctrica mais baixos, foram obtidos para densidades de potência mais baixas, tendo-se obtido um valor de $5,53 \times 10^{-4} \text{ Ω.cm}$ para a densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$. Foi também para este valor que se verificou o valor de mobilidade de Hall mais elevado, cerca de $60 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. A diminuição da mobilidade de Hall, com o aumento da densidade de potência, pode estar relacionada com o aumento dos defeitos na rede cristalina, causados pelos iões de elevada

energia (devido ao aumento da densidade de potência), que atingem o substrato. Pode ainda ser devida a variações na incorporação do Zn, na matriz dos filmes de IZO.

Tal como na série anterior, também os filmes estudados nesta série, apresentam uma estrutura muito compacta e com uma pequena rugosidade superficial, entre 0,59 e 1,50 nm (que diminui inicialmente com o aumento da densidade de pressão, para depois voltar a aumentar). O tamanho do grão aumenta com o aumento da densidade de potência, variando entre 1,66 nm e 2,38 nm.

A transmitância destes filmes na região do visível, é de aproximadamente 80%, ocorrendo uma diminuição, com o aumento da densidade de potência, na região do infravermelho. Apresentam um hiato óptico de cerca de 3,90 eV, que não varia significativamente com a densidade de potência.

3.1.3. Influência da pressão de deposição

O terceiro estudo efectuado com os filmes de IZO, incidiu sobre a influência da pressão de deposição, P_d , nas propriedades eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas dos filmes produzidos.

Todos os filmes deste estudo foram produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$, uma pressão parcial de oxigénio de $2,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ e um fluxo de árgon de 20 sccm. A pressão de deposição foi variada entre 0,11 Pa e 0,17 Pa. O tempo de deposição foi sempre de 15 minutos.

Calculámos as razões de crescimento, R_c , a resistividade eléctrica, ρ , a mobilidade de Hall, μ_H , e a concentração de portadores, n_0 . Foram medidas as transmitâncias, T , e a energia do hiato óptico, E_{op} , e determinadas as propriedades estruturais e morfológicas. Os filmes apresentam uma espessura aproximada de 320 nm.

3.1.3.1. Razão de crescimento

Na figura 3-16, podemos ver a dependência da razão de crescimento com a pressão de deposição dos filmes de IZO, produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. Verificámos que a razão de crescimento aumenta com o aumento da pressão de deposição.

Este comportamento está relacionado com o número de espécies ionizadas existentes no interior da câmara. A pressões mais baixas, existem menos iões a atingir o alvo e, por conseguinte, menos partículas atingem o substrato. Como estamos a trabalhar com pressões muito baixas (estamos com uma pressão limite necessária para manutenção do plasma), o livre percurso médio das partículas não influencia a razão de crescimento, embora seja possível notar uma ligeira diminuição na razão de crescimento, à pressão mais elevada utilizada.

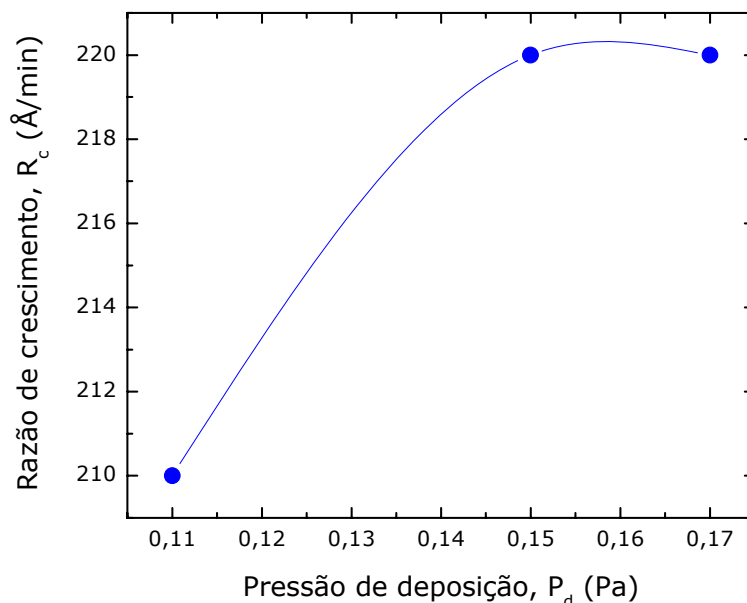


Figura 3-16 Razão de crescimento, em função da pressão de deposição dos filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

3.1.3.2. Caracterização eléctrica

Na figura 3-17, podemos observar a dependência da resistividade eléctrica, ρ , da concentração de portadores, n_0 , e da mobilidade de Hall, μ_H , com a pressão de deposição dos filmes finos de IZO, depositados com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

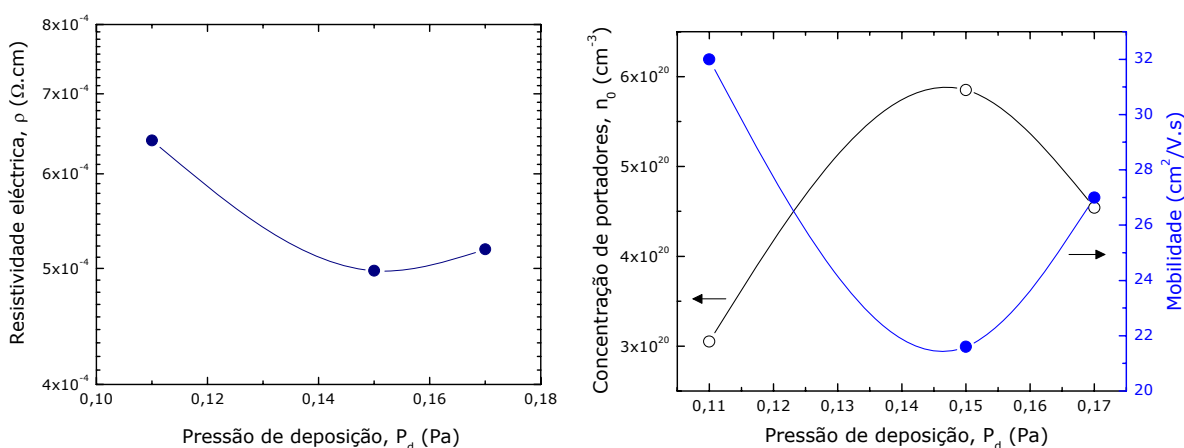


Figura 3-17 (a) Resistividade eléctrica, (b) concentração de portadores (o) e mobilidade de Hall (•) em função da pressão de deposição, dos filmes de IZO produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Observando os resultados que obtivemos, verificamos que, a resistividade eléctrica dos filmes, diminui com o aumento da pressão de deposição. O valor mais baixo obtido foi de $5,43 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, com uma pressão de deposição de 0,15 Pa.

A concentração de portadores aumenta, com a pressão de deposição, até um valor máximo de 0,15 Pa, começando depois a diminuir, para pressões mais elevadas. A mobilidade de Hall tem um comportamento inverso, diminuindo até à pressão de 0,15 Pa e aumentando para pressões mais elevadas. Obteve-se uma mobilidade máxima de $32 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, para a pressão mais baixa de 0,11 Pa.

3.1.3.3. Caracterização óptica

As transmitâncias na gama dos comprimentos de onda, na região do visível e do infravermelho próximo, dos filmes finos de IZO produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, a diferentes pressões de deposição, estão representadas na figura 3-18.

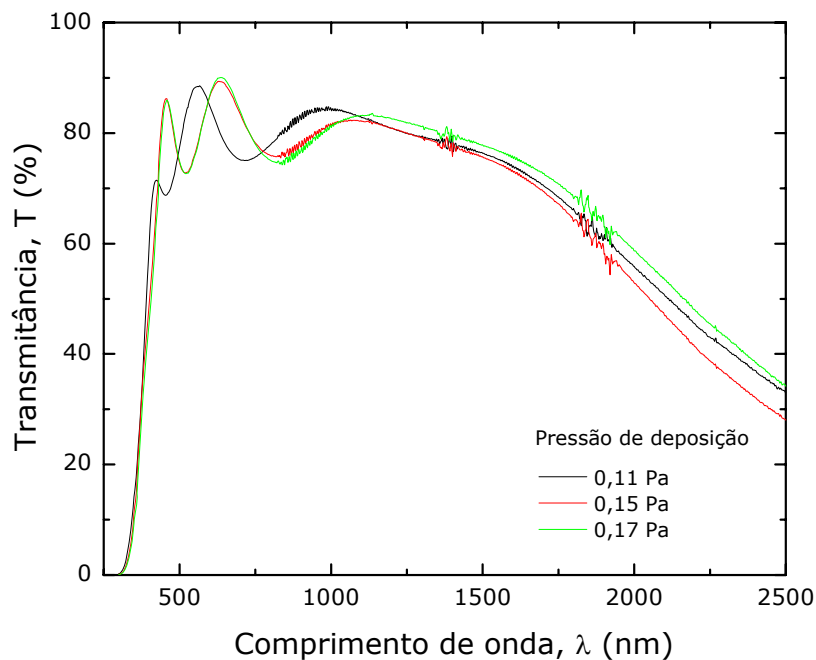


Figura 3-18 Transmitância dos filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, com diferentes pressões de deposição, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Verificamos que, a transmitância dos filmes de IZO é de aproximadamente 80%, na zona dos comprimentos de onda do visível, diminuindo consideravelmente na zona dos comprimentos de onda da região do infravermelho próximo, não variando significativamente com a variação da pressão de deposição.

Na figura 3-19, apresentamos os cálculos do hiato óptico dos filmes de IZO, produzidos nesta série.

A energia do hiato óptico, dos filmes produzidos nesta série, varia entre 3,85 eV e 3,90 eV, aumentando ligeiramente até à pressão de 0,15 Pa, diminuindo para valores superiores.

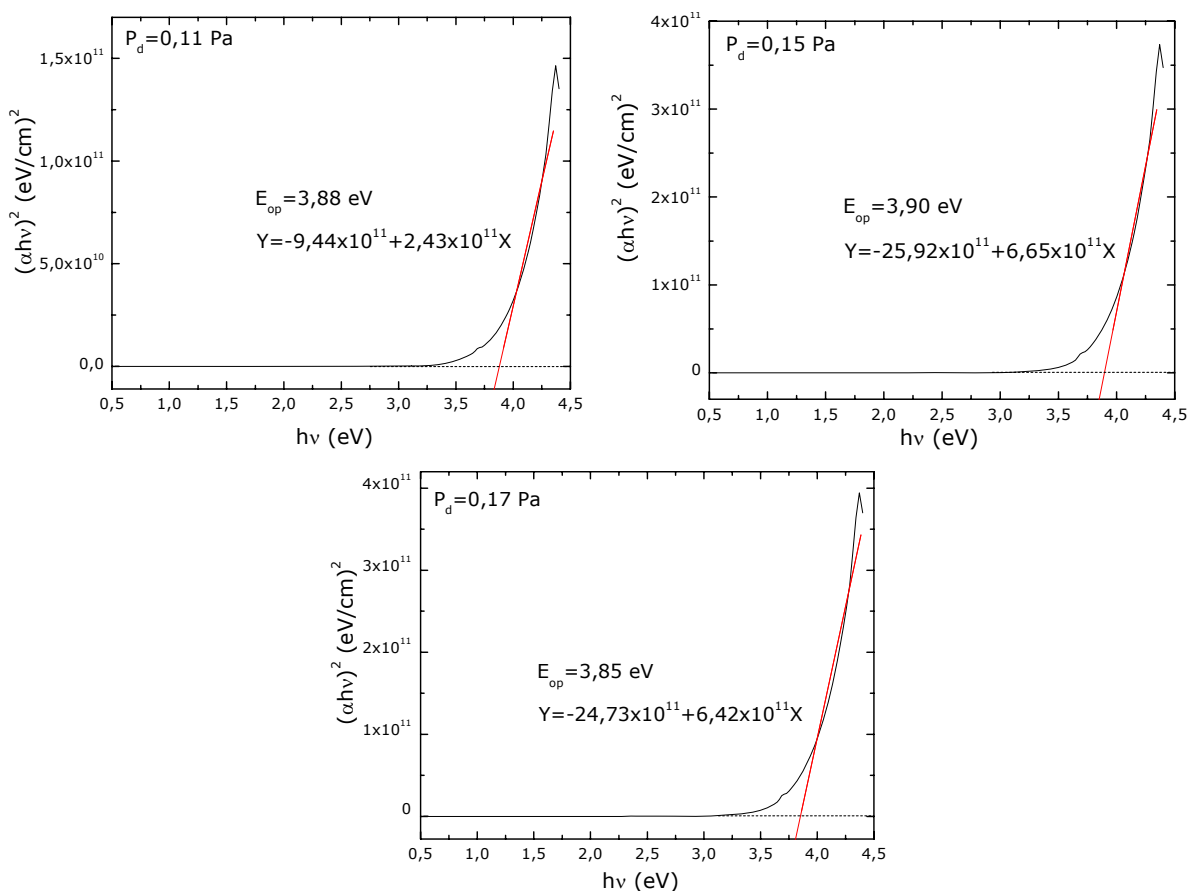


Figura 3-19 Energia do hiato óptico dos filmes de IZO, produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$, uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa e diferentes pressões de deposição.

3.1.3.4. Caracterização estrutural

Na figura 3-20, podemos observar os difractogramas de raios-X dos filmes de IZO produzidos com diferentes pressões de deposição, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3}$ Pa.

Todos apresentam uma estrutura nanocristalina, com um pico aproximadamente situado a $2\theta = 30,5^\circ$, correspondente ao plano (222), associado à estrutura do In_2O_3 (anexo I).

O tamanho do grão (determinado através da fórmula de Scherrer, equação 2-18) varia entre 2,26 nm e 2,68 nm, aumentando ligeiramente com o aumento da pressão de deposição.

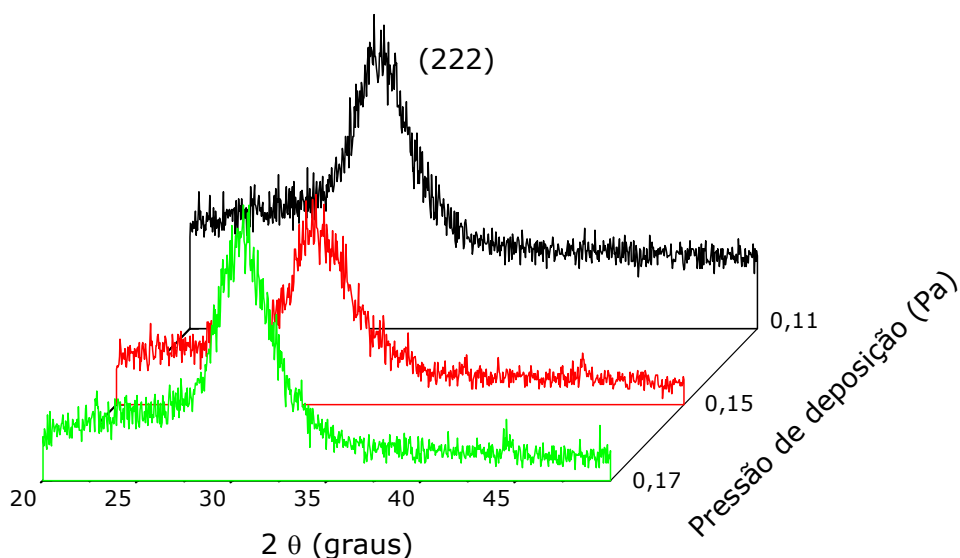


Figura 3-20 Difractógramas de raios-X dos filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, a diferentes pressões de deposição, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

3.1.3.5. Caracterização morfológica

Na figura 3-21, apresentamos imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento dos filmes de IZO produzidos com diferentes pressões de deposição, uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

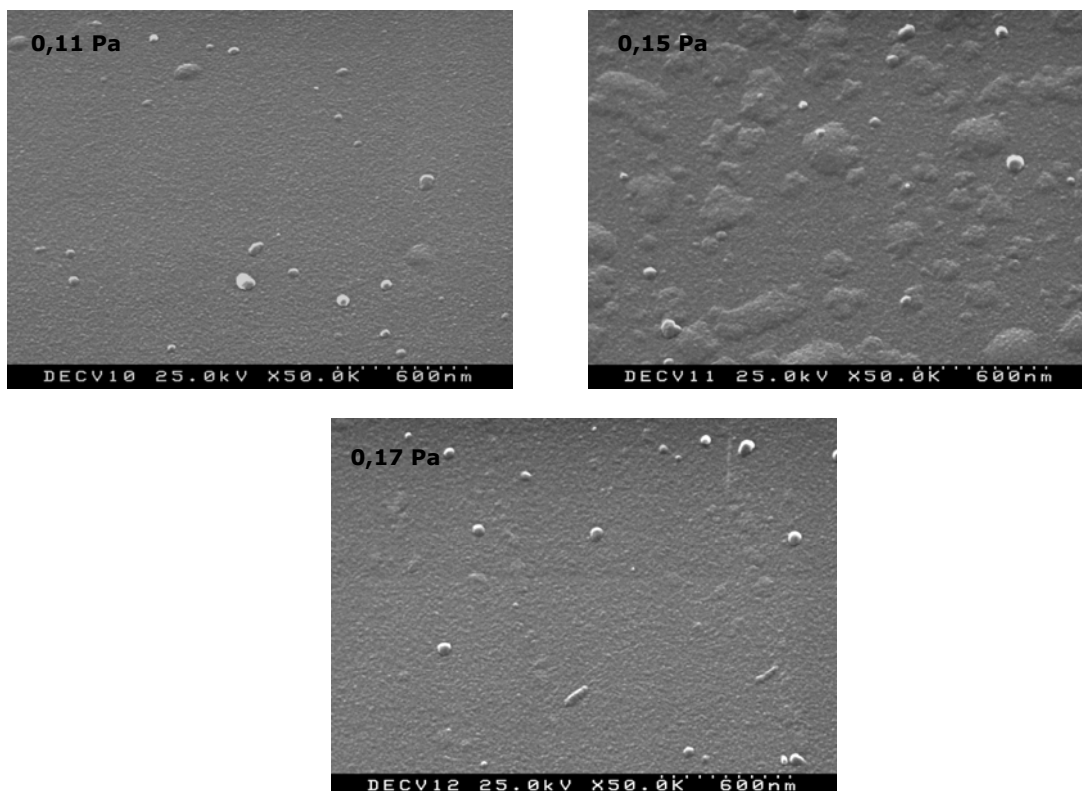


Figura 3-21 Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento de filmes finos de IZO, depositados à temperatura ambiente, a diferentes pressões de deposição, com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. A ampliação é de $50\,000\times$.

Tal como nas séries anteriores, também estes filmes apresentam uma superfície muito lisa e uma estrutura muito compacta, com um tamanho de grão de muito pequena dimensão.

As imagens, obtidas por microscopia de força atômica, são mostradas na figura 3-22. São apresentadas imagens topográficas das superfícies e as tridimensionais, com uma área de varrimento de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

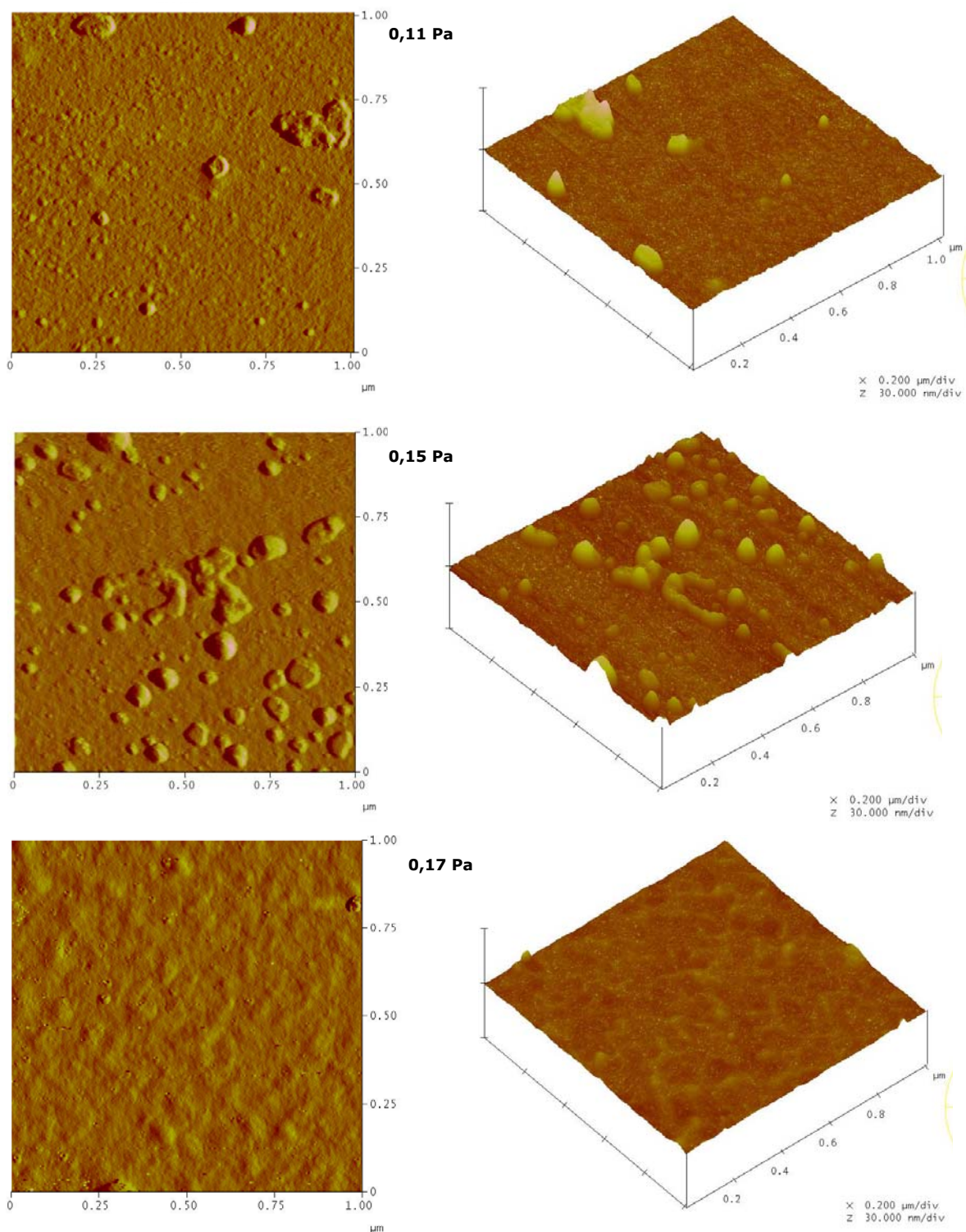


Figura 3-22 Imagens obtidas por microscopia de força atômica de filmes finos de IZO, produzidos com diferentes pressões de deposição, uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigênio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

É possível observarmos que estes filmes possuem um tamanho de grão pequeno e uma rugosidade superficial também muito pequena. Pela análise destas imagens, obtivemos uma rugosidade superficial que varia entre 0,83 e 1,57 nm, sendo o valor mais elevado o da deposição realizada a uma pressão de 0,15 Pa.

Na tabela 3-3, estão descritos os parâmetros de deposição variados e os resultados obtidos na caracterização eléctrica dos filmes finos de IZO, produzidos com uma densidade de potência de 9,1 W/cm² e uma pressão parcial de oxigénio de 1,1x10⁻³ Pa, com diferentes pressões de deposição. As amostras foram ordenadas por ordem crescente da pressão de deposição.

Tabela 3-3 Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas dos filmes de IZO, depositados à temperatura ambiente, com diferentes pressões de deposição, uma densidade de potência de 9,1 W/cm² e uma pressão parcial de oxigénio de 1,1x10⁻³ Pa.

Amostra	P _d [Pa]	d [nm]	R _c [Å/min]	ρ [Ω.cm]	μ _{EH} [cm ² /V.s]	n ₀ [cm ⁻³]	D [nm]	r _s [nm]
IZO:5	1,1x10 ⁻¹	315	210	6,40x10 ⁻⁴	32,0	3,05x10 ²⁰	2,38	1,10
IZO:20	1,5x10 ⁻¹	330	220	5,43x10 ⁻⁴	21,6	5,85x10 ²⁰	2,36	1,57
IZO:23	1,7x10 ⁻¹	330	220	5,99x10 ⁻⁴	27,0	4,54x10 ²⁰	2,68	0,83

3.1.3.6. Resumo

Com o aumento da pressão de deposição, verificámos que a razão de crescimento aumenta com a pressão de deposição, causada pelo aumento do número de espécies ionizadas no interior da câmara. Como trabalhámos com pressões muito baixas, não notámos o efeito do aumento do livre percurso médio das partículas.

A resistividade eléctrica dos filmes diminui com o aumento da pressão de deposição, assim como a mobilidade de Hall. A concentração de portadores aumenta, com o aumento da pressão de deposição. O valor mais baixo de resistividade eléctrica obtido foi de 5,43x10⁻⁴ Ω.cm, para uma pressão de deposição de 0,15 Pa.

Todos os filmes caracterizados por difracção de raios-X apresentam uma estrutura nanocristalina, com um pico predominante, situado a 2θ=30,5°, correspondente ao plano (222).

A rugosidade superficial varia entre 0,83 e 1,57 nm, sendo a mais rugosa a que apresenta a resistividade eléctrica mais baixa e o maior valor de portadores de carga, obtidos com o filme depositado com uma pressão de 0,15 Pa. O tamanho do grão varia ligeiramente entre 2,36 nm e 2,68 nm, aumentando ligeiramente com o aumento da pressão de deposição.

A transmitância de todos os filmes, na região do visível, é de aproximadamente 80%, diminuindo consideravelmente na região dos comprimentos de onda do infravermelho. A transmitância, em qualquer parte do espectro, não varia significativamente, com o aumento da pressão de deposição.

Com os três estudos realizados, a variação da pressão parcial de oxigénio, a densidade de potência rf e a pressão de deposição, o valor de resistividade eléctrica mais baixo que obtivemos foi de $5,26 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, que corresponde ao valor de concentração de portadores mais elevado, de $8,95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e ao menor valor de mobilidade de Hall, de $13,3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Estes valores correspondem à amostra depositada com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, uma densidade de potência rf de $9,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e uma pressão de $0,11 \text{ Pa}$.

O valor da mobilidade de Hall mais elevado obtido foi de $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, que corresponde à amostra depositada com uma pressão parcial de oxigénio de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ e uma densidade de potência rf de $5,1 \text{ W}/\text{cm}^2$. As deposições, nestas condições, foram as mais usadas na formação dos eléctrodos fonte e dreno dos TFT transparentes de IZO.

3.1.4. Comparação dos resultados obtidos com o estado da arte actual

O óxido de índio, dopado com óxido de zinco, é um material muito estudado, devido às suas propriedades eléctricas, juntamente com a elevada transmitância apresentada, fazendo do IZO um material adequado para ser utilizado em electrónica transparente.

Várias são as técnicas utilizadas, por diferentes autores, na produção destes filmes. Na tabela 3-4, apresentamos a comparação entre algumas propriedades do IZO, obtidas com diferentes técnicas de produção, por diferentes autores.

Tabela 3-4 Comparação das propriedades eléctricas, ópticas e morfológicas dos filmes de IZO, produzidos com diferentes técnicas.

	dc Sputtering Y. Song <i>at al</i> [5]	PLD * M. Mikawa <i>at al</i> [6]	Sol-gel S. Lee <i>at al</i> [7]	rf Sputtering E. Fortunato <i>at al</i> [4]
Resistividade eléctrica [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$3,8 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-4}$
Concentração de portadores [cm^{-3}]	$1,1 \times 10^{21}$	$1,0 \times 10^{21}$	$3,0 \times 10^{20}$	$1,9 \times 10^{20}$
Mobilidade [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	11	10-15	11	60
Transmitância (no visível) [%]	80-90 %	60-70 %	80-85 %	80 %
Estrutura	Microcristalina	Amorfa	Policristalina	Nanocristalina/ Polimorfa
Temperatura	Não	Sim (380 °C)	Recozimento (650 °C)	Não

* PLD – Pulsed Laser Deposition

Comparando com os resultados dos diferentes autores, podemos verificar que o método que utilizámos, na produção dos filmes de IZO, nos permite obter filmes com propriedades eléctricas e ópticas tão boas ou melhores que as dos filmes produzidos por outros autores.

A resistividade eléctrica dos nossos filmes de IZO, é bastante baixa, com uma concentração de portadores de carga inferior às apresentadas pelos outros autores. A mobilidade obtida é bastante elevada, podendo apresentar vantagens quando utilizamos este filmes em determinados dispositivos, como é o caso dos TFTs. Outra grande vantagem dos filmes que produzimos, é a sua temperatura de processamento. O crescimento de filmes à temperatura ambiente, torna possível a utilização de substratos poliméricos, só possível também com a técnica de pulverização catódica dc.

3.2. ÓXIDO DE ZINCO INTRÍNSECO - ZnO

Como já referimos anteriormente, os alvos utilizados neste estudo são alvos cerâmicos de óxido de zinco intrínseco, produzidos pela Super Conductor Materials, Inc., com uma pureza de 99,99%. Têm 5 cm de diâmetro e 3 mm de espessura.

Os filmes foram depositados sobre vidro normal de janela, excepto no estudo da influência da espessura, onde utilizámos vidro corning 1737 (vidro isento de iões alcalinos). Todos os filmes foram produzidos à temperatura ambiente, com a distância entre o alvo e o substrato constante a 10 cm. O fluxo de argon foi mantido constante em 20 sccm.

Foram estudadas as propriedades eléctricas, ópticas e estruturais dos filmes de ZnO intrínseco, tendo-se variado alguns parâmetros de deposição: a densidade de potência rf, P_{rf} , a pressão parcial de oxigénio, PPO_2 , e o tempo de deposição, t , fazendo assim variar a espessura dos filmes.

3.2.1. Influência da densidade de potência

No estudo da influência da densidade de potência nas propriedades eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas do óxido de zinco, foram realizadas duas séries de deposições: a primeira série, sem a utilização de oxigénio durante o crescimento dos filmes finos, a segunda com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

A densidade de potência, utilizada para a deposição dos filmes finos, foi variada entre $2,5 \text{ W/cm}^2$ (que corresponde a uma potência rf de 50 W) e $9,1 \text{ W/cm}^2$ (que corresponde a uma potência rf de 175 W). Os tempos de deposição foram determinados de modo a que todos os filmes apresentassem aproximadamente a mesma espessura, variando entre 20 e 50 minutos. Obtivemos uma espessura aproximada de 300 nm, nas deposições realizadas sem oxigénio, e de 250 nm, nas deposições realizadas com uma PPO_2 de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

A escolha desta pressão parcial de oxigénio foi arbitrária.

Neste estudo, foram determinadas as razões de crescimento, R_c , e a resistividade eléctrica, ρ . Foram medidas as transmitâncias, T , e a energia do hiato óptico, E_{op} , e determinadas as propriedades estruturais e morfológicas, com a determinação do tamanho de grão, D , e da rugosidade superficial.

Não foi possível o cálculo da concentração de portadores de carga nem da mobilidade de Hall, pois os filmes produzidos são muito resistivos, não sendo possível a determinação da sua resistividade eléctrica, através das medidas por efeito de Hall.

3.2.1.1. Razão de crescimento

Na figura 3-23, podemos ver a variação da razão de crescimento, em função da densidade de potência dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos (a) sem a utilização de oxigénio durante a deposição e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

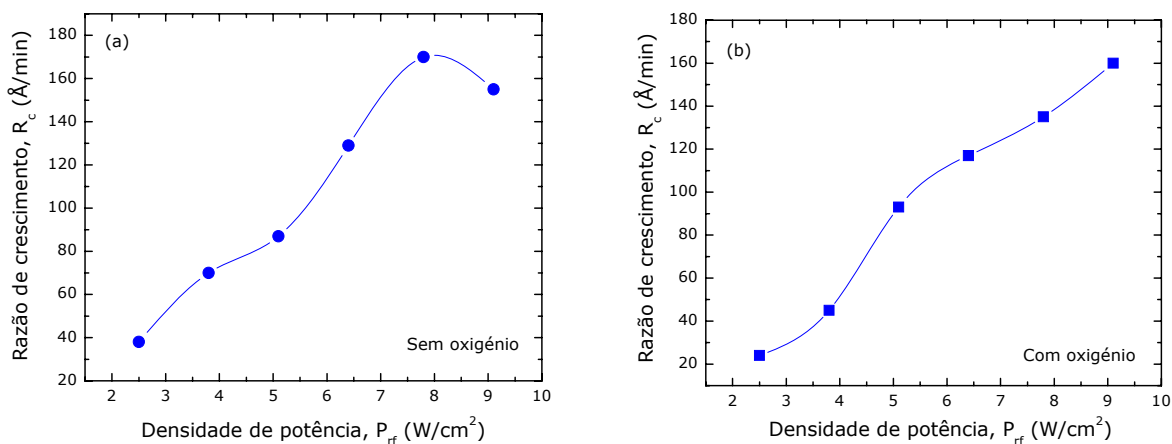


Figura 3-23 Razão de crescimento, em função da densidade de potência dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

Verificamos que, em ambos os casos, a razão de crescimento aumenta com o aumento da densidade de potência embora, nos filmes de ZnO intrínseco depositados sem oxigénio, haja uma ligeira diminuição na razão de crescimento para densidades de potência superiores a $7,8 W/cm^2$, que pode ser causada pelo aumento da energia dos átomos/agregados, que atingem o substrato, podendo danificar a superfície do filme, provocando alguma erosão.

Obtivemos um máximo de $170 \text{ \AA}/\text{min}$, para os filmes produzidos sem oxigénio e, $160 \text{ \AA}/\text{min}$, para os filmes depositados com uma PPO_2 de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

Comparando a razão de crescimento em ambos os casos, verificamos que nos filmes depositados com oxigénio, é ligeiramente inferior à dos filmes depositados sem oxigénio.

A razão de crescimento de um filme depende não só da densidade de potência aplicada mas também da pressão parcial de oxigénio. Durante um processo de pulverização catódica, podem ser

pulverizados do alvo moléculas de ZnO e iões de Zn. Como a energia de ligação do ZnO é superior à do Zn, se a deposição ocorrer na presença de oxigénio (que é um gás reactivo, reagindo com o Zn), vai ocorrer uma diminuição na razão de crescimento [8].

3.2.1.2. Caracterização eléctrica

A condução eléctrica do óxido de zinco intrínseco, com condução do tipo n, é devida a desvios da sua estequiometria. A concentração de portadores de carga livres, resulta de níveis doadores situados aproximadamente a 0,01-0,05 eV abaixo da banda de condução [9], associados à existência de lacunas de oxigénio e de átomos de zinco intersticiais [8].

Na figura 3-24, apresentamos a dependência da resistividade eléctrica com a densidade de potência dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

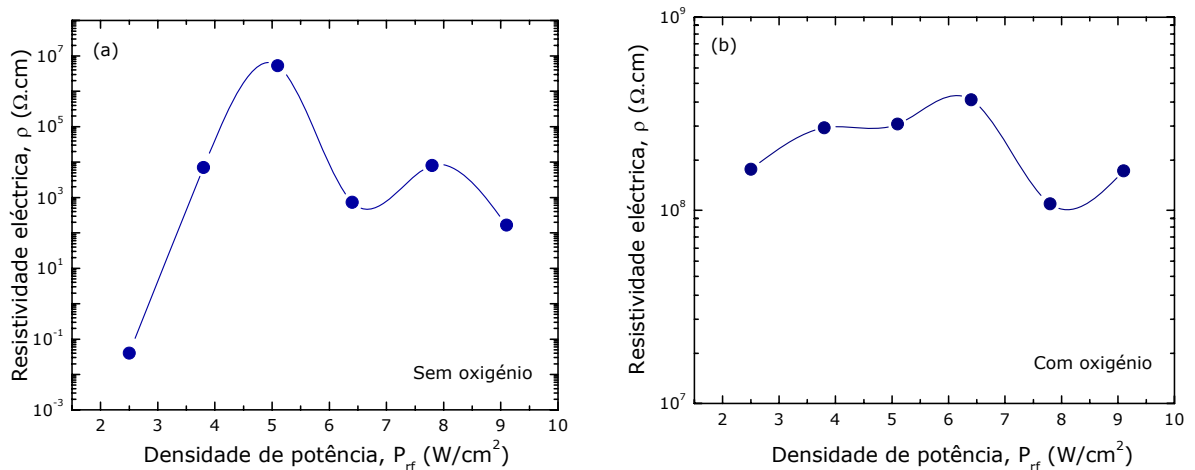


Figura 3-24 Resistividade eléctrica, em função da densidade de potência dos filmes de óxido de zinco intrínseco depositados (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

No estudo da variação da densidade de potência, sem a utilização de oxigénio, verificámos que a resistividade dos filmes aumenta consideravelmente até um máximo de aproximadamente 10^7 Ω.cm, para a densidade de potência de $5,1$ W/cm², diminuindo para densidades de potência superiores.

Este fenómeno sugere que, os átomos pulverizados com energias superiores, migram para determinados pontos da rede, dando origem a filmes com maior número de defeitos. É conhecido que os filmes finos possuem uma resistividade mais elevada, quando a sua estrutura se aproxima da estequiometria [10].

No estudo da variação da densidade de potência, com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, verificámos que a resistividade se mantém mais ou menos constante, com valores na ordem de 10^8 Ω.cm.

Se compararmos estes dois estudos, verificamos que obtemos uma resistividade eléctrica muito mais elevada, nos filmes depositados na presença de oxigénio. Estes filmes possuem menos átomos intersticiais de Zn e menor número de lacunas de oxigénio. Com menos defeitos na rede cristalina (sendo por isso um filme mais estequiométrico), vão apresentar uma resistividade mais elevada.

3.2.1.3. Caracterização óptica

Na figura 3-25, podemos observar a transmitância, na gama dos comprimentos de onda da região do visível e do infravermelho próximo, dos filmes finos de ZnO intrínseco produzidos (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, para diferentes densidades de potência.

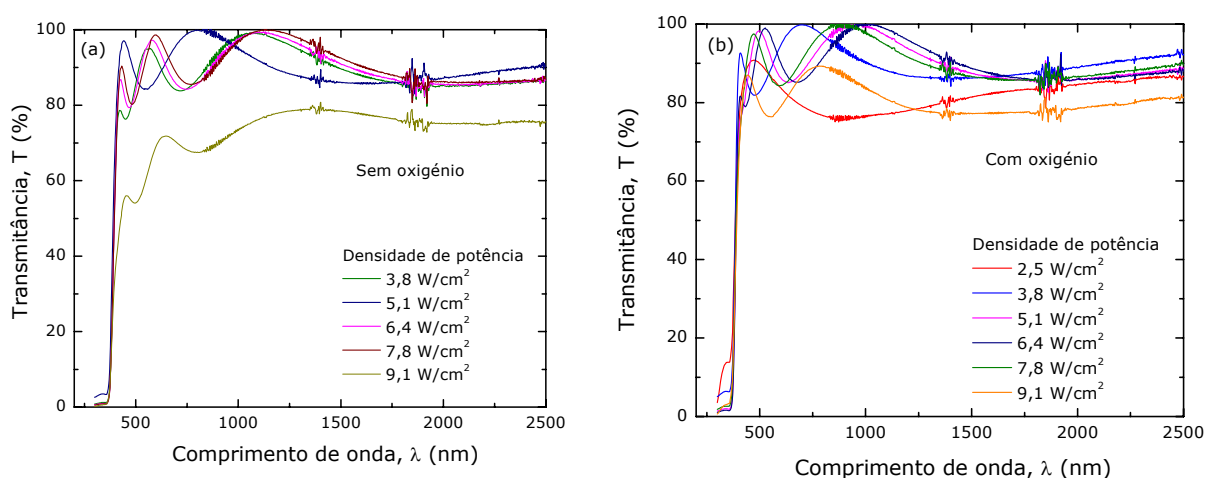


Figura 3-25 Transmitância dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com diferentes densidades de potência.

A transmitância é de aproximadamente 90%, quer na região do visível quer na região do infravermelho, para todos os filmes finos de ZnO produzidos com variação da densidade de potência, não existindo variação significativa com o aumento da densidade de potência.

No entanto, em ambos os casos, os filmes produzidos com uma densidade de potência de $9,1 \text{ W/cm}^2$, apresentam uma transmitância inferior à apresentada pelos restantes filmes. Este efeito pode ser devido ao aumento da densidade da estrutura, aumentando o índice de refração, que favorece a reflexão da radiação incidente [11].

As deposições realizadas com densidades de potência elevadas, favorecem o crescimento de filmes finos, com um carácter mais metálico, originando uma diminuição na transmitância do filme.

Na figura 3-26, são mostrados os cálculos da energia do hiato óptico dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos sem a utilização de oxigénio.

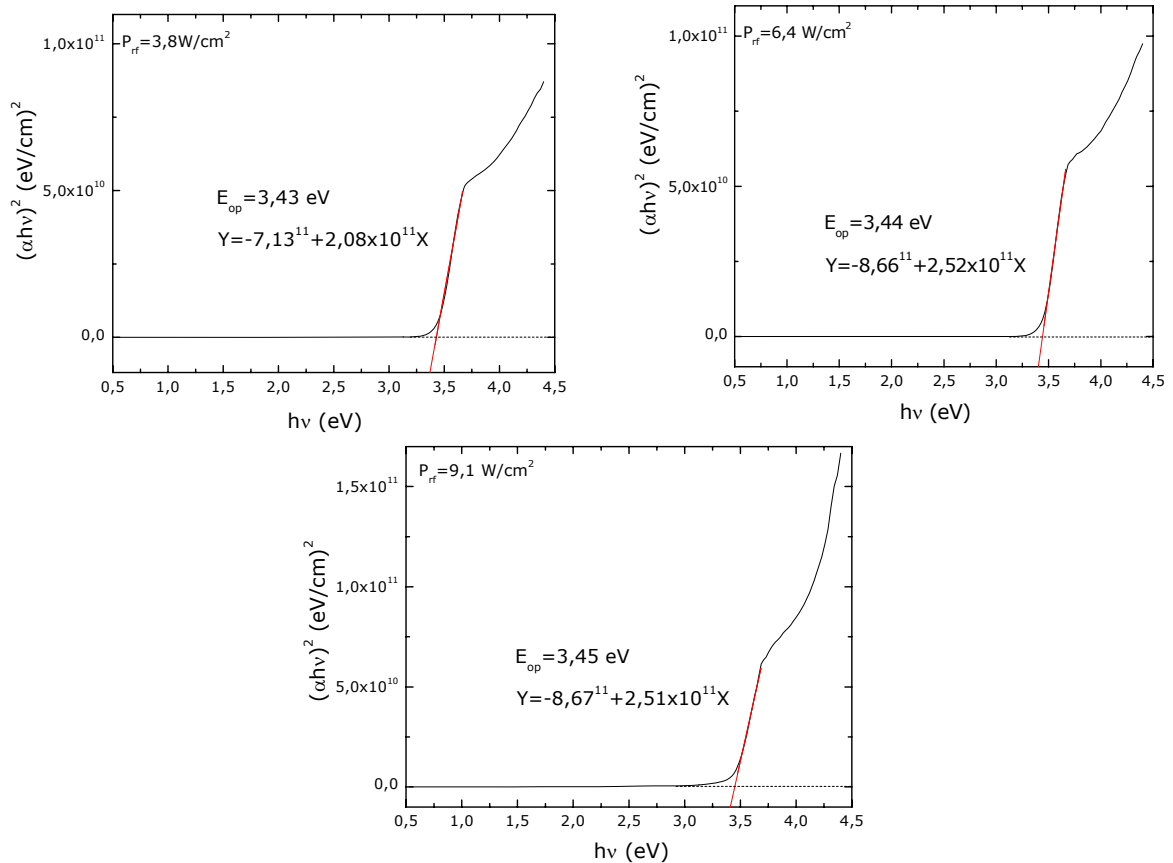


Figura 3-26 Cálculo da energia do hiato óptico, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com diferentes densidades de potência e sem a utilização de oxigênio.

Verificamos que a energia do hiato óptico do ZnO intrínseco, depositado sem oxigênio, é praticamente constante, variando entre 3,43 eV e 3,45 eV, com o aumento da densidade de potência.

O traçado das curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, mostra que existem dois tipos de transições electrónicas distintas.

Os electrões de um cristal semiconductor têm diferentes valores de energia. Cada átomo possui vários níveis de energia, os quais podem conter apenas dois electrões. Num cristal, estes níveis estão tão próximos que são considerados contínuos [12]. Existe uma região de energia proibida para os electrões, denominada de energia do hiato óptico, que é diferente para cada material. Os electrões que ocupam os níveis abaixo desta banda, estão na banda de valência, os que ocupam os níveis de energia acima, encontram-se na banda de condução.

Normalmente, os semicondutores, possuem uma muito pequena percentagem de electrões na banda de condução, encontrando-se todos na banda de valência, preenchendo-a na totalidade ou quase. A única forma dos electrões passarem da banda de condução para a banda de valência, é adquirirem energia suficiente, de modo a vencerem a energia do hiato óptico.

O electrão ao passar para a banda de valência, deixa na banda de condução um buraco. O par electrão – buraco, é denominado de "excitação". A separação física entre o electrão na banda de

condução e o buraco na banda de valência tem um valor médio, que normalmente é designado por "raio médio dos excitações de Bohr", que é diferente para cada material.

Em geral, as dimensões de um cristal de um semiconductor são muito superiores ao raio médio dos excitações de Bohr. No entanto se o tamanho do cristal se aproximar deste valor, os níveis de energia dos electrões não podem continuar a ser tratados como contínuos – têm de ser tratados como discretos, significando que existe uma pequena e finita separação entre os níveis de energia. Esta situação de níveis discretos de energia, é denominada de "confinamento quântico", e tem grande influência no valor do hiato óptico.

Assim, os cristais dos semicondutores com tamanhos de grão mais pequenos (nanocristais com grãos de aproximadamente 2 a 10 nm) apresentam um aumento do hiato óptico.

Observando os gráficos utilizados no cálculo da energia do hiato óptico, podemos dizer que o óxido de zinco intrínseco apresenta duas energias de transição directa. Uma que é característica do ZnO policristalino e outra devida à existência de nanocristais no filme fino produzido [12]. Contudo este estudo encontra-se ainda em fase de desenvolvimento, não estando ainda bem definidas quais as causas exactas para tal observação.

Na figura 3-27, estão calculadas as energias do hiato óptico dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com diferentes densidades de potência e com a utilização de oxigénio.

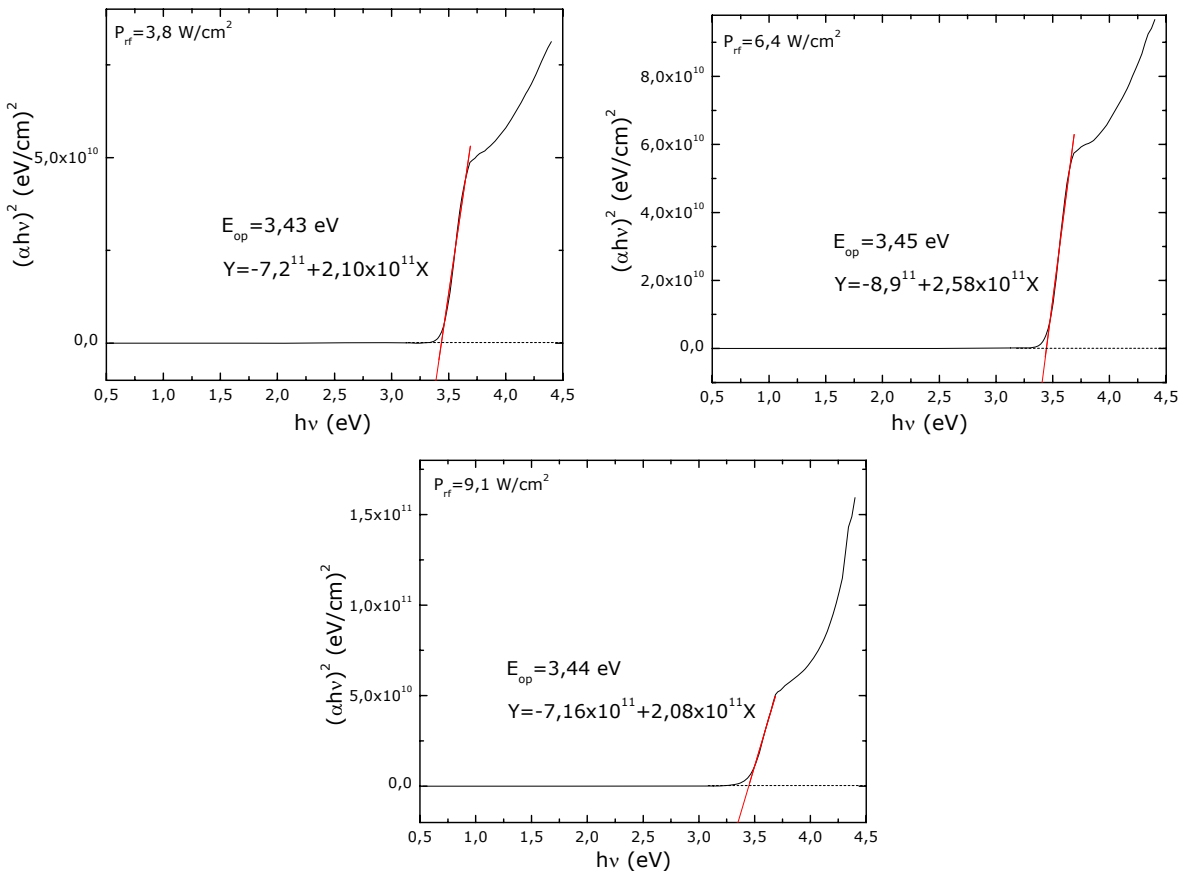


Figura 3-27 Cálculo da energia do hiato óptico dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com diferentes densidades de potência e com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Observamos que, também neste caso, os gráficos apresentam o mesmo comportamento que os dos filmes apresentados anteriormente. A energia do hiato óptico do óxido de zinco intrínseco é praticamente constante, variando entre 3,43 eV e 3,45 eV.

3.2.1.4. Caracterização estrutural

Na figura 3-28, estão representados os difractogramas de raios-X dos filmes finos de óxido de zinco intrínseco, produzidos (a) sem a utilização de oxigénio durante a deposição e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa. Os filmes foram produzidos com diferentes densidades de potência.

Podemos observar que os filmes produzidos, sem a utilização de oxigénio, apresentam uma estrutura amorfa, para potências superiores a $6,4 \text{ W/cm}^2$. Nos filmes produzidos com oxigénio, observamos também uma diminuição da cristalinidade, com o aumento da densidade de potência. Verificamos ainda que, os filmes produzidos com uma densidade de potência superior a $5,1 \text{ W/cm}^2$, possuem uma estrutura amorfa.

Todos os filmes produzidos a baixas densidades de potência, apresentam um pico situado aproximadamente a $2\theta=34^\circ$, correspondente à orientação cristalográfica (002) (anexo II), revelando que os filmes são nano/policristalinos, com uma estrutura hexagonal e com uma orientação preferencial perpendicular ao substrato.

Estes resultados estão de acordo com as propriedades eléctricas obtidas. Os filmes depositados na presença de oxigénio, com baixas densidades de potência, são os que apresentam uma estrutura mais cristalina e que, por sua vez, apresentam maior resistividade. Os filmes produzidos sem oxigénio, apresentam uma diminuição na cristalinidade, com o aumento da densidade de potência, apresentando também uma diminuição na resistividade eléctrica.

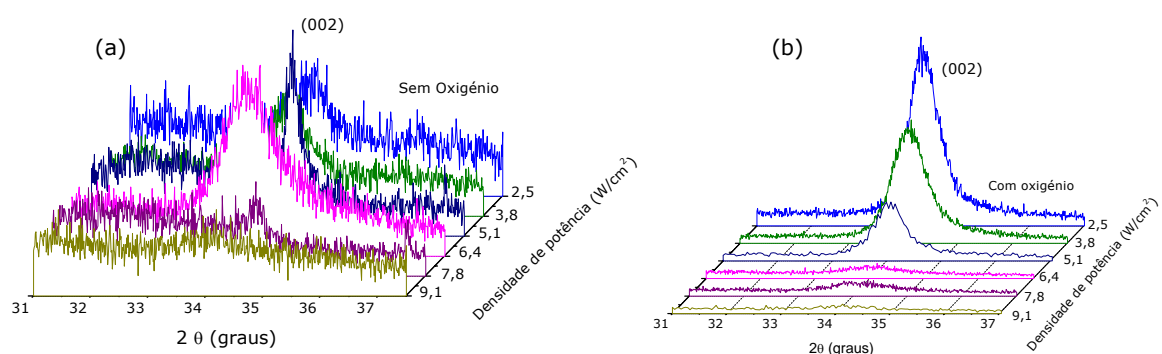


Figura 3-28 Difractogramas de raios-X dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com diferentes densidades de potência.

Recorrendo à fórmula de Scherrer (equação 2-18), determinámos o tamanho de grão dos filmes produzidos. Para os filmes depositados sem oxigénio, obtivemos um tamanho de grão que varia entre 2,25 nm e 14,0 nm, diminuindo com o aumento da densidade de potência. Para os filmes depositados com densidades de potências superiores a 6,4 W/cm² não conseguimos determinar o tamanho de grão com grande exactidão, pois os difractoógramas não apresentam um pico bem definido.

Os filmes produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa, apresentam um tamanho de grão que varia entre 6,2 nm e 13,1 nm (valores, em média, menores que os dos filmes anteriores), diminuindo também com o aumento da densidade de potência, com excepção do filme produzido com uma densidade de potência de 5,1 W/cm², para o qual ocorre um ligeiro aumento no tamanho do grão.

Com estes cálculos, confirmámos que os filmes de óxido de zinco possuem nanocristais.

3.2.1.5. Caracterização morfológica

Na figura 3-29 são apresentadas imagens que obtivemos, por microscopia electrónica de varrimento, dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com diferentes densidades de potência e depositados sem oxigénio. As duas primeiras imagens, têm uma ampliação de 50 000x e a última de 60 000x.

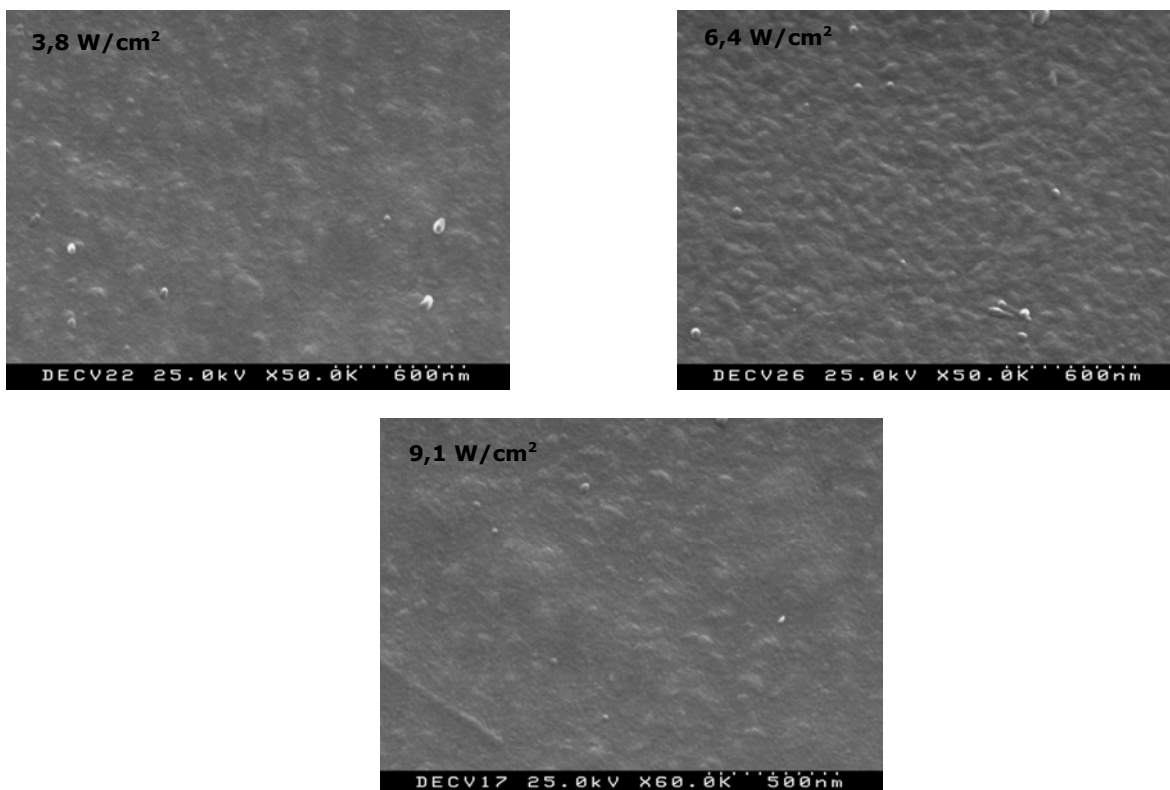


Figura 3-29 Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de filmes finos de ZnO intrínseco, depositados sem oxigénio, com diferentes densidades de potência.

Com estas imagens, verificamos que a rugosidade superficial dos filmes produzidos é pequena e aumenta com a densidade de potência. Estes filmes possuem um grão muito pequeno.

A figura 3-30, é de uma imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento, da secção transversal, de um filme de óxido de zinco, produzido sem oxigénio.

É possível notarmos o crescimento colunar do óxido de zinco, paralelamente ao substrato, apresentando uma estrutura bastante compacta.

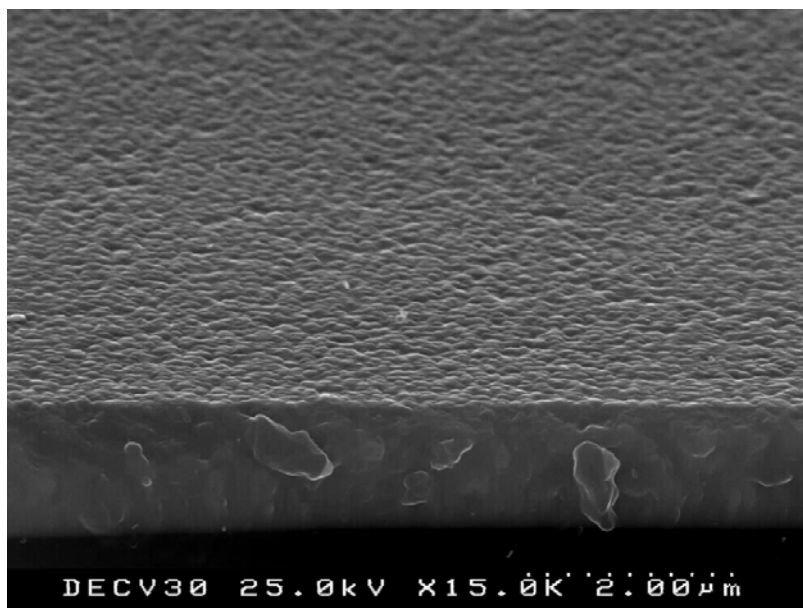


Figura 3-30 Imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento da secção transversal, de um filme de óxido de zinco intrínseco, produzido sem a utilização de oxigénio. A ampliação é de 15 000x.

Na figura 3-31, observam-se exemplos de imagens que obtivemos por microscopia de força atómica, dos filmes finos de ZnO, produzidos com diferentes densidades de potência e sem a utilização de oxigénio. As imagens são topográficas e tridimensionais, com uma área de varrimento de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Através destas imagens, conseguimos observar que o tamanho de grão aumenta com o aumento da densidade de potência. Também a rugosidade dos filmes aumenta, com o aumento da densidade de potência, variando entre 2,53 nm e 4,17 nm.

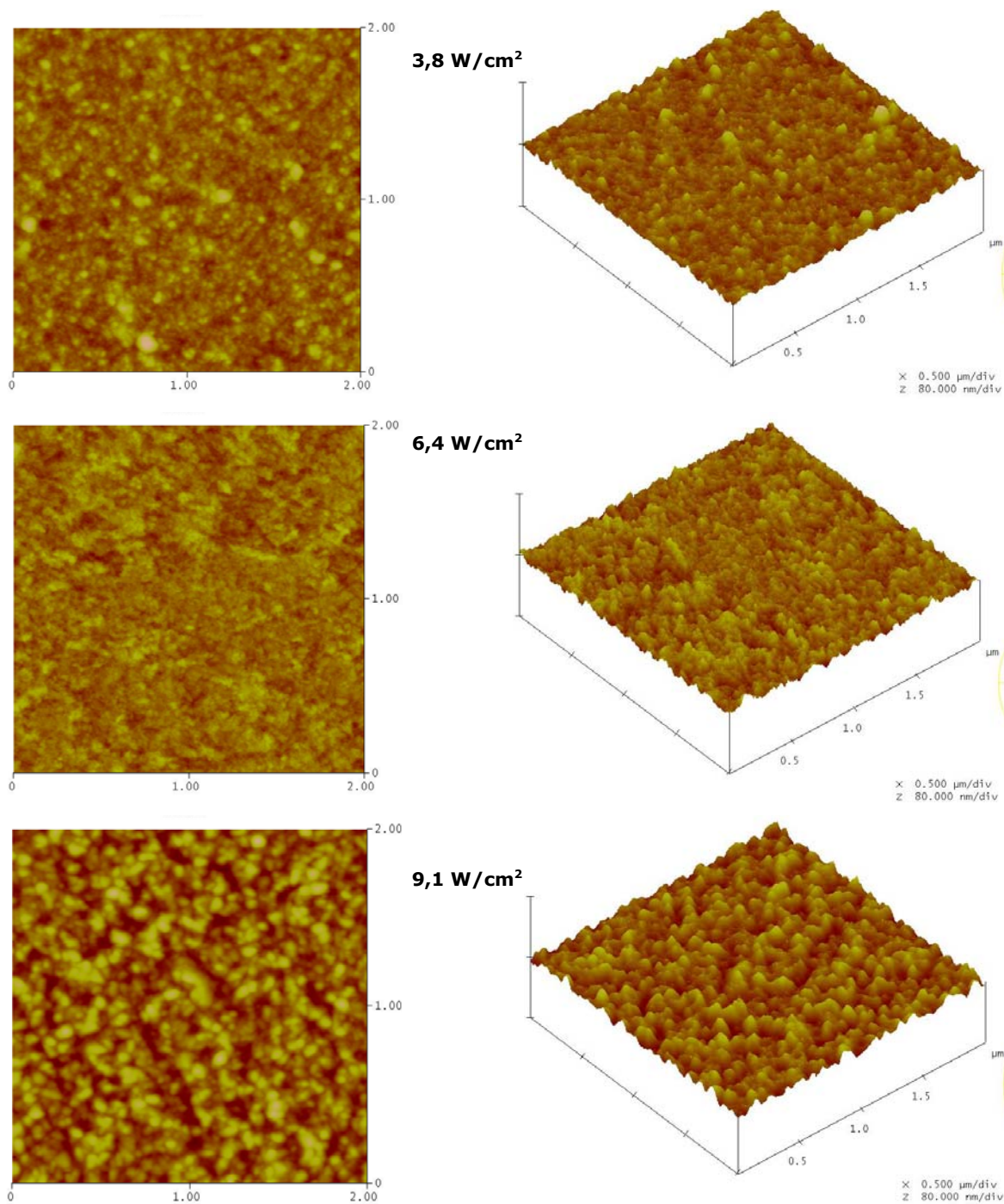


Figura 3-31 Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos sem oxigênio e com diferentes densidade de potência.

Na figura 3-32, mostram-se imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de filmes finos de ZnO intrínseco, mas depositados com diferentes densidades de potência e uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

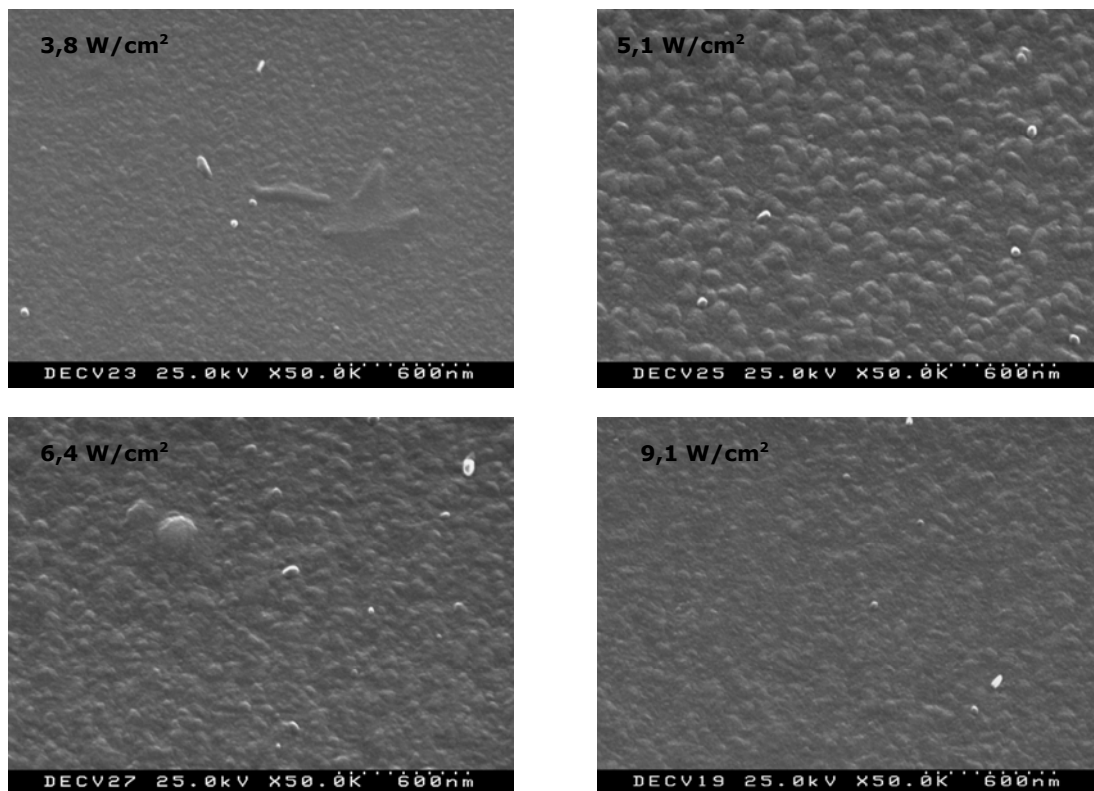


Figura 3-32 Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de filmes finos de ZnO intrínseco, depositados com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com diferentes densidades de potência. A ampliação é de 50 000x.

A rugosidade destes filmes, aumenta com a densidade de potência, voltando depois a diminuir. O filme produzido com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$, possui um tamanho de grão maior que os restantes filmes, confirmando os resultados obtidos pelos difractógramas de raios-X.

Obtivémos as imagens da figura 3-33, por microscopia de força atómica, de filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa e com diferentes densidades de potência.

São apresentadas imagens da topografia superficial e a três dimensões, com uma área de varrimento de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Nestas imagens, conseguimos observar que a rugosidade superficial aumenta até à densidade de $6,4 \text{ W/cm}^2$, voltando depois a diminuir. Os valores de rugosidade obtidos, foram de 2,37 nm, 7,79 nm e 3,38 nm, para as densidades de potência de $3,8 \text{ W/cm}^2$, $6,4 \text{ W/cm}^2$ e $9,1 \text{ W/cm}^2$, respectivamente.

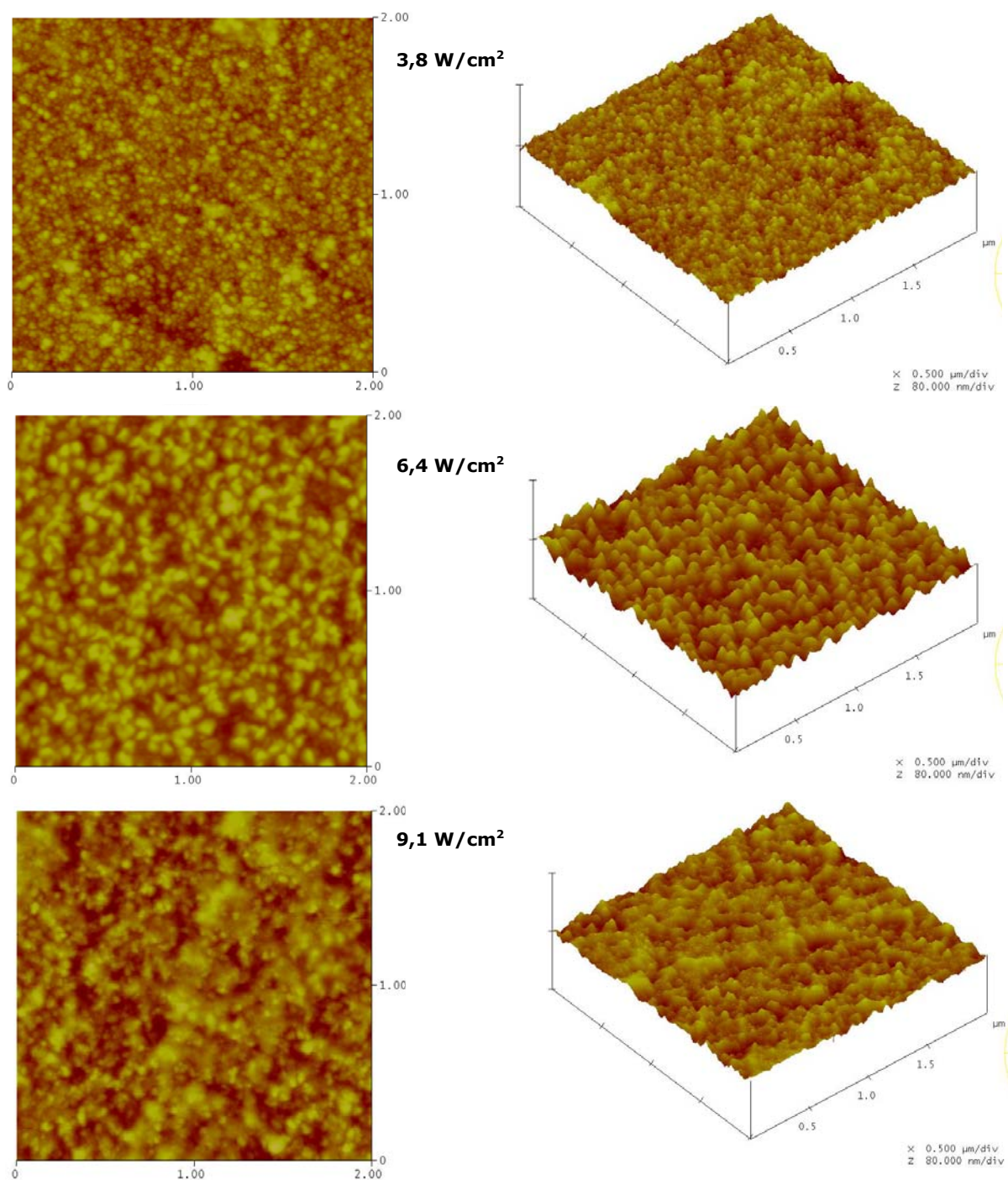


Figura 3-33 Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma pressão parcial de oxigênio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, com variação da densidade de potência.

Nas tabelas 3-5 e 3-6, são apresentados os valores do parâmetro de deposição variado e algumas propriedades elétricas e morfológicas dos filmes de óxido de zinco, depositados à temperatura ambiente, para diferentes densidades de potência, sem oxigênio e com uma pressão parcial de oxigênio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, respectivamente. As amostras foram ordenadas por ordem crescente de densidade de potência.

Tabela 3-5 Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas e morfológicas dos filmes de ZnO intrínseco, depositados sem oxigénio, com diferentes densidades de potência.

Amostra	Densidade de potência [W/cm ²]	Tempo de deposição [min]	Espessura [nm]	Razão de crescimento [Å/min]	Resistividade [Ω.cm]	Tamanho de grão [n]	Rugosidade superficial [nm]
ZnO:4	2,5	50	190	38	4,0x10 ⁻²	14,0	-
ZnO:6	3,8	44	310	70	7,0x10 ³	11,1	2,53
ZnO:8	5,1	30	260	87	5,3x10 ⁶	10,4	-
ZnO:10	6,4	24	310	129	7,38x10 ²	8,1	2,70
ZnO:13	7,8	20	340	170	8,05x10 ²	7,5	-
ZnO:1	9,1	20	310	155	1,65x10 ²	2,3	4,17

Tabela 3-6 Parâmetros de deposição e propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa, com diferentes densidades de potência.

Amostra	Densidade de potência [W/cm ²]	Tempo de deposição [min]	Espessura [nm]	Razão de crescimento [Å/min]	Resistividade [Ω.cm]	Tamanho de grão [Å]	Rugosidade superficial [nm]
ZnO:5	2,5	50	120	24	1,63x10 ⁸	13,1	-
ZnO:7	3,8	44	200	45	2,67x10 ⁸	11,5	2,37
ZnO:9	5,1	30	280	93	2,8x10 ⁸	12,7	-
ZnO:11	6,4	24	280	117	3,73x10 ⁸	7,4	4,79
ZnO:12	7,8	20	270	135	1,08x10 ⁸	6,8	-
ZnO:3	9,1	15	240	160	1,6x10 ⁸	6,2	3,38

3.2.1.6. Resumo

Com o aumento da densidade de potência, verificámos que a razão de crescimento aumenta, quer para as deposições realizadas sem oxigénio, quer para as realizadas com oxigénio. No entanto, para este último caso, a razão de crescimento é ligeiramente inferior. Obtivemos um máximo de 170 Å/min, para as deposições sem oxigénio e de 160 Å/min, para as deposições com oxigénio.

Através dos difractogramas de raios-X, observámos que a cristalinidade dos filmes diminui com o aumento da densidade de potência, apresentando uma estrutura amorfa para densidades de potência superiores a 5,1 / 6,4 W/cm². Para baixas densidades de potência, os filmes apresentam uma estrutura policristalina, com um pico predominante, situado aproximadamente a $2\theta=34^\circ$, correspondente ao plano cristalográfico (002), com um crescimento preferencial perpendicular ao substrato.

Estes resultados são coerentes com os obtidos relativamente às propriedades eléctricas. Verificámos que a resistividade eléctrica diminui com o aumento da densidade de potência. Obtivemos um máximo de 3,73x10⁸ Ω.cm para os filmes produzidos com uma densidade de potência de 6,4 W/cm² e uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa.

A rugosidade superficial, dos filmes produzidos sem oxigénio, aumenta com a densidade de potência, variando entre 2,53 nm e 4,17 nm, enquanto o tamanho do grão diminui, variando entre 14,0 nm e 2,25 nm. Os filmes produzidos com oxigénio, apresentam uma rugosidade superficial que varia entre 2,37 nm e 4,79 nm, aumentando até à densidade de potência de 6,4 W/cm², voltando depois a diminuir. O tamanho de grão destes filmes também diminui com a densidade de potência, com excepção do filme produzido com 5,1 W/cm², que aumenta ligeiramente.

Todos os filmes produzidos, apresentam uma transmitância aproximada de 90%, na região do visível e do infravermelho, não variando significativamente com a variação da densidade de potência.

A energia do hiato óptico também não varia significativamente, apresentando um valor aproximado de 3,44 eV.

3.2.2. Influência da pressão parcial de oxigénio

Para este estudo, foi mantida constante a densidade de potência a 5,1 W/cm² e variou-se o fluxo de oxigénio, introduzido no interior do reactor durante a deposição, variando-se assim a pressão parcial de oxigénio, entre zero e 8,0x10⁻³ Pa. Todas as deposições foram realizadas à temperatura ambiente, com o alvo a uma distância de 10 cm do substrato, um fluxo de árgon constante de 20 sccm e um tempo de deposição de 30 minutos. A espessura dos filmes variou entre 200 nm e 270 nm. A escolha da densidade de potência de 5,1 W/cm² foi arbitrária.

Calculámos as razões de crescimento, R_c , e a resistividade eléctrica, ρ . Determinámos as propriedades estruturais e morfológicas, com o cálculo do tamanho de grão, D , e da rugosidade superficial. Foram ainda medidas as transmitâncias, T , e a energia do hiato óptico, E_{op} .

Também neste caso, não foi possível determinar a mobilidade de Hall nem a concentração de portadores de carga, por os filmes serem muito resistivos, não sendo possível as medidas por efeito de Hall.

3.2.2.1. Razão de crescimento

Na figura 3-34, apresentamos a variação da razão de crescimento, em função da pressão parcial de oxigénio, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de 5,1 W/cm².

Verificámos que a razão de crescimento dos filmes diminuiu com o aumento da pressão parcial de oxigénio. Este comportamento está também de acordo com o previsto pela equação 3-1. Com o aumento da pressão parcial de oxigénio, há uma diminuição do livre percurso médio das partículas, diminuindo assim o número de partículas que atinge o substrato. Este efeito pode também ser explicado, através da formação de uma barreira energética promovida pelo oxigénio, causando a oxidação da superfície do alvo, tornando-a menos condutora [4, 13].

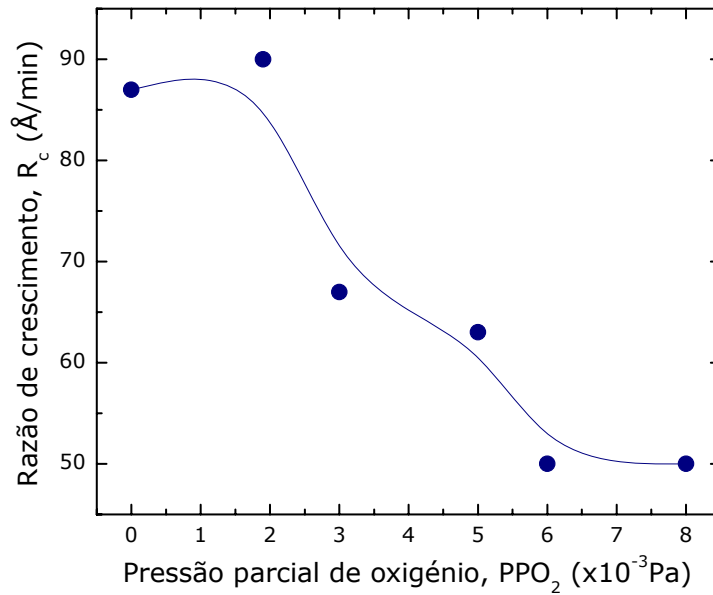


Figura 3-34 Razão de crescimento, dos filmes de ZnO intrínseco, em função da pressão parcial de oxigênio, produzidos com uma densidade de potência constante de 5,1 W/cm².

A razão de crescimento máxima obtida foi de 90 Å/min, para os filmes produzidos com uma pressão parcial de oxigênio de 1,9x10⁻³ Pa.

3.2.2.2. Caracterização eléctrica

Na figura 3-35, está representada graficamente a variação da resistividade eléctrica, em função da pressão parcial de oxigênio, dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de 5,1 W/cm².

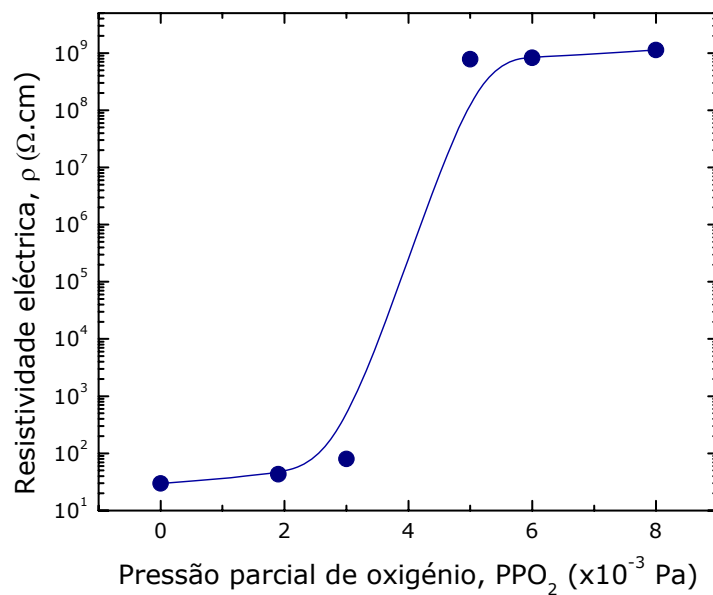


Figura 3-35 Resistividade eléctrica, em função da pressão parcial de oxigênio, dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos à temperatura ambiente com uma densidade de potência de 5,1 W/cm².

Podemos observar que a resistividade aumenta com a pressão parcial de oxigénio, estabilizando para valores superiores a $5,0 \times 10^{-3}$ Pa. O valor de resistividade eléctrica mais elevado que obtivemos foi de $1,13 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Para pressões mais elevadas de oxigénio, o excesso de oxigénio é quimicamente absorvido na superfície dos filmes, ocupando o lugar dos defeitos (os filmes são por isso mais estequiométricos), causando um aumento na resistividade eléctrica [14].

3.2.2.3. Caracterização óptica

A transmitância dos filmes de ZnO intrínseco, na região dos comprimentos de onda do visível e do infravermelho próximo, é mostrada na figura 3-36. Podemos observar que todos os filmes têm uma transmitância de aproximadamente 90%, quer na gama dos comprimentos de onda da região do visível, quer na gama dos comprimentos de onda da região do infravermelho próximo. Podemos ainda observar que, na região do infravermelho, a transmitância dos filmes aumenta ligeiramente com o aumento da pressão parcial de oxigénio.

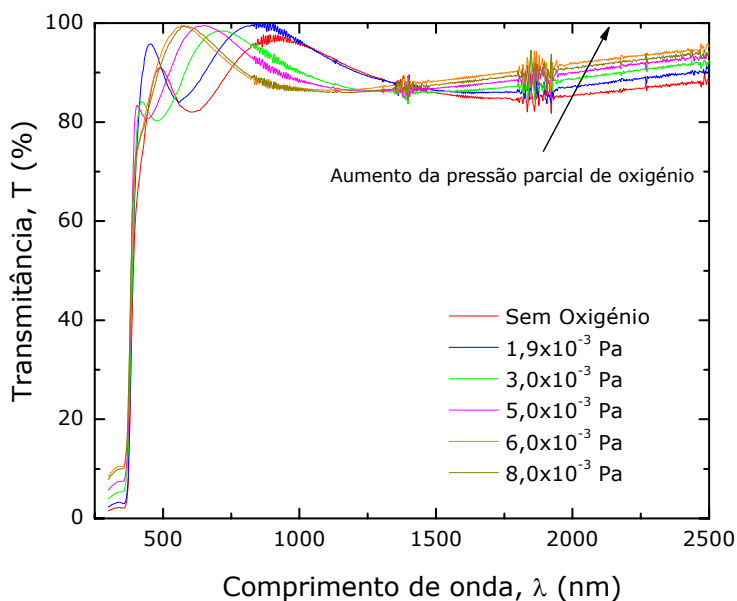


Figura 3-36 Transmitância dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.

O aumento da transmitância, na região do infravermelho, com o aumento da pressão parcial de oxigénio, está relacionado com a diminuição da quantidade de defeitos na rede cristalina (verificado com o aumento da resistividade eléctrica). Existindo um menor número de defeitos, menor será a percentagem de radiação absorvida, aumentando assim a transmitância.

Na figura 3-37, apresentamos o cálculo da energia do hiato óptico, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com diferentes pressões parciais de oxigénio.

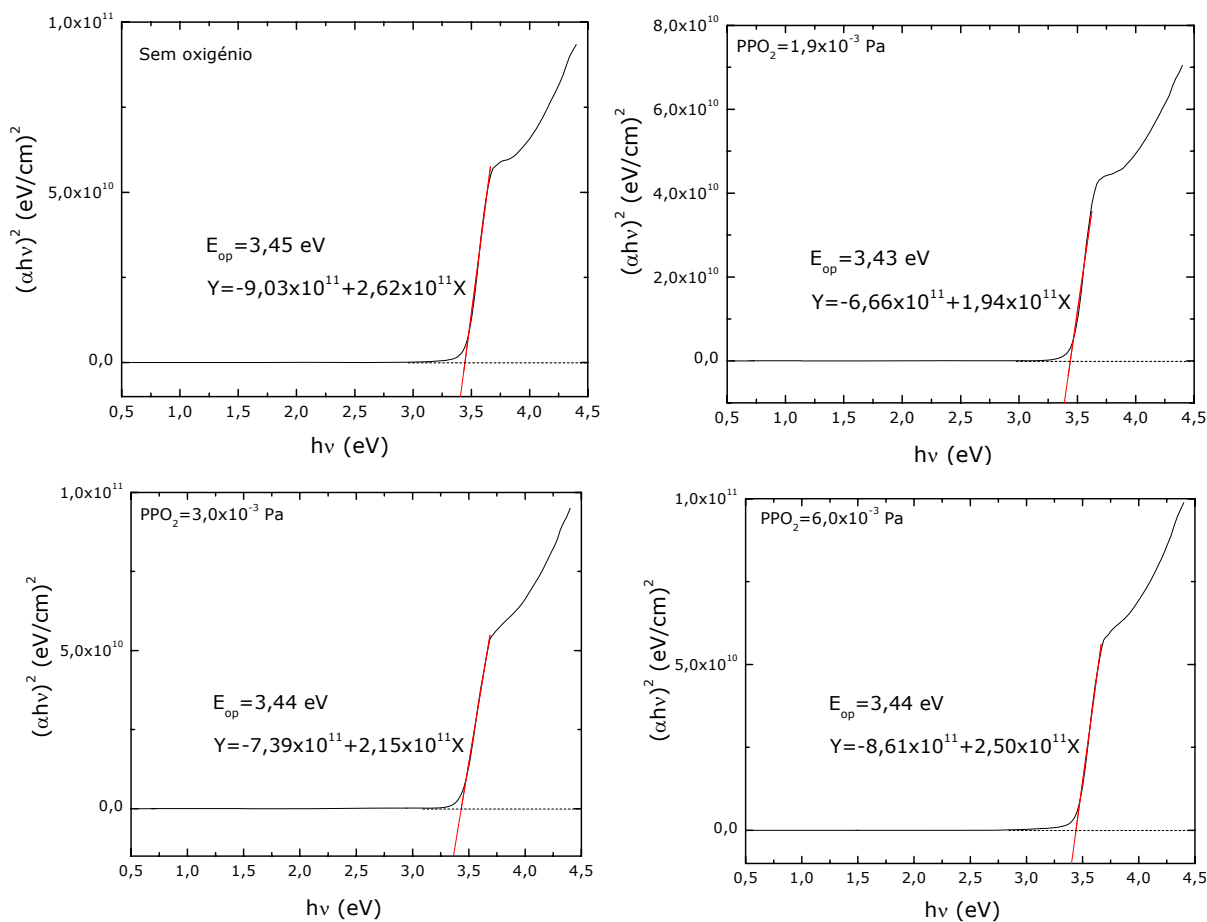


Figura 3-37 Cálculo da energia do hiato óptico de filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigênio e uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.

Podemos observar que a energia do hiato óptico não varia significativamente com a variação da pressão parcial de oxigênio, apresentando um valor médio de $3,44 \text{ eV}$. Também neste caso se observam dois valores distintos de transição electrónica, como o verificado anteriormente.

3.2.2.4. Caracterização estrutural

Na figura 3-38, apresentamos os difractogramas de raios-X, de filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$, e com diferentes pressões parciais de oxigênio.

Através dos difractogramas obtidos, podemos observar que todos os filmes são poli/nanocristalinos, ocorrendo um aumento da cristalinidade com o aumento da pressão parcial de oxigênio. Todos apresentam um pico situado aproximadamente a $2\theta = 33,8^\circ$, que corresponde à orientação cristalográfica (002) (anexo II). Têm uma estrutura hexagonal e com uma orientação preferencial perpendicular ao substrato.

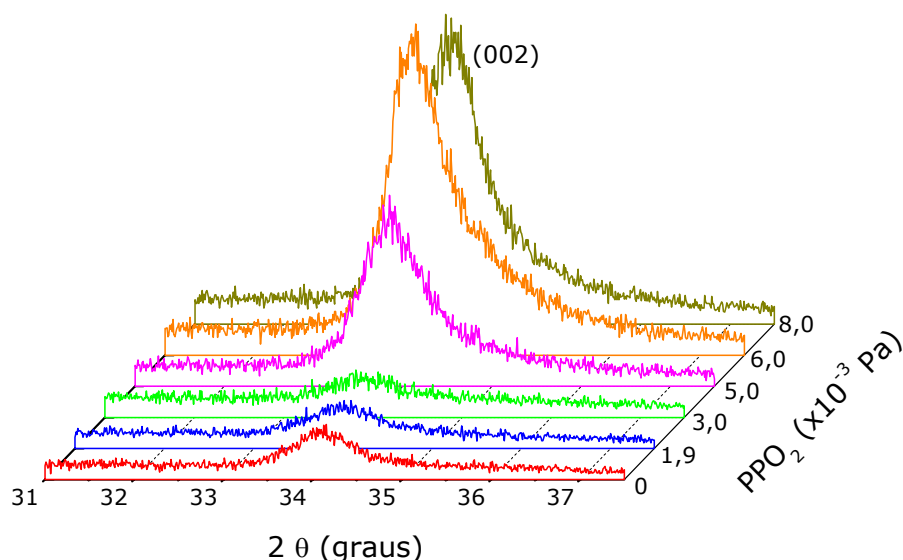


Figura 3-38 Difratógramas de raios-X, de filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de 5,1 W/cm².

Como já foi dito, os filmes produzidos com maior percentagem de oxigénio, apresentam uma maior cristalinidade, indicando por esta razão que possuem uma menor quantidade de defeitos na sua rede cristalina. Como a condução eléctrica, neste tipo de materiais, se faz sobretudo devido aos defeitos existentes na rede cristalina, uma menor percentagem de defeitos, indicará uma maior resistividade eléctrica. Verificamos assim que, as propriedades estruturais obtidas, estão em consonância com as propriedades eléctricas apresentadas pelo material.

Recorrendo à fórmula de Scherrer (equação 2-18), podemos determinar o tamanho de grão dos filmes produzidos nesta série. Observámos que o tamanho de grão aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio, variando entre 7,9 nm e 10,5 nm.

3.2.2.5. Caracterização morfológica

Para a caracterização morfológica, apenas foram obtidas imagens por microscopia electrónica de força atómica.

Na figura 3-39, podemos ver imagens que obtivemos por microscopia de força atómica, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de 5,1 W/cm² e com variação da pressão parcial de oxigénio. As imagens apresentadas são topográficas e de três dimensões, com uma área de varrimento de 2x2 µm².

Nestas imagens verificamos que a rugosidade superficial aumenta, inicialmente, voltando depois a diminuir, variando entre 1,69 nm e 4,58 nm. É também possível observarmos o aumento do tamanho do grão, com o aumento da pressão parcial de oxigénio.

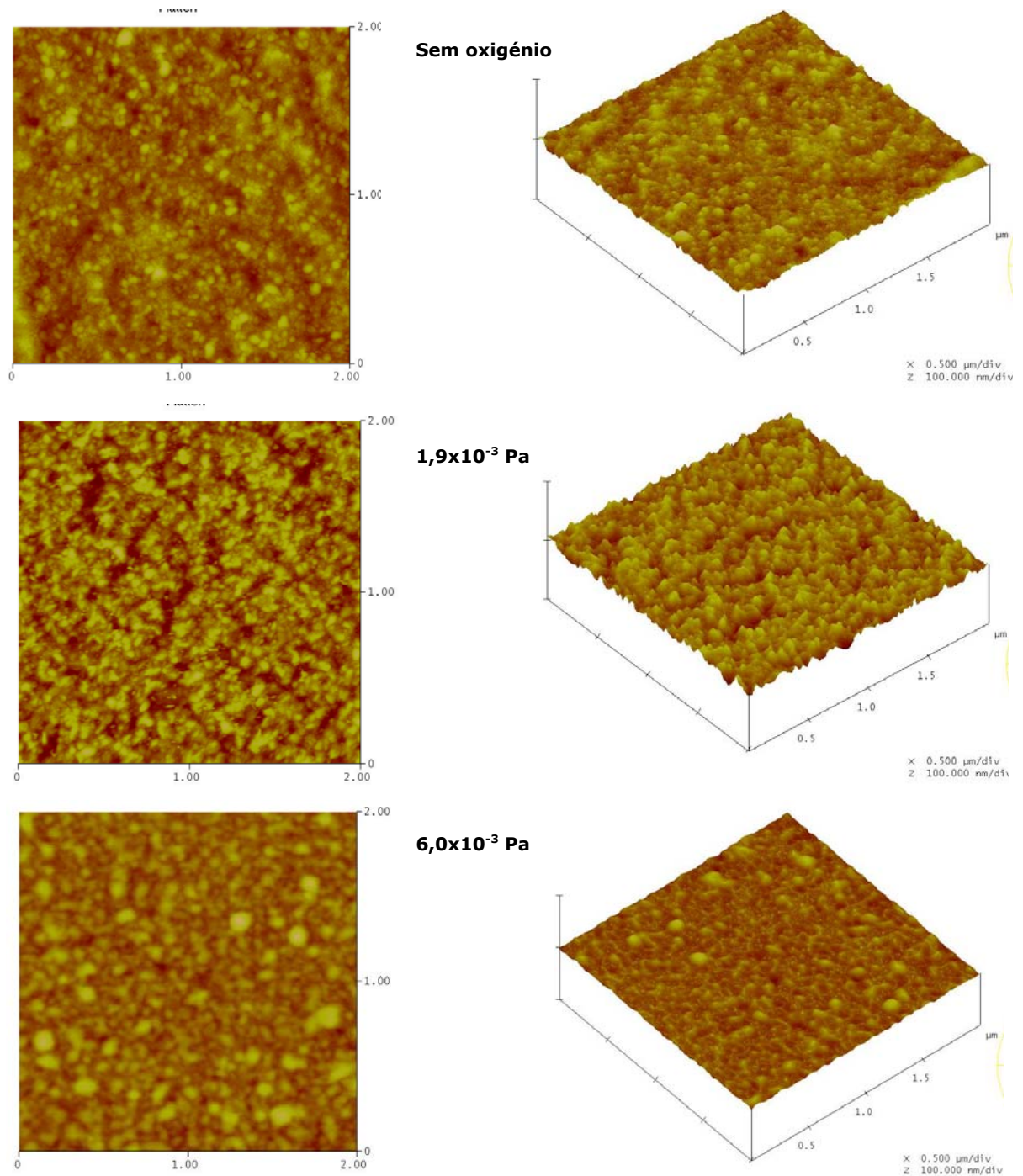


Figura 3-39 Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência constante de $5,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ e com variação da pressão parcial de oxigénio.

Na tabela 3-7, estão descritos os valores do parâmetro de deposição variado e algumas propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes finos de ZnO intrínseco produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e uma densidade de potência de $5,1 \text{ W}/\text{cm}^2$.

As amostras foram ordenadas por ordem crescente da pressão parcial de oxigénio.

Tabela 3-7 Propriedades dos filmes de óxido de zinco intrínseco, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio, mantendo constante a densidade de potência a 5,1 W/cm².

Amostra	Fluxo de oxigénio [sccm]	Pressão parcial de oxigénio [Pa]	Espessura [nm]	Razão de crescimento [Å/min]	Resistividade [Ω .cm]	Tamanho de grão [nm]	Rugosidade superficial [nm]
ZnO:14	0	0	260	87	29,7	7,9	2,70
ZnO:18	0,4	$1,9 \times 10^{-3}$	270	90	43,2	8,8	4,58
ZnO:19	0,6	$3,0 \times 10^{-3}$	200	67	$8,04 \times 10^1$	9,3	-
ZnO:21	0,8	$5,0 \times 10^{-3}$	190	63	$7,76 \times 10^8$	10,1	-
ZnO:23	1,0	$6,0 \times 10^{-3}$	150	50	$8,24 \times 10^8$	10,4	1,69
ZnO:26	1,2	$8,0 \times 10^{-3}$	150	50	$1,13 \times 10^9$	10,5	-

3.2.2.6. Resumo

A razão de crescimento diminui com o aumento da pressão parcial de oxigénio. Obtivemos um máximo de 90 Å/min, para os filmes produzidos com uma PPO_2 de $1,9 \times 10^{-3}$ Pa. Esta diminuição está relacionada com a diminuição do livre percurso médio das partículas, quando a pressão de oxigénio aumenta, no interior da câmara.

Nos difractogramas de raios-X, verificámos que a cristalinidade dos filmes aumenta com o aumento da percentagem de oxigénio, estando relacionada com a diminuição de defeitos na rede cristalina. Todos os filmes apresentam um único pico, situado aproximadamente a $2\theta=33,8^\circ$, correspondente à orientação cristalográfica (002).

Estes resultados são coerentes com as propriedades eléctricas apresentadas pelo material, ou seja, a resistividade eléctrica aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio, sendo o valor mais elevado obtido de $1,13 \times 10^9 \Omega$.cm.

A rugosidade superficial dos filmes, aumenta com a percentagem de oxigénio, voltando depois a diminuir. Apresentam uma rugosidade superficial com valores compreendidos entre 1,69 nm e 4,58 nm. O tamanho de grão, aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio, variando entre 7,9 nm e 10,5 nm.

Todos os filmes produzidos apresentam uma transmitância aproximada de 90%, na região do visível e do infravermelho, verificando-se um ligeiro aumento da transmitância, na região do infravermelho, com o aumento da pressão parcial de oxigénio (com o aumento da cristalinidade, existem menos defeitos na rede para absorverem a radiação incidente).

A energia do hiato óptico não varia significativamente, com a variação da pressão parcial de oxigénio, apresentando um valor médio de 3,44 eV.

3.2.3. Influência da espessura

Para o estudo da influência da espessura, dos filmes de óxido de zinco intrínseco, nas propriedades eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas, foram realizadas duas séries de deposições: a

primeira sem a presença de oxigénio e a segunda com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.

Todas as deposições foram realizadas à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$. A distância entre o alvo e o substrato foi mantida constante a 10 cm, assim como o fluxo de argon, que foi de 20 sccm. O tempo de deposição variou entre 15 e 60 minutos, originando uma variação de espessuras entre os 100 nm e os 500 nm. Todas estas deposições foram realizadas em vidro corning 1737.

Antes deste estudo, iniciámos os testes utilizando estes filmes como detectores de radiação ultra violeta e de ozono (que irão ser apresentados no capítulo seguinte). Com estes testes, verificámos que os filmes que apresentavam maior sensibilidade ao gás e à radiação ultravioleta, foram os produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$. Por esta razão, optámos pela utilização deste valor de densidade de potência para a produção dos filmes utilizados neste estudo.

Calculámos as razões de crescimento, R_c , e a resistividade eléctrica, ρ . Determinámos as propriedades morfológicas e estruturais, tendo sido determinado o tamanho do grão, D , e a rugosidade superficial. Foram medidas as transmitâncias e calculada a energia do hiato óptico.

Não foram medidas as mobilidades de Hall nem a concentração de portadores, por os filmes apresentarem uma resistividade eléctrica muito elevada.

3.2.3.1. Razão de crescimento

Na figura 3-40, apresentamos a variação da razão de crescimento com a variação da espessura, nos filmes produzidos, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.

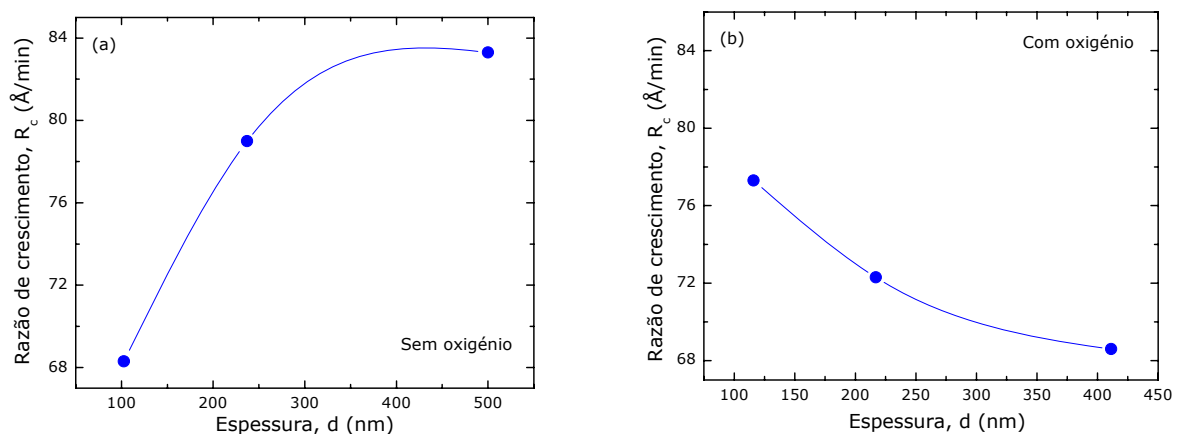


Figura 3-40 Variação da razão de crescimento em função da espessura, dos filmes de óxido de zinco intrínseco, depositados com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.

É fácil verificar que temos duas situações bem distintas. Nos filmes produzidos sem a utilização de oxigénio, a razão de crescimento aumenta com o aumento da espessura. Nos produzidos com oxigénio, a razão de crescimento diminui com o aumento da espessura.

A diminuição da razão de crescimento, apresentada pelos filmes produzidos na presença de oxigénio, pode estar relacionada com o facto dos filmes com menor espessura apresentarem uma estrutura mais porosa. À medida que se aumenta o tempo de deposição, os grãos têm tendência a aumentar de tamanho, tornando-se mais compactos (apresentando micro e nanoporosidades), originando uma diminuição na razão de crescimento [15].

3.2.3.2. Caracterização eléctrica

Na figura 3-41, está a representação gráfica da dependência da resistividade com a espessura dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigénio durante a deposição e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

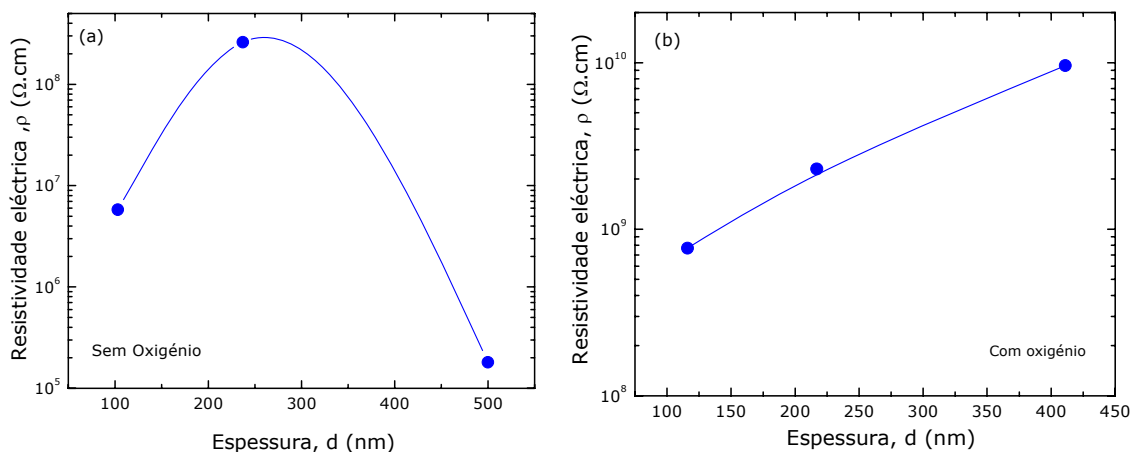


Figura 3-41 Resistividade dos filmes de ZnO intrínseco, em função da espessura, para filmes produzidos (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Nos filmes produzidos sem a presença de oxigénio, a resistividade eléctrica aumenta até atingir um valor máximo de $2,6 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. A partir deste valor, à medida que o filme fica mais espesso, a resistividade eléctrica é cada vez menor.

Para os filmes produzidos na presença de oxigénio, a resistividade eléctrica aumenta linearmente com a espessura dos filmes. Podemos assumir que, nestas condições, o aumento da espessura melhora a qualidade do filme, tornando-o mais estequiométrico e com menos defeitos na rede cristalina, originando um aumento da sua resistividade eléctrica.

É conhecido que a condutividade eléctrica dos filmes de óxido de zinco, depende do grau de não-estequiometria apresentado por estes [16]. A estequiometria do ZnO pode ser alterada através da substituição do Zn^{2+} por Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , ou ainda pela introdução de lacunas de oxigénio (como aconteceu nos filmes produzidos nesta série).

Podemos afirmar que, para os filmes produzidos sem a utilização de oxigénio durante a deposição, vai haver uma deficiência de oxigénio durante o crescimento, dando origem a um aumento da quantidade de lacunas de oxigénio (e conseqüentemente a um aumento da concentração de portadores de carga). Por esta razão, verificou-se uma diminuição da resistividade eléctrica dos filmes produzidos sem oxigénio.

3.2.3.3. Caracterização óptica

Na figura 3-42, são mostradas as transmitâncias na região de comprimentos de onda do visível e do infravermelho próximo, dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, com variação da espessura, (a) sem a utilização de oxigénio durante a deposição e (b) usando uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Todos os filmes, caracterizados neste estudo, possuem uma transmitância de aproximadamente 80%, quer na região de comprimentos de onda da gama do visível, quer na região de comprimentos de onda da gama do infravermelho, não variando significativamente com a variação da espessura.

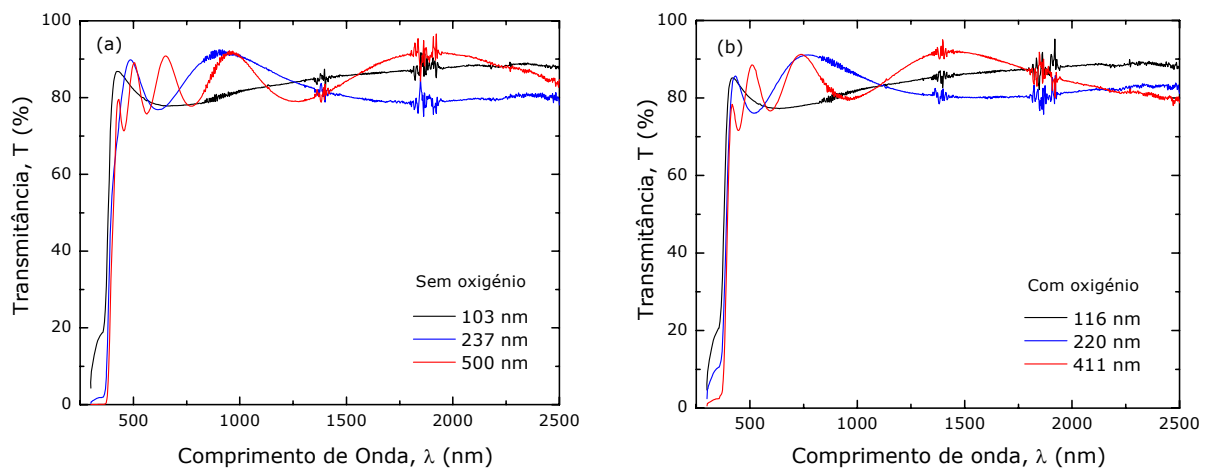


Figura 3-42 Transmitância dos filmes de óxido de zinco intrínseco produzidos a diferentes espessuras, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Os cálculos da energia do hiato óptico dos filmes produzidos sem oxigénio, estão representados na figura 3-43.

Podemos observar que esta energia não varia com o aumento da espessura, apresentando um valor médio de 4,43 eV.

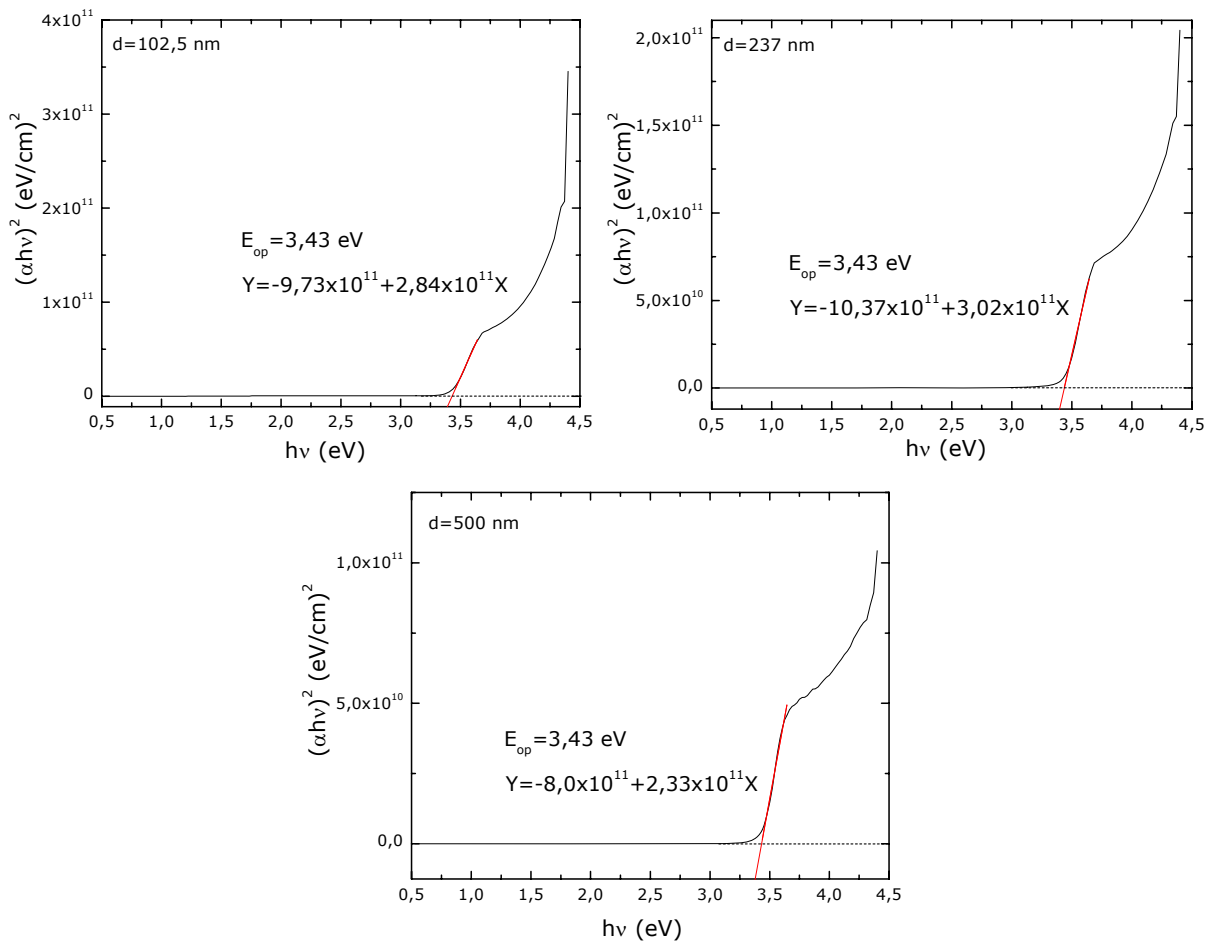


Figura 3-43 Cálculos da energia do hiato óptico dos filmes de óxido de zinco intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos sem oxigénio e com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$.

Na figura 3-44, apresentam-se os cálculos da energia do hiato óptico dos filmes produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Nestas condições concluímos que a energia do hiato óptico diminui, ligeiramente, com o aumento da espessura dos filmes de ZnO, variando entre 3,38 eV e 3,44 eV.

Tal como aconteceu anteriormente, também estes filmes (quer os produzidos com oxigénio, quer os produzidos sem oxigénio), apresentam duas energias distintas de transição electrónica, uma correspondente ao hiato óptico do ZnO intrínseco e a outra ao hiato óptico de nanocristais existentes no filme.

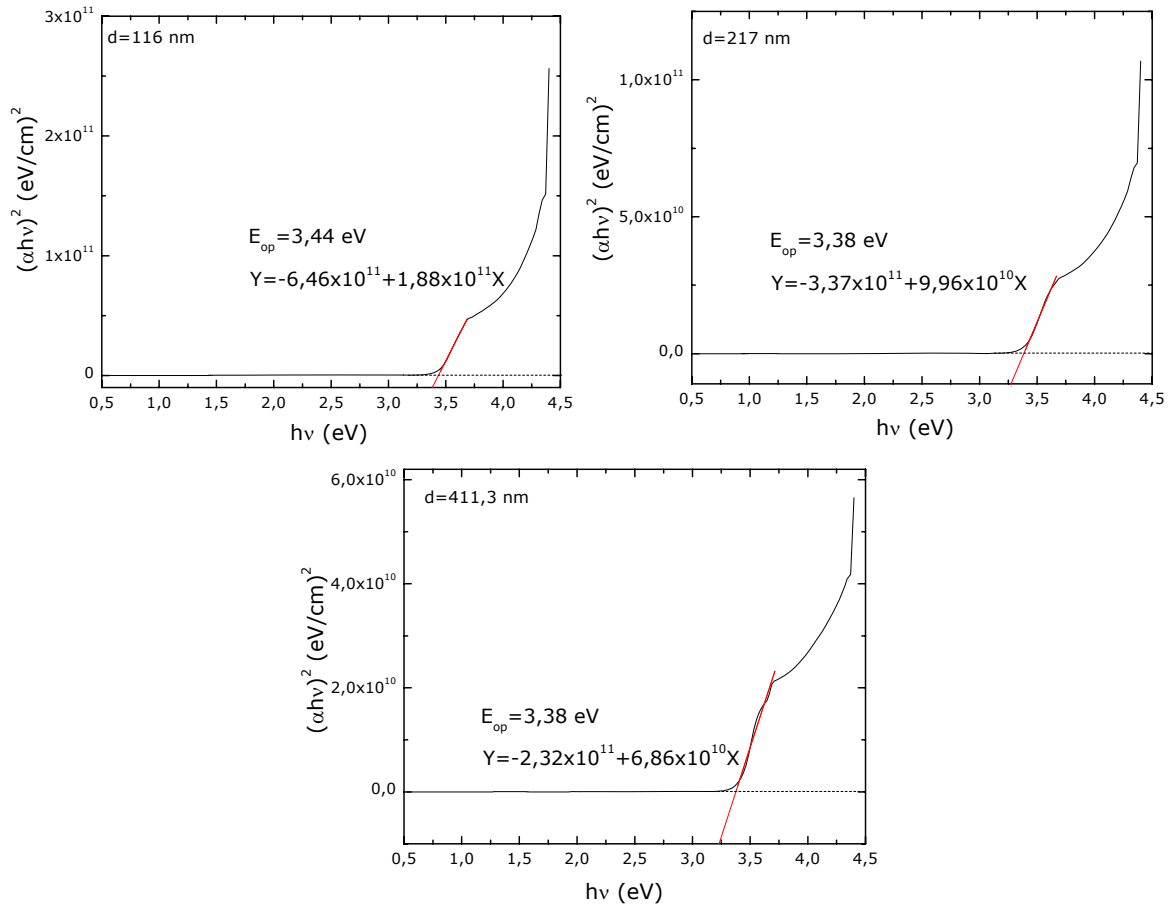


Figura 3-44 Cálculos da energia do hiato óptico, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com diferentes espessuras, com uma densidade de potência de $6,4$ W/cm² e uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.

3.2.3.4. Caracterização estrutural

Pela figura 3-45, podemos observar que todos os filmes produzidos são poli/nanocristalinos com um pico situado aproximadamente a $2\theta=34^\circ$, correspondente à orientação cristalográfica (002) (anexo II), com um crescimento preferencial perpendicular ao substrato.

Nos filmes depositados sem oxigénio, observamos que a cristalinidade diminui, ligeiramente, com o aumento da espessura. Verificamos também que o filme com maior espessura (500 nm), apresenta outros pequenos picos, para além do correspondente à orientação cristalográfica (002), indicando uma pequena variação na orientação cristalográfica do filme. Esta pode ser a justificação para que a razão de crescimento dos filmes aumente com o aumento da espessura.

Nos filmes produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa, podemos observar que a cristalinidade aumenta com o aumento da espessura. Este resultado está em consonância com os obtidos relativamente à resistividade eléctrica. Com o aumento da cristalinidade, existe uma menor percentagem de defeitos, originando um aumento da resistividade eléctrica, como o verificado na figura 3-41, b).

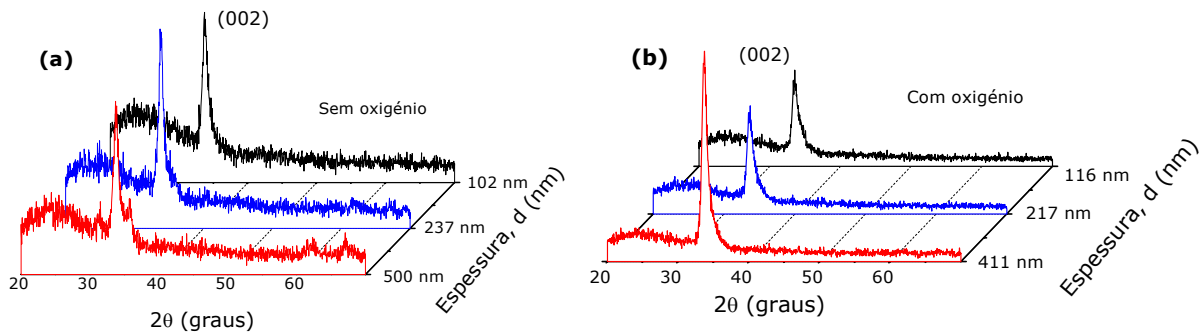


Figura 3-45 Difractogramas de raios-X dos filmes de óxido de zinco intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigênio e (b) com uma pressão parcial de oxigênio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Recorrendo à fórmula de Scherrer (equação 2-18), é possível determinar o tamanho de grão dos filmes. Nas figuras 3-46, observamos a dependência do tamanho de grão e da largura a meia altura, com a espessura dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos (a) sem a utilização de oxigênio durante a deposição e (b) utilizando uma pressão parcial de oxigênio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Nos filmes produzidos sem oxigênio, o tamanho de grão aumenta com o aumento da espessura até 11,20 nm, voltando depois a diminuir. Nos filmes produzidos na presença de oxigênio, o tamanho de grão aumenta quase linearmente com o aumento da espessura, tendo-se obtido um máximo de 9,85 Å.

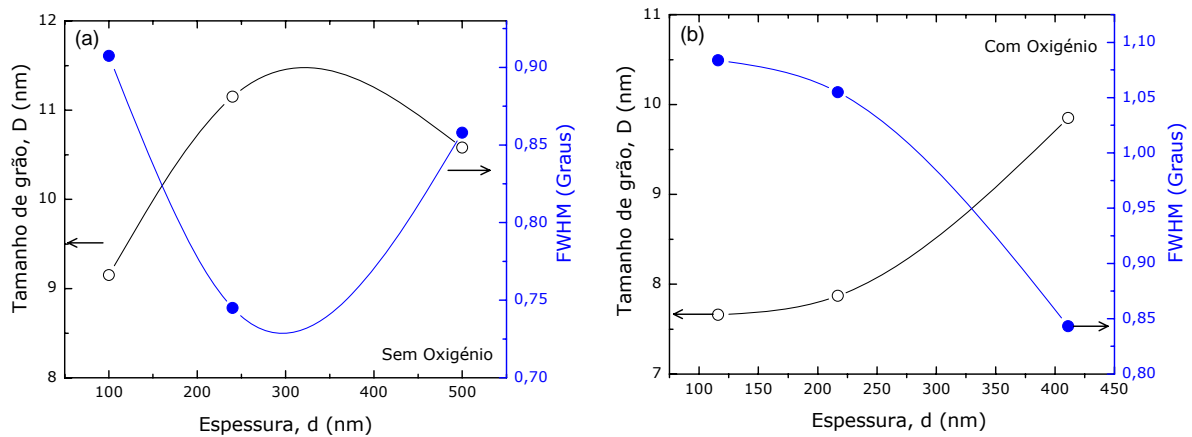


Figura 3-46 (o) Tamanho de grão e (●) Largura a meia altura, em função da espessura de filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos à temperatura ambiente, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem oxigênio e (b) com uma pressão parcial de oxigênio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

3.2.3.5. Caracterização morfológica

A figura 3-47 apresenta imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de filmes finos de óxido de zinco intrínseco, produzidos com diferentes espessuras e com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$.

Os filmes (a) e (b) foram depositados sem a utilização de oxigénio, apresentando uma espessura de 270 nm e 1 μm , respectivamente. As imagens (c) e (d) foram obtidas de filmes depositados utilizando uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa. Estas amostras apresentam uma espessura de 280 nm e 1 μm , respectivamente.

As imagens correspondem a amostras que não foram utilizadas no estudo da influência da espessura nas propriedades do ZnO intrínseco mas, como foram amostras produzidas com espessuras diferentes, permitem a comparação da morfologia superficial de amostras mais finas com amostras mais espessas, produzidas sem e com oxigénio.

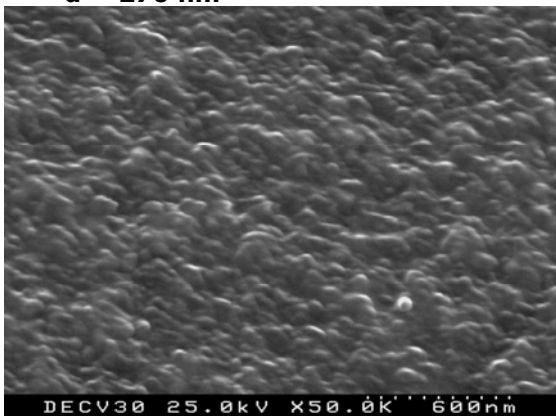
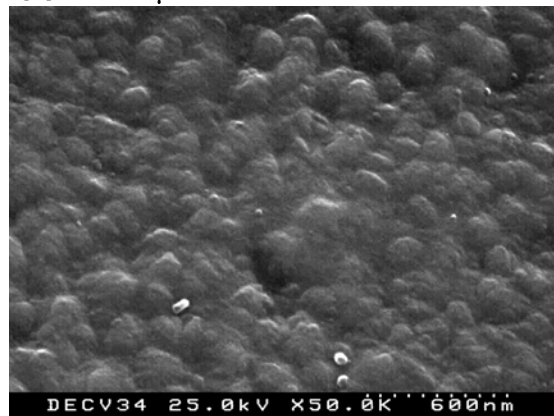
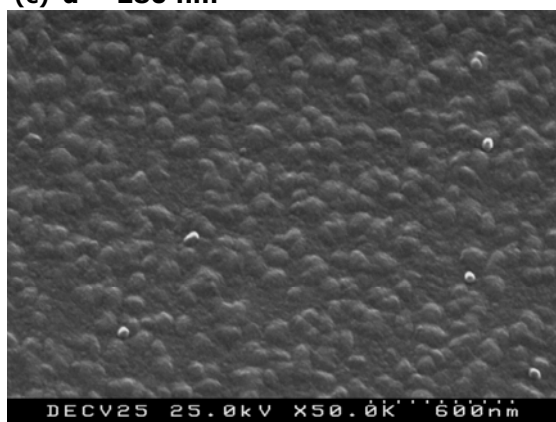
(a) $d = 270 \text{ nm}$ (b) $d = 1 \mu\text{m}$ (c) $d = 280 \text{ nm}$ (d) $d = 1 \mu\text{m}$ 

Figura 3-47 Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento dos filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) e (b) sem a utilização de oxigénio durante a deposição e (c) e (d) utilizando uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa, durante a deposição.

Através das imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, é possível observarmos que, quer para os filmes produzidos sem oxigénio, quer para os produzidos com oxigénio, os de menor espessura apresentam um grão mais pequeno do que os mais espessos.

As imagens da figura 3-48, foram obtidas por microscopia de força atómica, de filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e sem a utilização de

oxigénio durante a deposição. As imagens apresentadas são da topografia superficial e de três dimensões, com uma área de varrimento de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

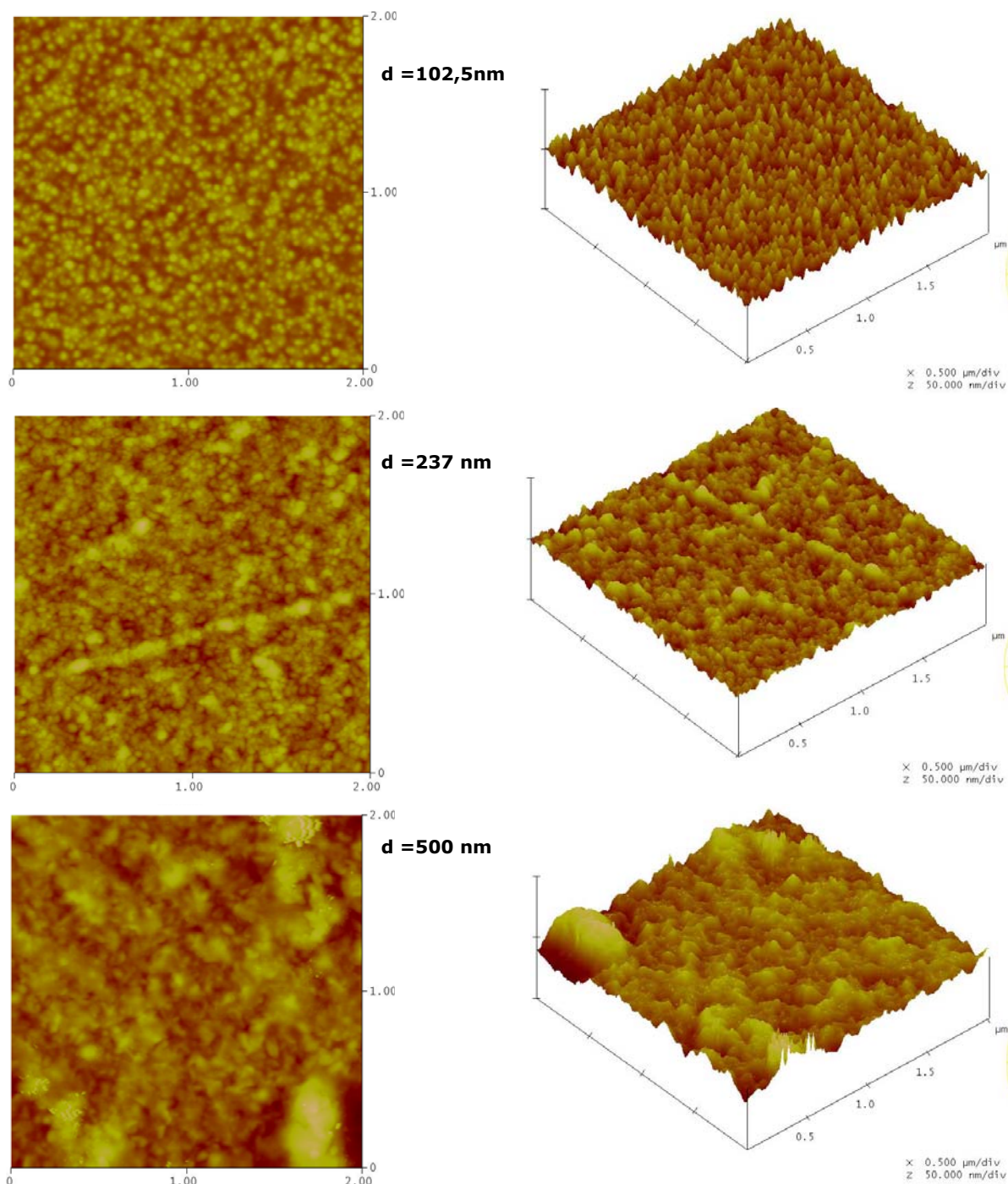


Figura 3-48 Imagens obtidas por microscopia de força atômica, de filmes finos de ZnO com diferentes espessuras, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e sem a utilização de oxigénio durante a deposição.

Nestas imagens, obtidas por AFM, verificamos que, à medida que a espessura dos filmes aumenta, há uma diminuição da rugosidade superficial de $3,02 \text{ nm}$ até $2,07 \text{ nm}$, voltando depois a aumentar até $4,48 \text{ nm}$. É também possível observar que o tamanho de grão da amostra mais fina é muito mais pequeno do que o das amostras mais espessas.

Na figura 3-49, observamos imagens obtidas por microscopia de força atômica de filmes finos de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigênio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, apresentando diferentes espessuras. São apresentadas as imagens topográficas e as tridimensionais, com uma área de varrimento de $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$.

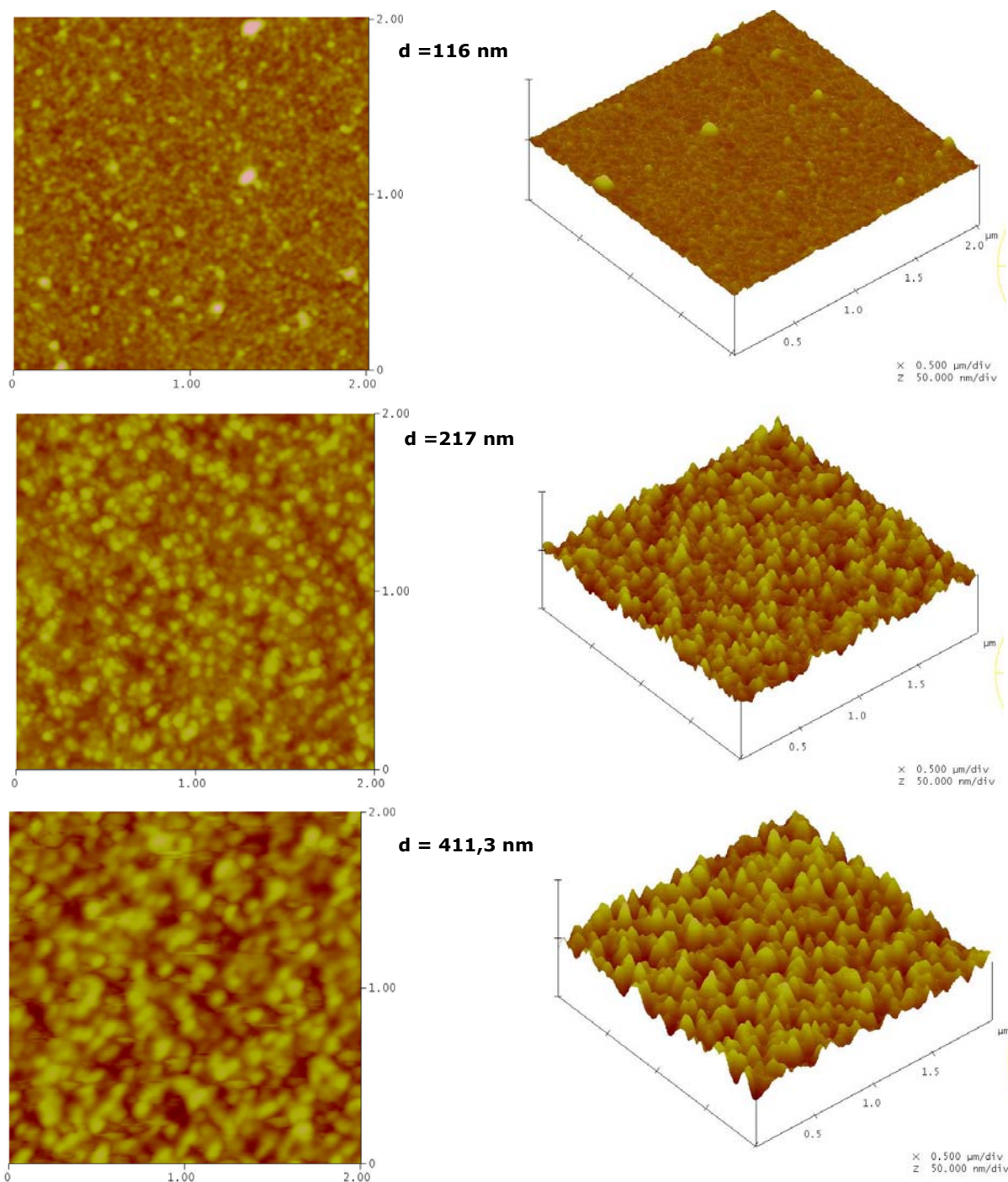


Figura 3-49 Imagens obtidas por microscopia de força atômica, dos filmes finos de ZnO intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e uma pressão parcial de oxigênio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Com estas imagens podemos observar que, quer a rugosidade superficial quer o tamanho do grão, aumentam com o aumento da espessura. A rugosidade superficial varia entre 0,95 nm e 4,39 nm.

As tabelas 3-8 e 3-9, contêm algumas propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes de óxido de zinco intrínseco produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, sem a utilização de oxigénio e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, respectivamente, para diferentes tempos de deposição. As amostras foram ordenadas por ordem crescente do tempo de deposição dos filmes.

Tabela 3-8 Propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados sem oxigénio, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e diferentes tempos de deposição.

Amostra	Tempo de deposição [min]	Espessura [nm]	Razão de crescimento [$\text{\AA}/\text{min}$]	Resistividade [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Tamanho de grão [nm]	Rugosidade superficial [nm]
ZnO:162	15	103	68,3	$1,63 \times 10^8$	9,15	3,02
ZnO:163	30	237	79,0	$2,67 \times 10^8$	11,15	2,07
ZnO:165	60	410	68,3	$3,73 \times 10^8$	10,58	4,48

Tabela 3-9 Propriedades eléctricas e morfológicas, dos filmes de ZnO intrínseco, depositados com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e diferentes tempos de deposição.

Amostra	Tempo de deposição [min]	Espessura [nm]	Razão de crescimento [$\text{\AA}/\text{min}$]	Resistividade [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Tamanho de grão [nm]	Rugosidade superficial [nm]
ZnO:169	10	116	77,3	$1,63 \times 10^8$	7,66	0,95
ZnO:168	30	217	72,3	$2,67 \times 10^8$	7,87	3,46
ZnO:166	60	411	68,3	$3,73 \times 10^8$	9,85	4,39

3.2.3.6. Resumo

No estudo da influência da espessura nas propriedades eléctricas, ópticas morfológicas e estruturais, foram realizadas duas séries. Numa série não foi utilizado oxigénio na produção dos filmes, na outra, foi utilizada uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Concluimos que a razão de crescimento aumenta, com o aumento da espessura dos filmes depositados sem oxigénio, obtendo-se um máximo de $83 \text{ \AA}/\text{min}$. Nos filmes depositados com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, a razão de crescimento diminui com o aumento da espessura. Esta diminuição está relacionada com o aumento do tamanho dos grãos, tornando o filme mais denso e compacto à medida que a espessura aumenta. A razão de crescimento máxima obtida foi de $77 \text{ \AA}/\text{min}$.

Com os difractogramas de raios-X, verificamos que todos os filmes produzidos, quer sem oxigénio, quer com oxigénio, possuem uma estrutura policristalina, com um pico predominante situado aproximadamente a $2\theta=34^\circ$, correspondente à orientação cristalográfica (002) e apresentando uma estrutura hexagonal com crescimento preferencial perpendicular ao substrato.

Nos filmes produzidos sem oxigénio, observa-se uma diminuição na cristalinidade, com o aumento da espessura. Observa-se ainda um aumento do número de picos no filme mais espesso. Nos filmes produzidos, na presença de oxigénio, observa-se um aumento da cristalinidade com o aumento da espessura, indicando uma diminuição na quantidade de defeitos cristalinos.

Estes resultados são coerentes com as propriedades eléctricas observadas. Nos filmes produzidos sem oxigénio, a resistividade eléctrica aumenta com a espessura, até um máximo de $2,6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, voltando depois a diminuir. Nos filmes produzidos com oxigénio, a resistividade eléctrica aumenta com o aumento da espessura, causada pela diminuição de defeitos e o aumento da estequiometria do filme.

A rugosidade superficial, dos filmes produzidos sem oxigénio, diminui ligeiramente com o aumento da espessura, voltando depois a aumentar, variando entre 2,07 nm e 4,48 nm, enquanto o tamanho de grão aumenta de 9,15 nm para 11,15 nm, voltando a diminuir até 10,58 Å.

Nos filmes produzidos na presença de oxigénio, a rugosidade superficial aumenta com o aumento da espessura, variando entre 0,95 nm e 4,39 nm. Também o tamanho de grão aumenta com o aumento da espessura, variando entre 76,6 Å e 98,5 Å.

Todos os filmes apresentam uma transmitância de aproximadamente 80%, quer na região dos comprimentos de onda da gama do visível quer da gama do infravermelho, não variando significativamente com o aumento da espessura.

A energia do hiato óptico, dos filmes produzidos sem oxigénio, não varia significativamente com a variação da espessura, apresentando um valor médio de 4,43 eV. Nos filmes produzidos com oxigénio, a energia do hiato óptico diminui com o aumento da espessura, variando entre 3,38 eV e 3,44 eV.

3.3. REFERÊNCIAS

- [1] A.M.C. Moutinho, M.E.F. Silva, M. A. Cunha, "*Tecnologia de Vácuo*", Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 1980, p. 29.
- [2] Site na Internet: <http://journals.iucr.org/j/issues/2003/06/00/pd5004/pd5004fig1.gif>
- [3] K. Ellmer, "*Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties*", Journal Physics D: Applied Physics **vol. 33**, (2000) p. R17-R32.
- [4] E. Fortunato, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, "*High mobility amorphous/nanocrystalline indium zinc oxide deposited at room temperature*", Thin Solid Films, *article in press*.

- [5] Y.S. Song, J.K. Park, T.W. Kim, C.W. Chung "***Influence of process parameters on the characteristics of indium zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering***", Thin Solid Films **vol. 467**, (2004) p. 117-120.
- [6] M. Mikawa, t. Moriga, Y. Sakakibara, Y. Misaki, K. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, "***Characterization of ZnO-In₂O₃ transparent conducting films by pulse laser deposition***", Materials Research Bulletin **vol. 40**, (2005) p. 1052-1058.
- [7] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park, "***Electrical and optical properties of In₂O₃-ZnO thin films prepared by Sol-gel method***", Thin Solid Films, **vol. 484**, (2005) p. 184-187.
- [8] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K.Jain, C. Jagadish, "***Semiconducting transparent thin films***" Institute of Physics Publishing, 1995, p. 119, 195.
- [9] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, "***Recent advances in processing of ZnO***", Journal Vacuum Science Technology B **vol. 22** n^o3, (2004) p. 932-948.
- [10] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui, A. boyer, A. focaram, "***Properties of rf magnetron sputtered zinc oxide thin films***", Journal of Crystal Growth **vol. 225**, (2003) p. 130-135.
- [11] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, "***Structural and optical properties of sputtered ZnO films***", Thin Solid Films **vol. 348**, (1999) p. 165-172.
- [12] Site na internet: <http://www.evidenttech.com>
- [13] kh.A. Abdullin, A.B. Aimagambetov, N.B. Beisenkhanov, A.T. Issova, B.N. Mukashev, S. Zh. Tokmoldin, "***Electrical and optical properties of zinc oxide thin films grown by reactive magnetron sputtering method***", Materials Science and Engineering B **vol. 109**, (2004) p. 241-244.
- [14] S. Uthanna, T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, G. Mohan Rao, "***Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films***", Optical Material **vol. 19**, (2002) p. 461-469.
- [15] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, C.Cheng, H. Ma, "***Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering***", Applied Surface Science **vol. 245**, (2005) p. 310-315.
- [16] A. Asadov. W. Gao, Z. Li, J. Lee, M. Hodgson, "***Correlation between structural and electrical properties of ZnO thin films***", Thin Solid Films **vol. 476**, (2005) p. 201-205.

4. APLICAÇÕES

The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.

Sir William Bragg
Físico Britânico (1862 - 1942)

4. APLICAÇÕES

Os filmes finos, de óxido de zinco intrínseco e de óxido de índio dopado com óxido zinco (IZO), foram produzidos e estudados para serem utilizados em electrónica transparente, nomeadamente, como detectores de gases e de radiação ultra violeta e como camada activa e passiva em TFTs.

Neste capítulo, iremos mostrar alguns resultados obtidos com a utilização, dos filmes finos estudados, em dispositivos electrónicos transparentes. O trabalho incidiu, essencialmente, sobre os testes efectuados, utilizando o óxido de zinco intrínseco como detector de gases e de radiação ultra violeta, pois era um dos objectivos do nosso trabalho. Relativamente à aplicação destes óxidos em TFTs, apresentaremos apenas dois exemplos, uma vez que é um trabalho que ainda se encontra em desenvolvimento, não se enquadrando no âmbito desta tese. No anexo III, apresentamos um esquema que nos permite uma melhor compreensão da utilização dos filmes estudados nos dispositivos.

4.1. DETECTORES DE RADIAÇÃO ULTRA VIOLETA

Para estudar o comportamento dos filmes de ZnO intrínseco, quando usados como sensores de radiação ultra violeta, submetemos estes filmes a ciclos de redução e oxidação superficial, sendo medida a variação da condutividade, ao longo do tempo.

Na figura 4-1, é mostrada uma fotografia e o desenho esquemático da câmara de condutividades, utilizada na medida dos ciclos de condutividade, ao longo do tempo. Este equipamento foi totalmente concebido nos nossos laboratórios, pelos Engenheiros António Marques e Luís Tomaz.

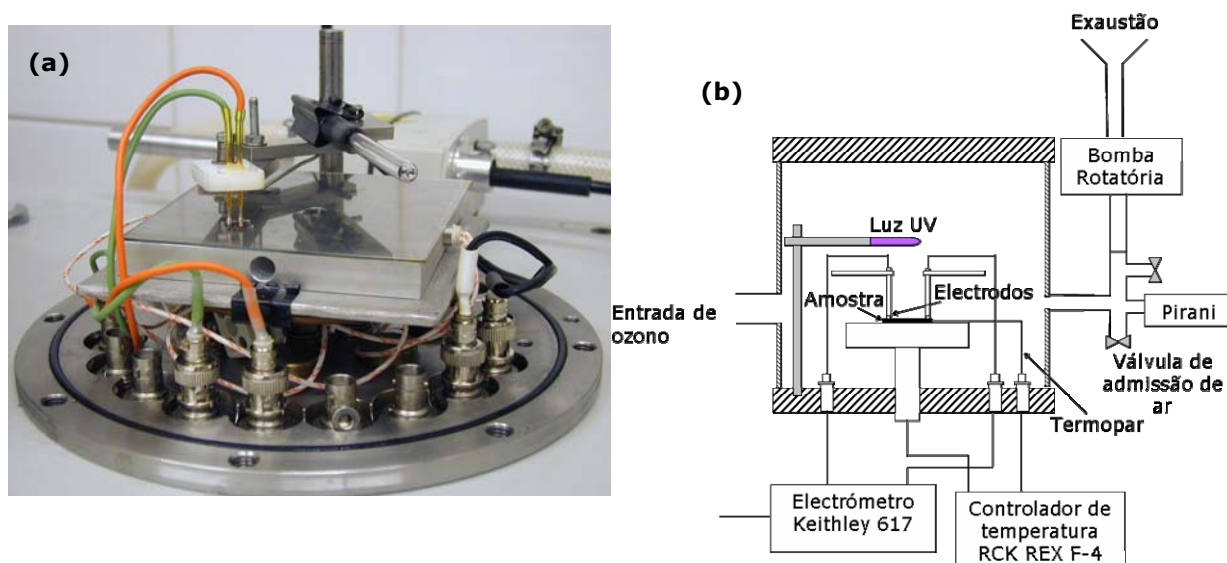


Figura 4-1 (a) Fotografia do sistema utilizado na medida dos ciclos de condutividade (câmara de condutividades); (b) esquema da câmara de condutividades.

A câmara possui um prato, onde podem ser colocados substratos até uma dimensão de 10x10 cm e que pode ser aquecido através de um controlador de temperatura (RCK REX F-4). Para a medida das condutividades, é utilizado um electrómetro Keithley, através do qual é aplicada uma diferença de potencial à amostra (na qual foram evaporados eléctrodos em "T" de alumínio, como os mostrados na figura 2-6), medindo-se depois a corrente. Toda a aquisição de dados é obtida e controlada através de um programa de computador, designado por "condutividades", desenvolvido pelo Engenheiro Daniel Costa.

É utilizada uma bomba rotatória, para assegurar um vácuo primário no interior da câmara, atingindo-se uma pressão mínima de 2,0 Pa.

A lâmpada utilizada no sistema é da Spectronics Corporation e emite radiação ultravioleta com uma intensidade média de $4,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ e um comprimento de onda de 254 nm.

Para a obtenção dos ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, utilizámos o seguinte procedimento:

- colocámos a amostra na câmara e fizemos vácuo primário, até atingir uma pressão aproximada de 2,0 Pa;
- Aplicámos uma determinada tensão à amostra (que depende da sua resistividade eléctrica), sendo a corrente medida pelo computador que, automaticamente, calcula os valores de condutividade;
- Após a aquisição do valor base da condutividade, acendemos a lâmpada da radiação ultra violeta, existente no interior da câmara, e observámos um aumento na condutividade dos filmes. Deixámos a lâmpada ligada, durante 20 minutos, com a amostra sempre em vácuo;
- Passados 20 minutos desligámos a lâmpada de radiação ultravioleta e introduzimos ozono durante 60 minutos, sendo a pressão final, no interior da câmara, próxima da pressão atmosférica. Observámos, então, uma diminuição na condutividade dos filmes de ZnO;
- Após os 60 minutos, fechámos a entrada de ozono e ligámos de novo a lâmpada de radiação ultravioleta durante 20 minutos.

Obtivemos, assim, ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, da superfície dos filme finos de óxido de zinco intrínseco, sendo possível observar se os ciclos são reversíveis ou não e determinar a sensibilidade e o tempo de resposta destes filmes, à radiação ultra violeta. O tempo de aquisição para cada ponto, utilizado em todos os testes, foi de 20 segundos.

4.1.1. Resultados obtidos

Para caracterizar o comportamento dos filmes de ZnO intrínseco, quando usados como detectores de radiação ultra violeta, efectuámos vários ciclos de redução e oxidação, com as diferentes amostras caracterizadas anteriormente.

Muitos são os parâmetros que podem influenciar a resposta de um sensor à radiação ultra violeta. A espessura dos filmes, a compacidade, a orientação cristalográfica, o tamanho do grão, os

tratamentos de recozimento, a presença de microporos e ainda a presença de defeitos na rede cristalina [1], são alguns dos mais determinantes.

Neste trabalho foram estudadas a influência da densidade de potência rf, P_{rf} , da pressão parcial de oxigénio, PPO_2 , e da espessura, d , na variação da sensibilidade e na resposta dos filmes, à radiação ultra violeta.

4.1.1.1. Influência da densidade de potência

Ao longo dos testes, estudámos a influência da densidade de potência, utilizada para produção dos filmes de ZnO intrínseco, na sensibilidade destes, quando expostos à radiação ultra violeta. Utilizámos dois conjuntos de amostras: um com filmes produzidos sem oxigénio e outro com filmes produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

Na figura 4-2 estão representados os ciclos de redução e oxidação, obtidos com filmes de ZnO intrínseco, produzidos com diferentes densidades de potência e sem a utilização de oxigénio, durante a deposição. Em todas as amostras foram realizados três ciclos de redução e oxidação.

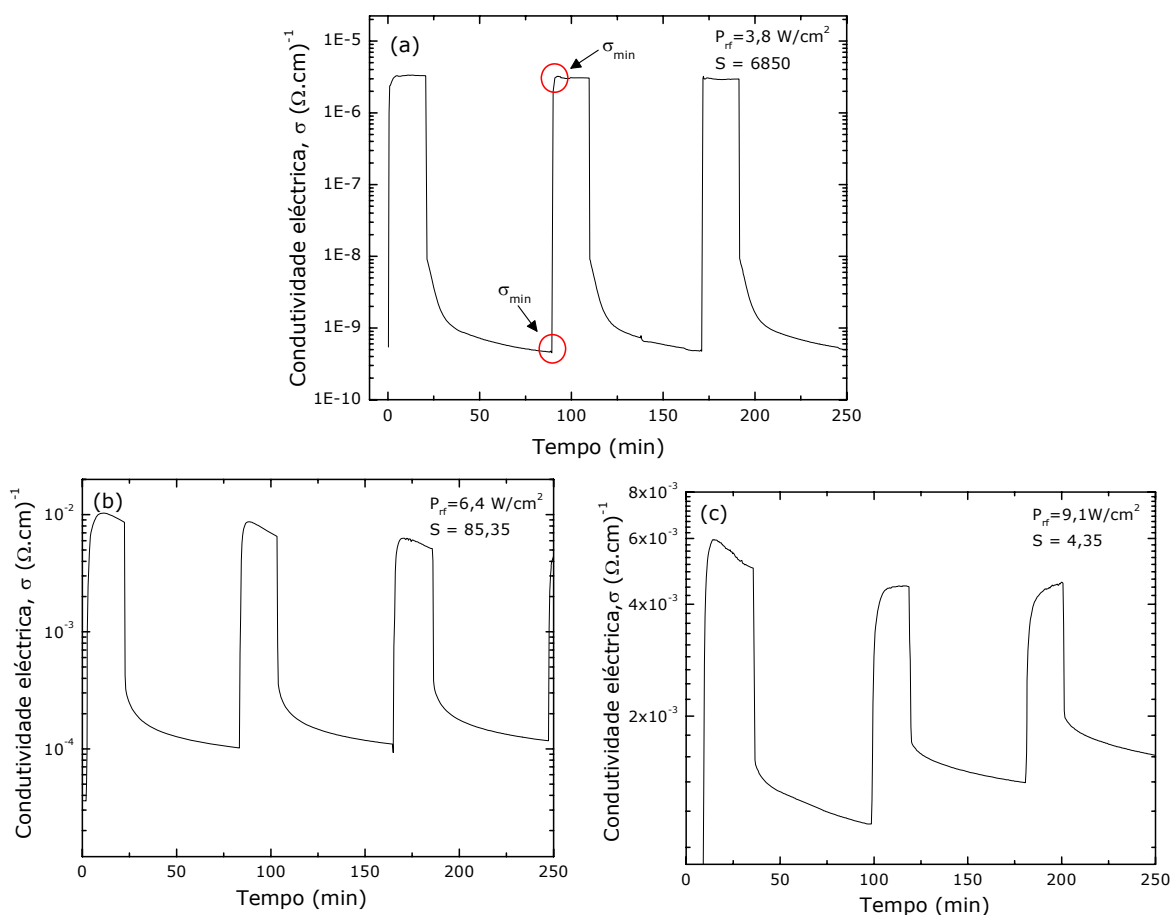


Figura 4-2 Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositadas à temperatura ambiente, sem a utilização de oxigénio, para diferentes densidades de potência (a) $3,8 \text{ W/cm}^2$, (b) $6,4 \text{ W/cm}^2$ e (c) $9,1 \text{ W/cm}^2$.

Para o cálculo da sensibilidade, foi utilizada a equação 1-1, tendo sido necessário determinar o valor mínimo de condutividade, obtido no fim do primeiro ciclo de oxidação, e o valor máximo de condutividade, obtido no segundo ciclo de redução (estas variáveis estão indicadas no gráfico da figura 4-2 (a)).

Observando os ciclos obtidos, para as diferentes amostras, é fácil constatar que a sensibilidade dos filmes, à radiação ultra violeta, diminui com o aumento da densidade de potência, tendo-se obtido uma sensibilidade superior a três ordens de grandeza, com a densidade de potência de $3,8 \text{ W/cm}^2$.

Para o cálculo do tempo de resposta, tivemos de determinar o instante em que atingimos 90% do valor máximo de condutividade (90% de σ_{max}), através da regressão linear da curva. A este valor, subtraímos o tempo para o qual obtivemos o valor mínimo de condutividade, σ_{min} .

O tempo de resposta destes filmes, à radiação ultra violeta, é de aproximadamente 2,37 min, 2,62 min e 4,33 min, para as densidades de potência de $3,8 \text{ W/cm}^2$, $6,4 \text{ W/cm}^2$ e $9,1 \text{ W/cm}^2$, respectivamente. Verificamos que o tempo de resposta dos filmes aumenta com o aumento da densidade de potência, estando estes resultados coerentes com a diminuição da sensibilidade.

Na figura 4-3 está a representação gráfica dos ciclos de redução e oxidação, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, com diferentes densidades de potência.

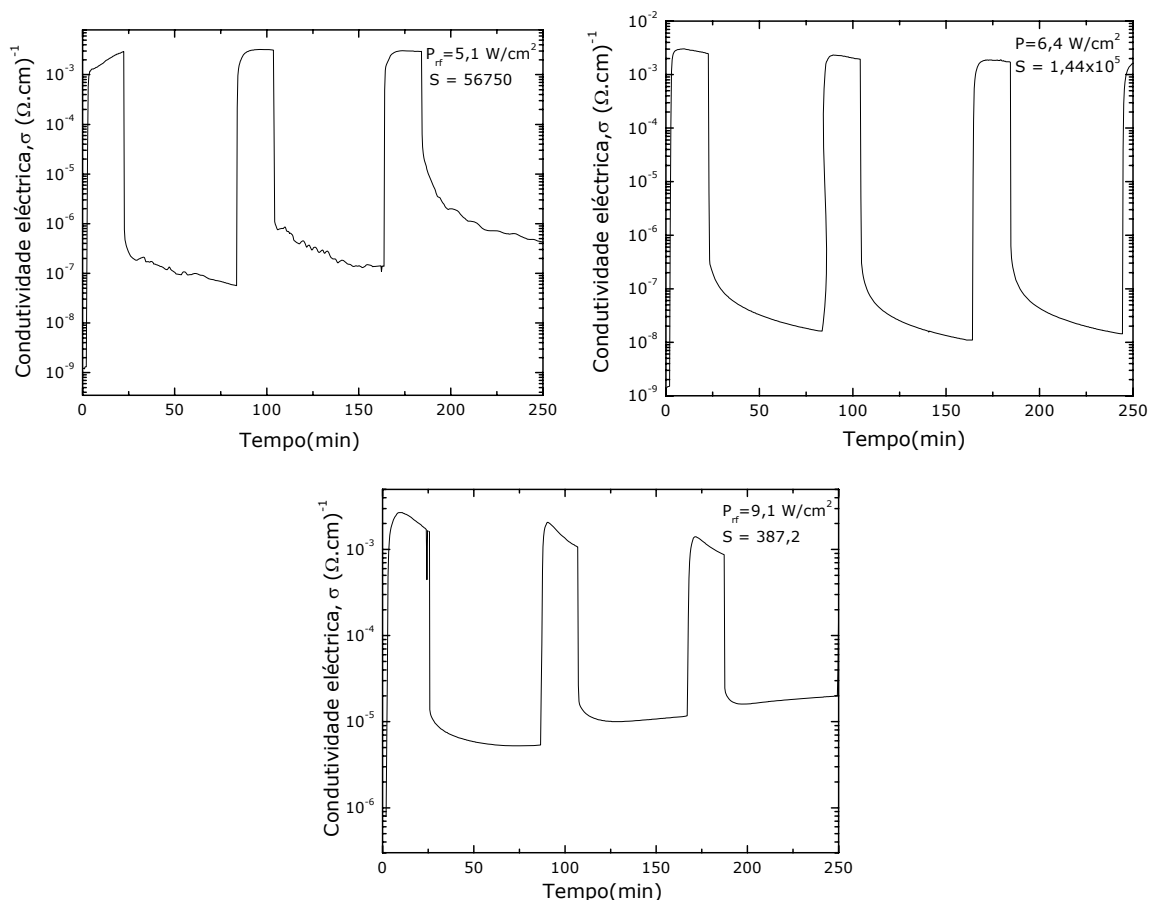


Figura 4-3 Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositadas à temperatura ambiente, com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, para diferentes densidades de potência.

Através da observação destes gráficos, é fácil observarmos que a sensibilidade destes filmes, à radiação ultra violeta, aumenta com a densidade de potência, voltando depois a diminuir. Nesta série, obtivemos filmes que apresentam uma sensibilidade superior a 5 ordens de grandeza.

O tempo de resposta destes filmes, à radiação ultra violeta, é de 3,15 min, 2,79 min e 2,66 min, para os filmes produzidos com uma densidade de potência de 5,1 W/cm², 6,4 W/cm² e 9,1 W/cm², respectivamente.

Na figura 4-4, podemos observar a variação da sensibilidade à radiação ultra violeta, em função da densidade de potência, para os filmes depositados (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa.

Nos que são produzidos sem oxigénio, verificamos que a sensibilidade diminui, quase linearmente, com o aumento da densidade de potência, estando relacionada com o aumento da compactidade e da rugosidade superficial (foi mostrado que, a rugosidade superficial, aumenta com o aumento da densidade de potência), apresentando uma estrutura quase amorfa, para os filmes produzidos com densidades de potências mais elevadas, como foi anteriormente mostrado. Os filmes mais compactos, apresentam uma menor área superficial, da qual seriam desadsorvidos os átomos de oxigénio, o que vai originar um aumento na condutividade dos filmes de ZnO [2].

Também, nos filmes produzidos com oxigénio, a sensibilidade diminui, com o aumento da densidade de potência, apresentando maior sensibilidade, o filme que possui uma rugosidade maior.

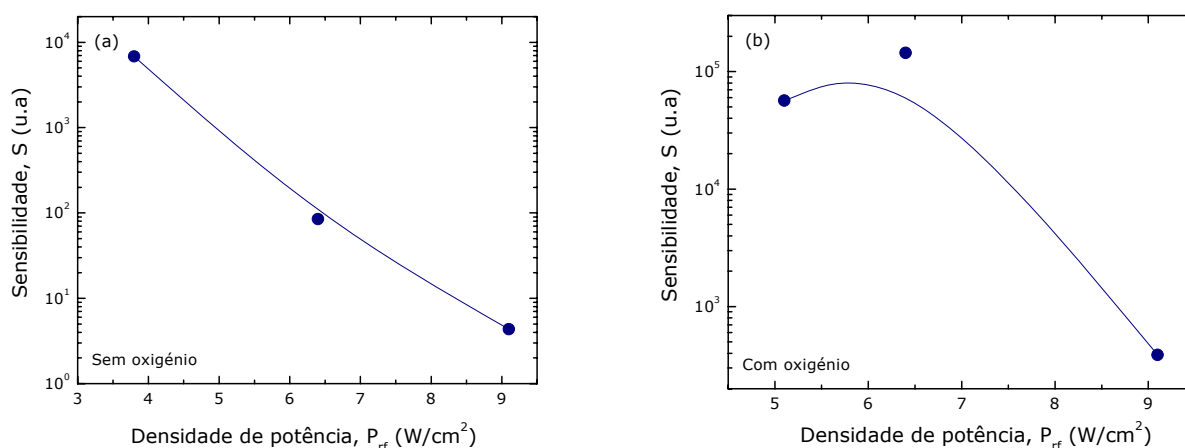


Figura 4-4 Variação da sensibilidade, em função da densidade de potência, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de 2,5x10⁻³ Pa, durante a deposição.

Observando estes dois gráficos, é possível verificarmos que os filmes produzidos na presença de oxigénio são mais sensíveis à radiação ultra violeta. Os que são produzidos sem oxigénio, como já foi referido, possuem uma resistividade muito mais baixa pois possuem mais defeitos na rede cristalina, nomeadamente, mais lacunas de oxigénio. Por esta razão, quando se iniciam os ciclos de

redução, estes filmes desadsorvem uma menor quantidade de átomos de oxigénio, sendo a variação de condutividade menor.

No entanto, era de esperar que a sensibilidade dos filmes aumentasse com a diminuição do tamanho de grão e verifica-se, na realidade, o efeito oposto, ou seja, a sensibilidade aumenta com o aumento do tamanho de grão.

Na figura 4-5, podemos ver a variação da sensibilidade, em função do tamanho de grão dos filmes de ZnO, produzidos com diferentes densidades de potência, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa.

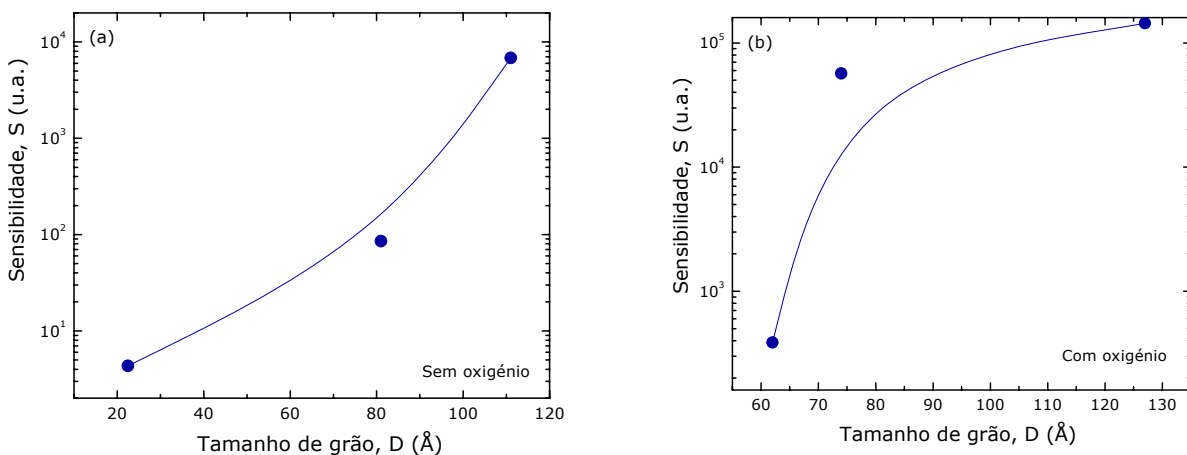


Figura 4-5 Variação da sensibilidade, em função do tamanho de grão, dos filmes de ZnO intrínseco produzidos (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, durante a deposição.

4.1.1.2. Influência da pressão parcial de oxigénio

Na figura 4-6, podemos ver os ciclos de redução e de oxidação, ao longo do tempo, obtidos para os filmes de ZnO intrínseco, produzidos com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.

É fácil verificarmos que a sensibilidade aumenta até à pressão parcial de oxigénio de $5,0 \times 10^{-3}$ Pa, voltando a diminuir.

O tempo de resposta é de 18,7 min, 3,5 min, 3,29 min e 2,48 min, para os filmes produzidos sem oxigénio e com uma pressão parcial de oxigénio de $1,9 \times 10^{-3}$ Pa, $5,0 \times 10^{-3}$ Pa e $6,0 \times 10^{-3}$ Pa, respectivamente. Verificamos que o tempo de resposta diminui com o aumento da pressão parcial de oxigénio.

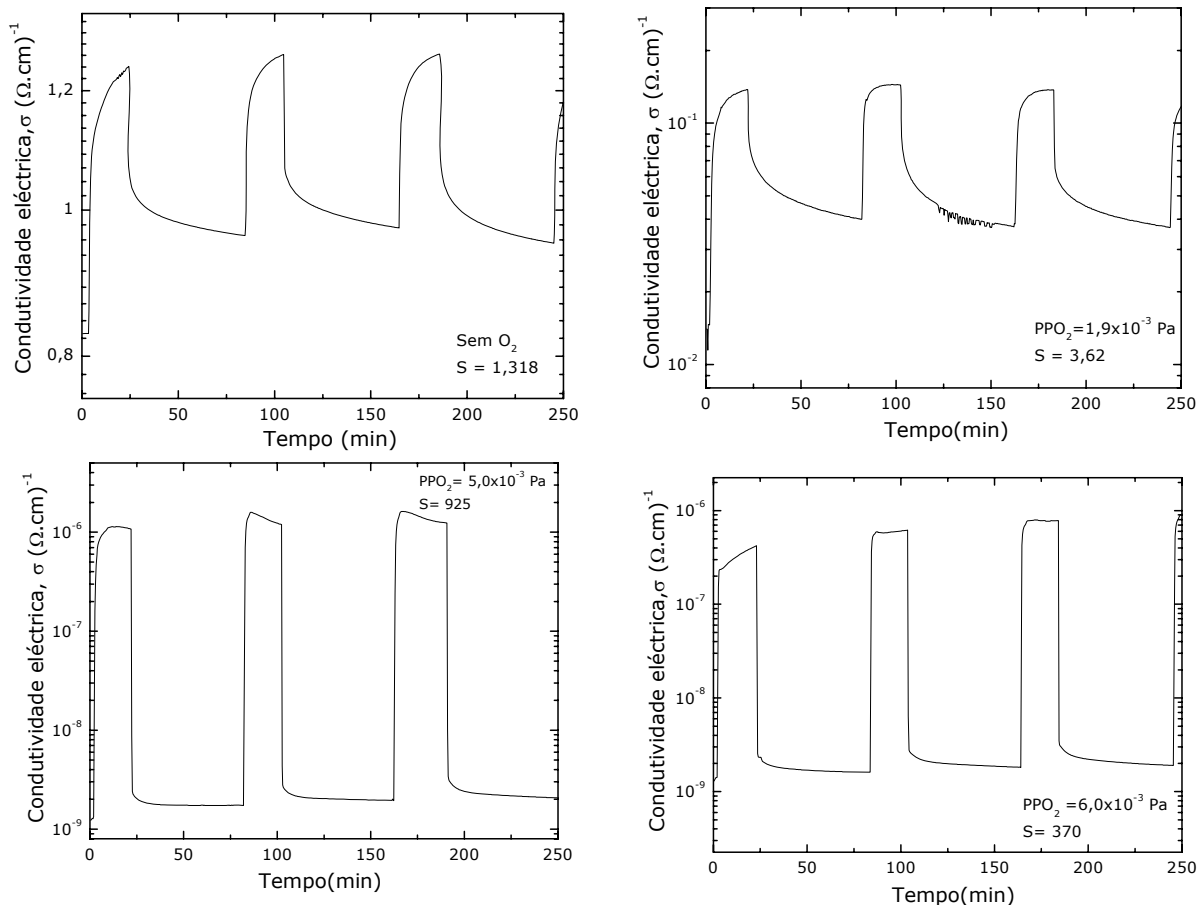


Figura 4-6 Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositado à temperatura ambiente, com diferentes pressões parciais de oxigénio e com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.

A variação da sensibilidade, em função da pressão parcial de oxigénio, está representada na figura 4-7. Os filmes foram produzidos com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.

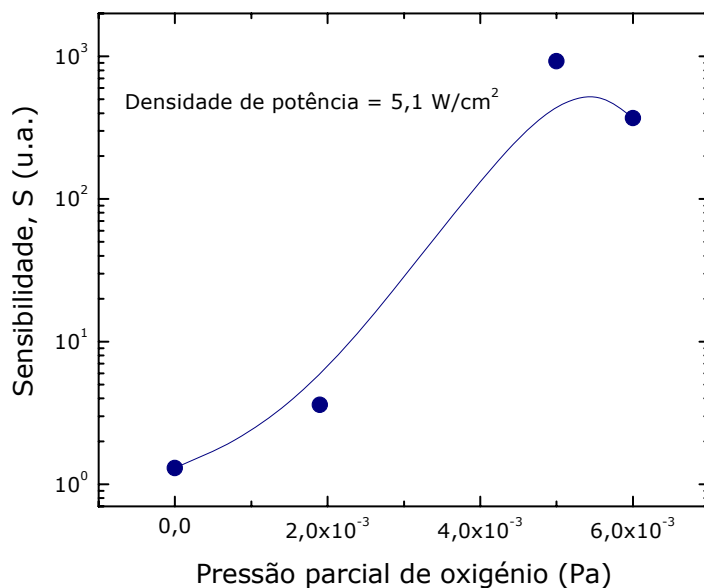


Figura 4-7 Variação da sensibilidade, em função da pressão parcial de oxigénio, dos filmes de ZnO intrínseco produzidos com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.

Podemos observar que, a sensibilidade aumenta, com a pressão parcial de oxigénio, diminuindo depois, ligeiramente, para valores superiores a $5,0 \times 10^{-3}$ Pa. Como verificámos anteriormente, há um aumento na cristalinidade, com o aumento da pressão parcial de oxigénio, indicando que o filme é mais estequiométrico e apresenta menos lacunas de oxigénio.

Por esta razão, os filmes de ZnO, depositados com pressões parciais de oxigénio mais elevadas, possuem uma maior quantidade de átomos, possíveis de serem desadsorvidos das suas superfícies, originando uma maior variação na condutividade, quando são expostos à radiação ultra violeta.

Na figura 4-8, é mostrada a variação da sensibilidade, em função do tamanho do grão, dos filmes de ZnO, produzidos com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$ e com diferentes pressões parciais de oxigénio.

Verificamos que, também neste caso, a sensibilidade aumenta com o aumento do tamanho do grão.

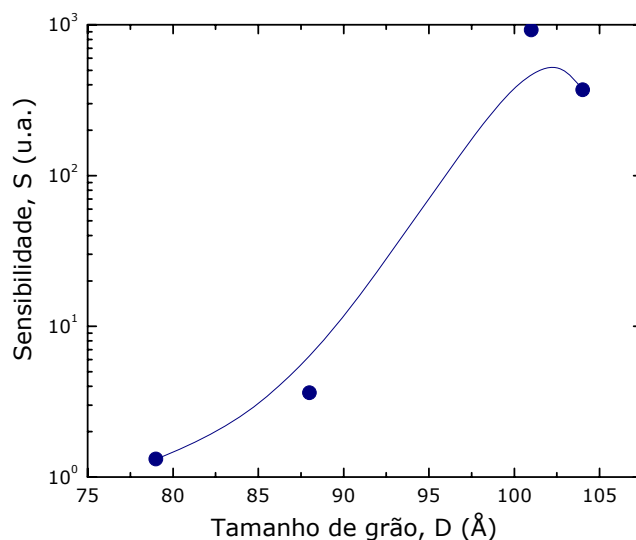


Figura 4-8 Variação da sensibilidade, em função do tamanho de grão, dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$, e com variação da pressão parcial de oxigénio.

4.1.1.3. Influência da espessura

Nesta série, foi estudada a variação da sensibilidade, em função da espessura, em amostras de ZnO intrínseco, produzidas sem a utilização de oxigénio e com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa e com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$. Escolhemos esta densidade de potência, pois foi a que apresentou uma maior sensibilidade à radiação ultra violeta, nos estudos efectuados anteriormente.

Na figura 4-9, estão representadas as curvas de redução e oxidação, ao longo do tempo, de filmes finos de ZnO intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e sem a utilização de oxigénio durante a deposição.

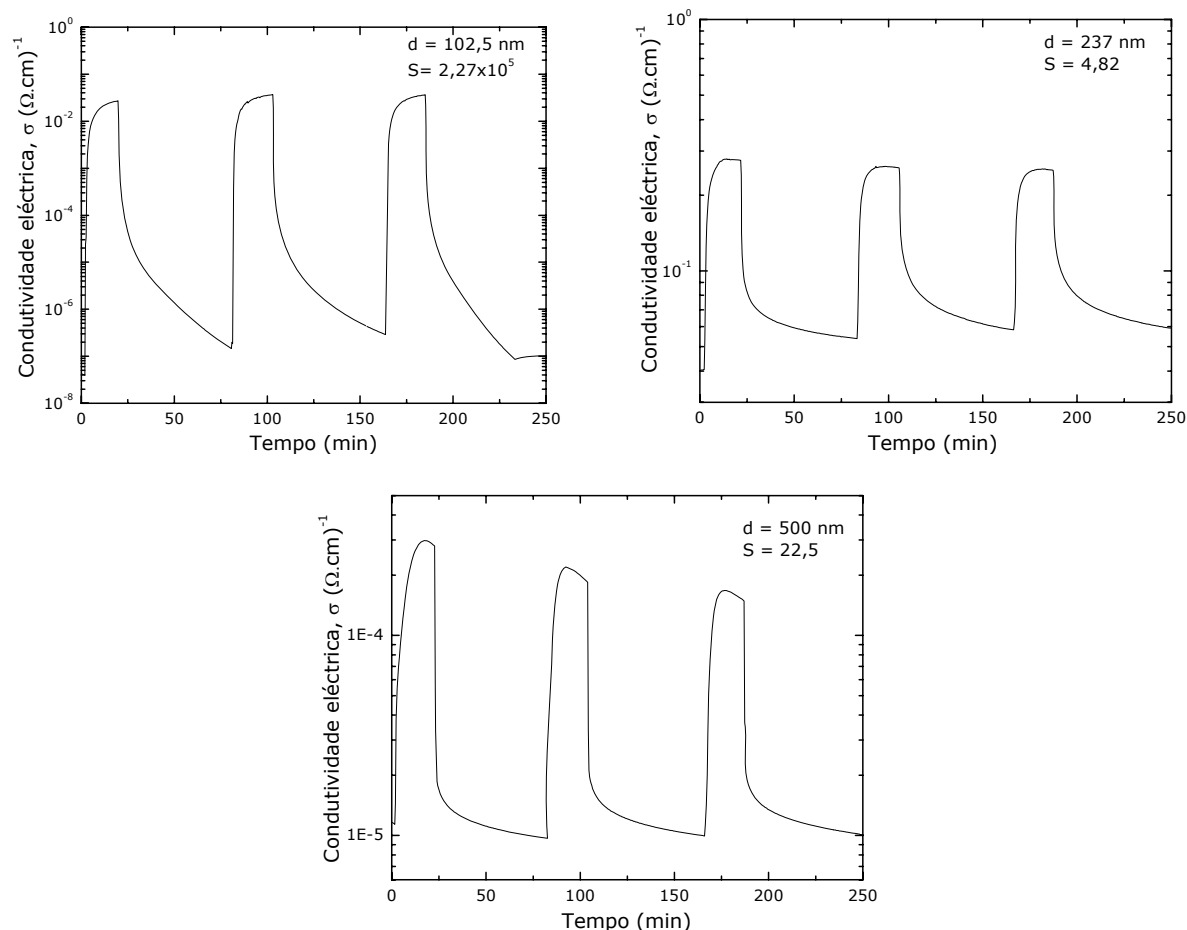


Figura 4-9 Variação da condutividade, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositado à temperatura ambiente, com diferentes espessuras, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e sem a utilização de oxigénio durante a deposição.

Verificamos que a sensibilidade diminui, consideravelmente, com o aumento da espessura, aumentando ligeiramente para a espessura mais elevada. O filme com menor espessura, apresenta uma sensibilidade, à radiação ultra violeta, superior a cinco ordens de grandeza.

Os tempos de resposta são de 1,59 min, 4,46 min e 2,10 min, para os filmes com as espessuras 102,5 nm, 237 nm e 500 nm, respectivamente. Verificámos que o tempo de resposta dos detectores aumenta inicialmente, voltando depois a diminuir. Verificámos ainda que o tempo de resposta diminui com o aumento da sensibilidade.

Na figura 4-10, estão representados os ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de filmes finos de ZnO intrínseco, com diferentes espessuras, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, durante a deposição.

É possível observarmos que a sensibilidade diminui, ligeiramente, com o aumento da espessura, voltando depois a aumentar. A sensibilidade obtida foi superior a três ordens de grandeza.

O tempo de resposta à radiação ultra violeta, foi de 1,42 min, 7,05 min e 4,47 min, para as espessuras, 116 nm, 220 nm e 410 nm, respectivamente. Este tempos aumentam com o aumento da espessura, voltando depois a diminuir.

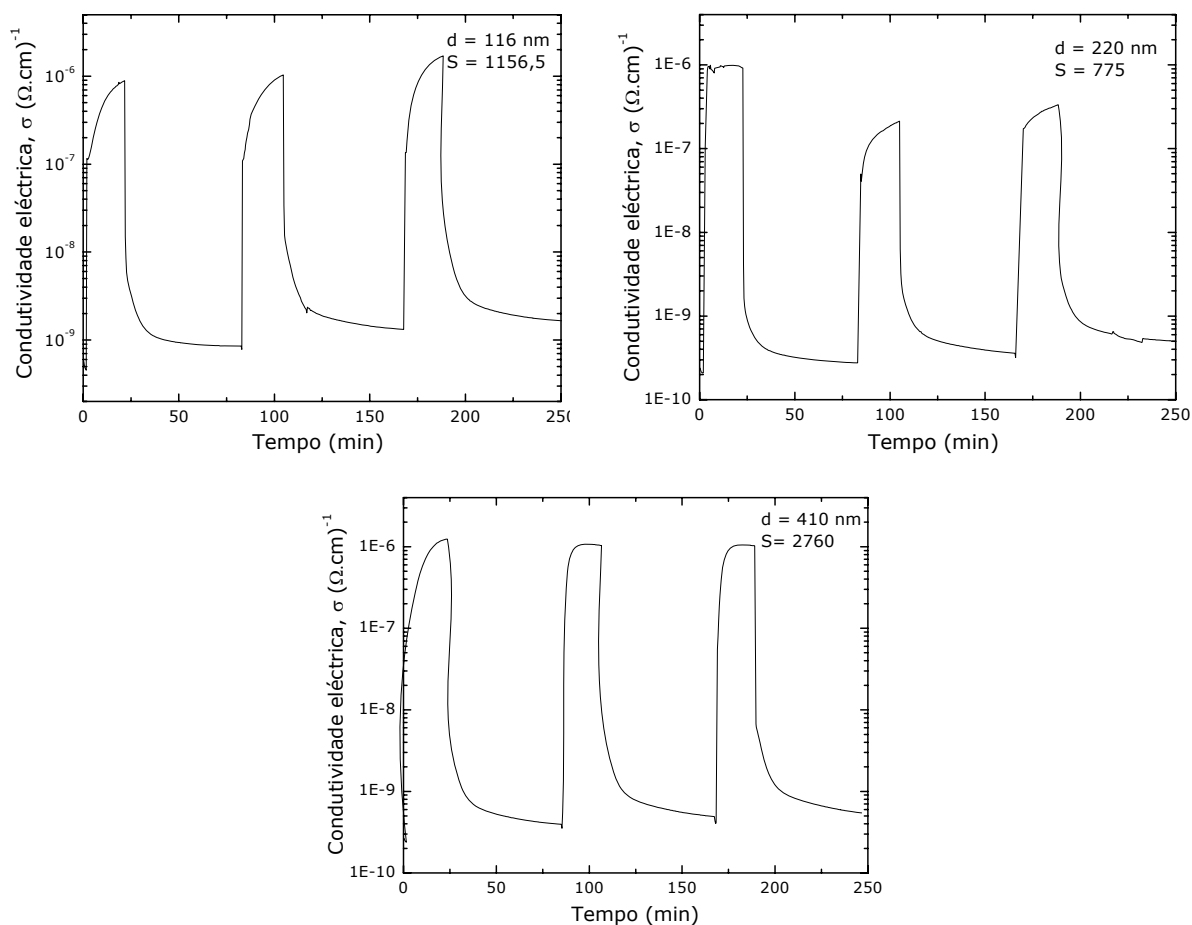


Figura 4-10 Ciclos de redução e oxidação, ao longo do tempo, de amostras de ZnO intrínseco, depositado à temperatura ambiente, com diferentes espessuras, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ e com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ durante a deposição.

Na figura 4-11, apresentamos a variação da sensibilidade à radiação ultra violeta, em função da espessura das amostras de ZnO intrínseco, produzidas com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

Verificamos que a sensibilidade dos filmes produzidos, sem oxigénio, diminui significativamente com o aumento da espessura. Como vimos anteriormente, os filmes com maior espessura apresentam uma estrutura mais compacta, possuindo uma menor área superficial, através da qual se dá a adsorção de átomos de oxigénio. Apresentam, também, outras orientações cristalográficas (para além do plano cristalográfico (002)), o que pode justificar o ligeiro aumento da sensibilidade.

Em relação aos filmes produzidos com oxigénio observamos o efeito contrário. A sensibilidade à radiação ultra violeta, aumenta ligeiramente, com o aumento da espessura. Na figura 3-45 (b),

observamos que a cristalinidade aumenta com a espessura, possuindo uma maior estequiometria que vai promover a desadsorção de átomos de oxigénio, quando expostos à radiação ultra violeta.

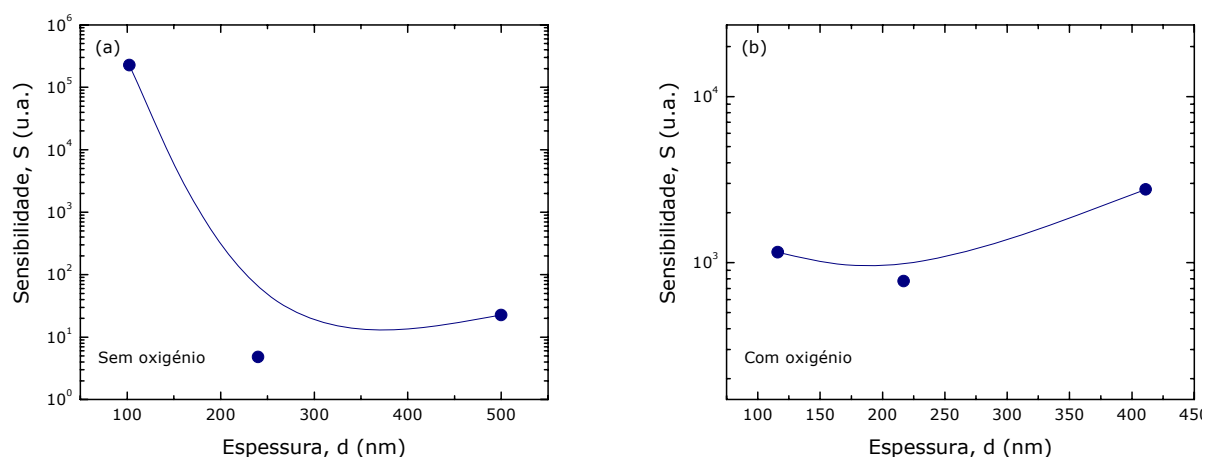


Figura 4-11 Variação da sensibilidade, em função da espessura dos filmes de ZnO intrínseco, produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa, durante a deposição.

Na figura 4-12, está representada graficamente a variação da sensibilidade à radiação ultra violeta, em função do tamanho de grão, das amostras de ZnO intrínseco, com diferentes espessuras, produzidas com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa.

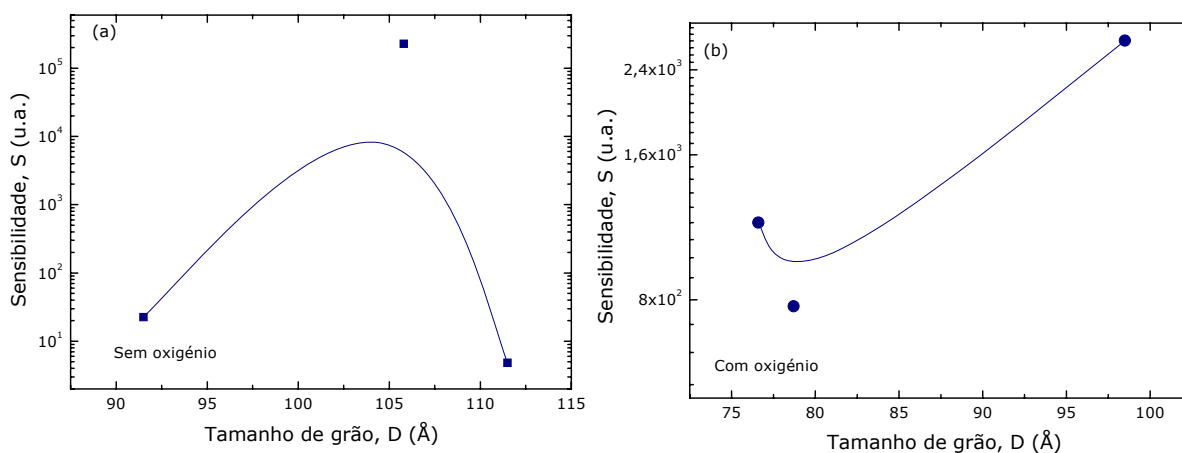


Figura 4-12 Variação da sensibilidade, em função do tamanho de grão, dos filmes de ZnO intrínseco produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, (a) sem a utilização de oxigénio e (b) com a utilização de uma pressão parcial de oxigénio de $1,8 \times 10^{-3}$ Pa, durante a deposição.

Verificamos que, nos filmes produzidos sem oxigénio, a sensibilidade, inicialmente, aumenta com o aumento do tamanho de grão, voltando depois a diminuir. Relativamente às amostras produzidas com oxigénio, a sensibilidade diminui, ligeiramente, com o aumento do tamanho de grão, aumentando depois, significativamente.

4.1.2. Resumo

Foram testados filmes finos de óxido de zinco intrínseco, depositados com variação de alguns parâmetros de deposição: densidade de potência rf, pressão parcial de oxigénio e tempo de deposição (fazendo variar a espessura).

Relativamente aos filmes depositados com diferentes densidades de potência rf, testámos uma série produzida sem oxigénio e outra produzida com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa. Em ambos os casos, a sensibilidade dos filmes, diminui com o aumento da densidade de potência. Com os filmes produzidos sem oxigénio, obtivemos uma sensibilidade máxima de $6,85 \times 10^3$ (u.a.), para a densidade de potência de $3,8 \text{ W/cm}^2$ (que equivale a uma potência rf de 75 W). Com os filmes produzidos com oxigénio, obtivemos uma sensibilidade máxima de $1,44 \times 10^6$ (u.a.) (ou seja temos uma variação na condutividade em mais de seis ordens de grandeza), com os filmes produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ (que corresponde a uma potência rf de 125 W).

Para os filmes produzidos com variação da pressão parcial de oxigénio, observámos que a sensibilidade aumenta com o aumento da PPO_2 . A sensibilidade máxima obtida foi de 925 (u.a.), com o filme produzido com uma PPO_2 de $5,0 \times 10^{-3}$ Pa. Estes filmes, foram produzidos com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$. Teria sido interessante, termos depositado uma série de filmes com variação da PPO_2 mas, com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$, pois foi para este valor que obtivemos a sensibilidade máxima, no estudo anterior mas já não dispunhamos de tempo, ficando para estudos posteriores.

Relativamente ao estudo, com a variação da espessura, os filmes foram produzidos com uma densidade de potência de $6,4 \text{ W/cm}^2$ (densidade de potência para a qual obtivemos a máxima sensibilidade). Nos filmes produzidos sem oxigénio, a sensibilidade diminui significativamente com o aumento da espessura, onde a máxima sensibilidade obtida foi de $2,27 \times 10^5$ (u.a.), com os filmes de menor espessura. Nos produzidos com oxigénio, a sensibilidade aumenta ligeiramente, com o aumento da espessura, apresentando um valor máximo de $2,76 \times 10^3$ (u.a.) para o filme mais espesso.

A maioria dos filmes testados, neste estudo, e possuindo diferentes parâmetros de deposição, apresentam um aumento da sensibilidade à radiação ultra violeta com o aumento do seu tamanho de grão.

Pode-se então concluir que, as melhores condições de deposição, para obter um detector de radiação ultra violeta com a máxima sensibilidade, serão uma densidade de potência rf de $6,4 \text{ W/cm}^2$, uma pressão parcial de oxigénio aproximadamente de $2,0 \times 10^{-3}$ Pa e uma espessura entre os 100 e 150 nm.

De acordo com os diferentes autores consultados [1-5], a sensibilidade máxima obtida com um detector de radiação UV foi superior a 10^7 , obtida por Bender *at al.* [2].

É ainda de salientar que, ao submetermos os filmes de ZnO intrínseco aos vários ciclos de redução e oxidação, verificámos algumas características apresentadas por estes detectores:

- No ciclo de oxidação, os filmes apresentam um tempo de resposta bastante elevado, apresentando depois uma saturação ao atingir o valor máximo de condutividade;
- Após atingir o valor máximo de condutividade, verificamos que, se protegermos o filme da radiação ultra violeta, a condutividade deste diminui instantaneamente;
- O tempo de decaimento, no ciclo de oxidação, é mais elevado se introduzirmos oxigénio ou ozono na câmara do que se realizarmos a oxidação em vácuo.

4.2. TRANSÍSTORES DE FILMES FINOS

Actualmente a electrónica transparente é uma tecnologia em grande desenvolvimento. Os óxidos semicondutores são, por esta razão, um material com muito interesse, pois combinam simultaneamente a sua elevada ou baixa condutividade com a sua elevada transmitância.

De seguida, tentaremos mostrar como é possível utilizar os materiais estudados no âmbito deste trabalho, em TFTs transparentes.

4.2.1. Introdução

Como já foi dito anteriormente, os óxidos estudados têm o objectivo de serem utilizados em dispositivos transparentes. No capítulo anterior, apresentámos a utilização do óxido de zinco intrínseco, como detector de radiação ultra violeta. Neste capítulo, apresentaremos alguns resultados referentes à utilização do IZO e do ZnO intrínseco em TFTs, obtendo-se um TFT transparente. Com excepção do dieléctrico, todas as camadas são formadas por óxidos semicondutores transparentes.

Os óxidos semicondutores estudados no âmbito desta tese, já foram utilizados na produção de TFTs. Na figura 4-13, temos dois esquemas de TFTs produzidos com os óxidos estudados. Em ambas as configurações, foram utilizados o ITO (Indium Tin Oxide) e o ATO (Aluminium and Titanium Oxide) como eléctrodo porta e dieléctrico, respectivamente.

Na primeira configuração foi utilizado o ZnO intrínseco, como semiconductor, para a formação do canal. Neste caso, a concentração base de electrões tem de ser baixa, para aumentar a mobilidade dos portadores de carga [6]. Esta camada foi depositada com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$ e sem a utilização de oxigénio. Para a formação dos eléctrodos fonte e dreno, foi utilizado o GZO (Gallium Zinc Oxide), que é um óxido semiconductor, com uma resistividade próxima dos $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

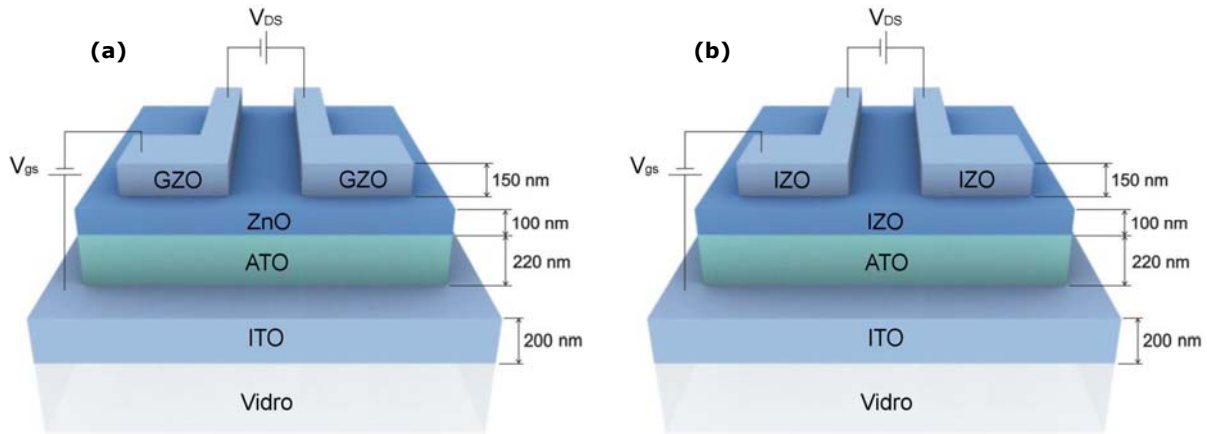


Figura 4-13 Ilustração esquemática da estrutura do TFT produzido com os filmes de (a) ZnO intrínseco e (b) IZO [6].

Na segunda configuração apresentada, utilizámos o IZO, para formar as camadas do semicondutor e dos eléctrodos fonte e dreno. A diferença entre o IZO utilizado como semicondutor e o utilizado como fonte e dreno, reside na quantidade de oxigénio introduzido durante o crescimento do filme. Na deposição do IZO, para formação do canal, utilizou-se uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-2}$ Pa, enquanto que, para a formação da fonte e do dreno, utilizou-se uma pressão parcial de oxigénio de $2,3 \times 10^{-3}$ Pa (com resistividade aproximada de 5×10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$). Em ambas as camadas, a densidade de potência foi de $5,1$ W/cm².

4.2.2. Resultados obtidos

Na figura 4-14, são mostradas as curvas características de um TFT: (a) Curvas de saída (corrente entre a fonte e o dreno, em função da tensão aplicada entre a fonte e o dreno), para diferentes valores de V_{GS} e (b) curva de entrada (corrente entre a fonte e o dreno, em função da tensão aplicada à porta) para um valor constante de V_{DS} .

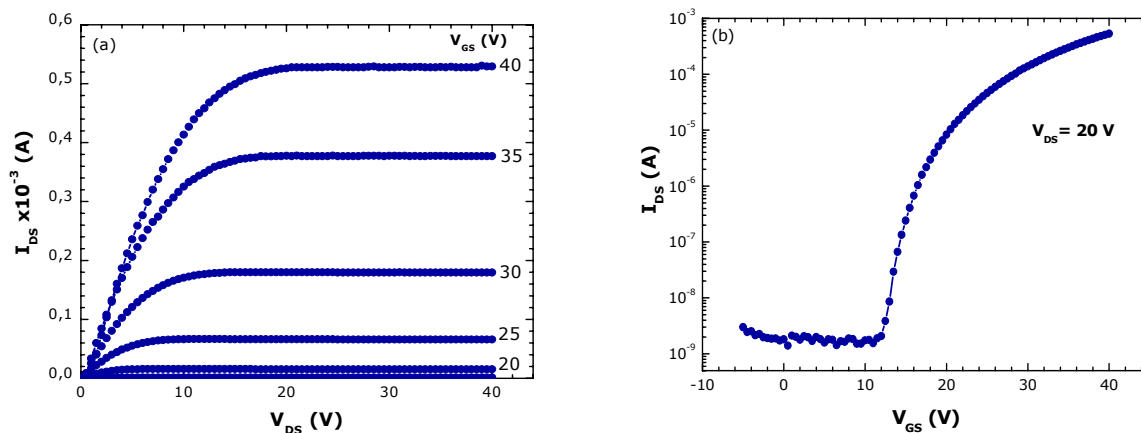


Figura 4-14 Curvas características de um TFT, utilizando como semicondutor o óxido de zinco intrínseco e, como fonte e dreno, o óxido de zinco dopado com gálio: (a) Curvas de saída e (b) curva de entrada.

O semiconductor utilizado neste caso, foi o óxido de zinco intrínseco, crescido com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$, sem a presença de oxigénio. Estes filmes são mais estequiométricos, apresentando menor quantidade de defeitos estruturais [7] (comprovado pelos difractógramas de raios-X, mostrados na figura 3-28).

Através das curvas de saída, verificamos que a corrente de saturação é de aproximadamente $530 \mu\text{A}$, com uma tensão aplicada à porta de 40 V . Apesar do elevado valor obtido, para a corrente de saturação, o dispositivo apresenta uma região de saturação bem demarcada (evidenciada pela parte plana de cada curva, obtida com diferentes valores de I_{DS} , para valores elevados de V_{DS}), o que indica que toda a espessura do canal de ZnO é depletida. Este tipo de comportamento é o mais indicado, pois os transístores que apresentam este comportamento, têm uma impedância de saída maior.

Pela curva de entrada, é possível observarmos que o canal formado no semiconductor é do tipo-n, uma vez que só são gerados electrões, quando é aplicada uma diferença de potencial, V_{GS} , positiva. Obteve-se um elevado valor de I_{DS} , cerca de $530 \mu\text{A}$, para os valores de $V_{GS} = 40 \text{ V}$ e $V_{DS} = 20 \text{ V}$. Apesar do elevado valor obtido, é observado um bom estrangulamento do canal e a corrente de saturação é bem definida, indicando que este TFT tem um funcionamento que está de acordo com a teoria dos transístores de efeito campo [7].

Apresenta uma mobilidade de saturação de $\mu_{\text{sat}} = 27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. O elevado valor da mobilidade está relacionado com a boa qualidade da camada de ZnO (elevada cristalinidade e uma baixa concentração de lacunas de oxigénio e/ou de átomos intersticiais de Zn), e também a boa interface entre as camadas canal (semiconductor) – isolante (dieléctrico) [7].

As curvas características de um TFT(a) de saída e (b) de entrada, utilizando o IZO como fonte e dreno e para formação do canal, são mostradas na figura 4-15.

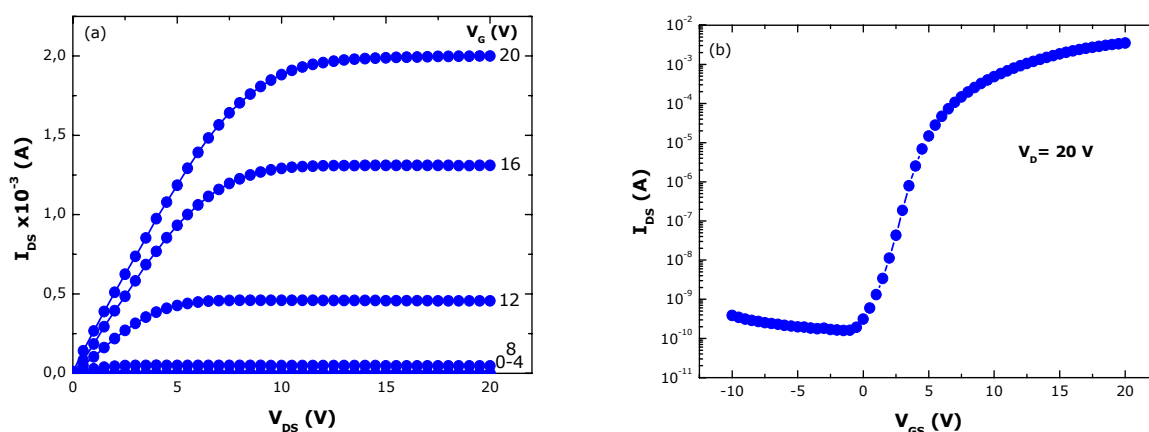


Figura 4-15 Curvas características de um TFT, utilizando como semiconductor, fonte e dreno, o óxido de índio dopado com zinco: (a) Curvas de saída e (b) curva de entrada.

É possível observarmos, através das curvas de saída que, com estes transístores, se obtém uma corrente de saturação de aproximadamente 2 mA, com uma tensão, aplicada à porta, de 20 V. Também este dispositivo apresenta uma região de saturação bem demarcada.

Pela curva de entrada observamos que o canal formado no semicondutor é, também, do tipo-n. Só são gerados electrões, quando é aplicada uma diferença de potencial, V_{GS} , positiva. Obteve-se um elevado valor de I_{DS} , cerca de 2 mA, para um valor de $V_{GS} = 20$ V e $V_{DS} = 20$ V. Apesar do elevado valor obtido é observado um bom estrangulamento do canal e a corrente de saturação é bem definida, indicando que este TFT tem um funcionamento que está de acordo com a teoria dos transístores de efeito campo.

Apresenta uma mobilidade de saturação de $\mu_{sat} = 56$ cm²/Vs.

Os transistores de filmes finos de silício, amorfo e policristalino, são os mais utilizados na indústria dos mostradores planos e da microelectrónica, em geral. No entanto, estes apresentam algumas desvantagens, quando comparados com os TFTs transparentes, fabricados com diferentes camadas de óxidos semicondutores e transparentes [6,7]:

- Os TFTs de silício são fotossensíveis e degradam-se na presença de radiação;
- A mobilidade de saturação dos TFTs de óxidos semicondutores é muito mais elevada que a apresentada pelos TFTs de silício, que têm um valor inferior a 2 cm²/Vs;
- O facto dos TFTs de silício serem opacos, limita a sua razão de abertura numa matriz activa (o que é de grande importância quando se pretende fazer o endereçamento dos OLEDs, por exemplo);
- O facto de se conseguir produzir TFTs, baseados em óxidos semicondutores, à temperatura ambiente, torna possível a sua utilização em substratos flexíveis. O mesmo não acontece com os TFT de silício, para os quais é necessária a utilização de uma temperatura relativamente elevada, para o seu processamento.

4.3. REFERÊNCIAS

- [1] P. Sharma, K. Sreenivas, "*Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering*", Journal of Applied Physics **vol. 3** nº7 (2003), p. 3963-3970.
- [2] M. Bender, E. Fortunato, P. Nunes, I. Ferreira, A. Marques, R. Martins, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, "*Highly sensitive ZnO ozone detectors at room temperature*", Japanese Journal of Applied Physics **vol. 42**, (2003) p. L435-L437.

-
- [3] R. Martins, R. Igreja, A. Marques, A. Pimentel, A. Gonçalves, E. Fortunato, "**Room temperature dc and ac electrical behaviour of undoped ZnO films under UV light**", Materials Science & Engineering B **vol. 188**, (2005) p. 135-140.
- [4] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, "**Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor**", Sensors and Actuators B **vol. 66**, (2000) p. 277-279.
- [5] F. Chaabouni, M. Abaab, B. Rezig, "**Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature**", Sensors and Actuators B **vol. 100** (2004) p. 200-204.
- [6] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, "**Fully Transparent ZnO Thin-Film Transistor produced at Room temperature**", Advanced Materials **vol. 17** n°5, (2005) p. 590-594.
- [7] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, L. Pereira, "**Wide-bandgap high-mobility thin-film transistor produced at room temperature**", Applied Physics Letters **vol. 85** n°13, (2004) p. 2541-2543.

5. CONCLUSÕES

Education is what remains after one has forgotten what one has learned in school.

Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is not to stop questioning.

Albert Einstein

5. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho pretendíamos otimizar os parâmetros de deposição dos filmes finos de IZO e de ZnO intrínseco e estudar as suas propriedades eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas e a sua utilização em detectores de radiação ultra violeta e TFTs.

Para a optimização dos parâmetros de deposição, foram variadas algumas condições de deposição. Nos filmes finos de IZO, variámos a densidade de potência de rádio frequência, a pressão parcial de oxigénio e a pressão de deposição. Para os filmes finos de ZnO intrínseco, foram variados a densidade de potência de rádio frequência, a pressão parcial de oxigénio e o tempo de deposição (variando-se assim a espessura dos filmes produzidos).

Com a caracterização dos filmes de IZO observámos que a razão de crescimento aumenta com o aumento da densidade de potência e com a pressão de deposição e diminui com o aumento da pressão parcial de oxigénio. Obtivemos um máximo de 220 Å/min, para o filme depositado com uma PPO₂ de 1,1x10⁻³ Pa, uma densidade de potência de 9,1 W/cm² e uma pressão de deposição de 0,17 Pa.

Verificámos que a resistividade eléctrica aumenta com o aumento da PPO₂ e densidade de potência e diminui com o aumento da pressão de deposição. O valor mais baixo de 5,26x10⁻⁴ Ω.cm, foi obtido com o filme produzido com uma PPO₂ de 1,1x10⁻³ Pa, uma densidade de potência de 9,1 W/cm² e uma pressão de deposição de 0,11 Pa. O valor da mobilidade de Hall mais elevado foi de 60 cm²/Vs, obtido com o filme produzido com uma PPO₂ de 1,1x10⁻³ Pa, uma densidade de potência de 5,1 W/cm² e uma pressão de deposição de 0,11 Pa.

Todos os filmes de IZO estudados apresentam uma transmitância na região do visível, de aproximadamente 80%. Na região do infravermelho, a transmitância diminui com a diminuição da PPO₂, diminuindo também com o aumento da densidade de potência, não variando significativamente com a variação da pressão de deposição. O aumento da PPO₂ origina uma diminuição das lacunas de oxigénio, enquanto o aumento da densidade de potência promove um aumento de defeitos na rede cristalina, o que vai originar uma diminuição da transmitância, na região do infravermelho.

Este filmes possuem ainda uma energia do hiato óptico que varia ente 3,70 e 3,92 eV, valores muito próximos do teórico, que é de 3,75 eV.

Nos difractogramas de raios-X, verificámos que todos os filmes de IZO possuem um pico predominante, situado aproximadamente a 2θ=30,5°, correspondente ao plano (222), associado à estrutura cúbica do tipo bixbyite do In₂O₃, pois a percentagem de ZnO na rede é de apenas 10,3%.

Todos os filmes apresentam uma estrutura poli/nanocristalina, com excepção dos produzidos com baixas densidades de potência, que apresentam uma estrutura polimorfa (constituída por uma fase amorfa e por pequenos nanocristais).

Relativamente à morfologia, as imagens obtidas por SEM e AFM, mostram que os filmes possuem uma estrutura muito compacta, uma superfície muito lisa e um tamanho de grão também muito pequeno. A rugosidade superficial varia, aproximadamente entre 0,5 nm e 1,5 nm. O tamanho de grão, destes filmes, determinado pela equação de Scherrer, varia entre 1,66 nm e 2,81nm, confirmando que este filmes possuem um grão muito pequeno.

Com a caracterização dos filmes de ZnO intrínseco, observámos que a razão de crescimento aumenta com o aumento da densidade de potência e diminui com o aumento da pressão parcial de oxigénio. Relativamente à sua variação com a espessura, aumenta com o aumento da espessura, para os filmes produzidos sem oxigénio e diminui com o aumento da espessura, para os filmes produzidos com oxigénio. Obteve-se um máximo de 170 Å/min, para o filme depositado sem oxigénio e uma densidade de potência de 7,8 W/cm².

Quando caracterizados eléctricamente, verificámos que possuem uma resistividade eléctrica bastante elevada, podendo variar entre valores de aproximadamente 4,0x10⁻² Ω.cm e 1,13x10⁹ Ω.cm, o que nos permite obter óxidos semicondutores muito distintos, através da variação dos parâmetros de deposição. Os filmes produzidos na presença de oxigénio apresentam uma resistividade mais elevada do que aqueles que são produzidos sem oxigénio, indicando que estes possuem uma menor quantidade de átomos de Zn intersticiais e menor número de lacunas.

Todos os filmes de ZnO intrínseco apresentam o mesmo valor de transmitância, na região do visível e do infravermelho, sendo aproximadamente de 90%. No entanto, os filmes produzidos com uma densidade de potência de 9,1 W/cm², apresentam uma transmitância mais baixa, indicando que as densidades de potências mais elevadas favorecem o crescimento de filmes com um carácter mais metálico.

Possuem, ainda, uma energia do hiato óptico que varia ente 3,38 eV e 3,45 eV, valores muito próximos do teórico, que é de 3,34 eV. Verificámos que todos os filmes de ZnO, possuem duas transições directas distintas, uma correspondente à transição característica do ZnO intrínseco e outra correspondente a nano cristais existentes no filme ou a impurezas.

Nos difractogramas de raios-X, verificámos que todos os filmes de ZnO intrínseco possuem um pico predominante, situado aproximadamente a 2θ=34,0°, correspondente ao plano (002), associado à estrutura hexagonal do ZnO, com crescimento preferencial, perpendicular ao substrato.

Todos os filmes apresentam uma estrutura policristalina, com excepção dos produzidos com densidades de potência superiores a 6,4 W/cm², que apresentam uma estrutura amorfa. Foi ainda verificado que os filmes mais espessos apresentam mais picos, para além do correspondente ao plano (002), indicando uma pequena variação na orientação cristalográfica.

Relativamente à morfologia, as imagens obtidas por SEM e AFM, mostram que os filmes possuem uma estrutura muito compacta, uma superfície muito lisa e um tamanho de grão muito pequeno. A rugosidade superficial varia, aproximadamente entre 0,69 e 4,79. O tamanho do grão, destes

filmes, determinado recorrendo à equação de Scherrer, varia entre 2,3 nm e 14,0 nm, sendo observada uma maior variação nos filmes produzidos com diferentes densidades de potência.

Após o estudo das propriedades apresentadas por estes filmes, estudámos a sua aplicabilidade a dispositivos electrónicos e transparentes.

Quando iniciámos o estudo da utilização dos filmes de ZnO, como detectores de radiação ultra violeta, realizámos uma série de testes, para percebermos a melhor forma de sequência dos ciclos de redução e oxidação. Com estes testes, foram detectadas algumas características, sendo de salientar:

- Após o ciclo de redução, se protegemos o filme da radiação ultra violeta, a condutividade deste diminui instantaneamente, ou seja, não possui memória;
- O tempo de decaimento da condutividade, durante o ciclo de oxidação, é mais elevado, se introduzirmos oxigénio ou ozono na câmara, do que se realizarmos o ciclo de oxidação em vácuo.

Todos os filmes de ZnO intrínseco foram testados quando utilizados como detectores de radiação ultra violeta. Observámos que a sensibilidade à radiação ultra violeta diminui com o aumento da densidade de potência, aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio, diminui com a espessura, para os filmes produzidos sem oxigénio e aumenta com a espessura, para os filmes produzidos com oxigénio.

A maioria dos filmes estudados, apresenta um aumento da sensibilidade, com o aumento do tamanho de grão.

No fim dos testes, concluímos que o filme de ZnO mais indicado, para ser utilizado como detector de radiação ultra violeta, é o que foi produzido com uma densidade de potência rf de $6,4 \text{ W/cm}^2$, uma pressão parcial de oxigénio de aproximadamente $2,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ e uma espessura entre os 100 nm e os 150 nm. A sensibilidade apresentada por este filme é de $1,44 \times 10^6$ (u.a.), ou seja, apresenta uma variação na condutividade superior a seis ordens de grandeza.

Por fim, apresentámos o exemplo de dois transístores de filmes finos produzidos com os filmes estudados e caracterizados ao longo deste trabalho.

Estes TFTs apresentam a grande vantagem de serem produzidos à temperatura ambiente, podendo ser utilizados em substratos poliméricos e flexíveis. São dispositivos que não são fotossensíveis nem se degradam com a radiação e apresentam uma mobilidade de saturação consideravelmente mais elevada que a apresentada pelos actuais TFTs de silício (que apresentam uma mobilidade inferior a $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

Para os TFTs produzidos com ZnO para a formação do canal, foi utilizado o filme obtido com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$, sem a presença de oxigénio e uma espessura aproximada de 100 nm.

Nos TFT produzidos com IZO, utilizámos para formação do canal, o filme crescido com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-2}$ Pa e como fonte e dreno o filme crescido com uma pressão parcial de oxigénio de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa, ambos com uma densidade de potência de $5,1 \text{ W/cm}^2$.

Os TFTs produzidos com ZnO, possuem uma mobilidade de saturação de $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, enquanto os TFTs produzidos com IZO apresentam uma mobilidade de saturação de $56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ambos os TFTs produzidos são do tipo-n, apresentando uma região de saturação bem demarcada, o que indica que toda a espessura do canal é depletada.


Consideramos que os objectivos deste trabalho foram conseguidos, tendo-se obtido filmes finos com boas propriedades eléctricas e ópticas, necessárias para a sua utilização em dispositivos como os detectores de radiação ultra violeta e os transístores de filmes finos.

Anexos

- **Fichas dos difractogramas de raios-X do In_2O_3 para a risca $\text{K}\alpha$ do cobre**
- **Fichas dos difractogramas de raios-X do ZnO para a risca $\text{K}\alpha$ do cobre**
- **Diagrama de aplicações dos filmes produzidos**
- **Publicações no âmbito desta dissertação**

FICHAS DOS DIFRACTÓGRAMAS DE RAIOS-X DO In_2O_3 PARA A RISCA $K\alpha$ DO COBRE

76-0152		Wavelength= 1.54060					C				
In2O3		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Indium Oxide											
		12.359	3	1	1	0	68.020	22	7	2	1
		17.513	2	2	0	0	69.445	11	6	4	2
		21.491	33	2	1	1	70.857	2	0	3	7
		24.865	1	2	2	0	73.646	18	7	3	2
		27.856	5	3	1	0	75.025	30	8	0	0
		30.577	999*	2	2	2	76.395	20	8	1	1
		33.094	102	3	2	1	77.757	12	8	2	0
		35.452	272	4	0	0	79.113	15	6	5	3
		37.681	58	4	1	1	80.462	7	8	2	2
		39.803	10	4	2	0	81.806	20	7	4	3
		41.834	5	3	3	2	83.146	43	6	6	2
		43.788	7	4	2	2	84.481	5	2	5	7
		45.675	60	4	3	1	85.814	24	0	4	8
		49.279	31	5	2	1	87.144	5	8	3	3
		51.009	339	4	4	0	88.473	5	2	4	8
		52.697	23	0	3	5	89.801	18	7	6	1
		54.349	4	6	0	0					
		55.967	34	6	1	1					
		57.554	8	0	2	6					
		59.114	24	5	4	1					
		60.649	213	6	2	2					
		62.162	22	1	3	6					
		63.653	33	4	4	4					
		65.126	19	5	4	3					
		66.581	8	0	4	6					
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 12.53											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++											
Ref: Zachariasen, W.H., Skr. Nor. Vidensk.-Akad., Kl. 1: Mat.-Naturvidensk. Kl., 1928, 1 (1928)											
Sys.: Cubic S.G.: I213 (199)											
a: 10.12(3)	b:	c:	A:	C:							
α :	β :	γ :	Z: 16	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 7.117 Dm: ICSD # : 033649											
Peak height intensity. Mn2 O3 type. PSC: cI80. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Zachariasen, W.H., Skr. Nor. Vidensk.-Akad., Kl. 1: Mat.-Naturvidensk. Kl., 1928, 1 (1928). Mwt: 277.64. Volume[CD]: 1036.43.											

 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

FICHAS DOS DIFRACTÓGRAMAS DE RAIOS-X DO ZnO PARA A RISCA K α DO COBRE

89-1397		Wavelength= 1.54060				C
ZnO		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.737	569	1	0	0
		34.379	415	0	0	2
		36.215	999*	1	0	1
		47.484	212	1	0	2
		56.536	308	1	1	0
		62.777	265	1	0	3
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Icor.: 5.43				
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++						
Ref: Schulz, H., Thiemann, K.H., Solid State Commun., 32, 783 (1979)						
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 $_3$ mc (186)					
a: 3.253(1)	b:	c: 5.213(1)	A:	C: 1.6025		
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.657	Dm:	ICSD # : 086254				

Peak height intensity. R-factor: 0.024. PSC: hP4.
 Structural reference: Schulz, H., Thiemann, K.H., Solid State Commun., 32, 783 (1979). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.77.


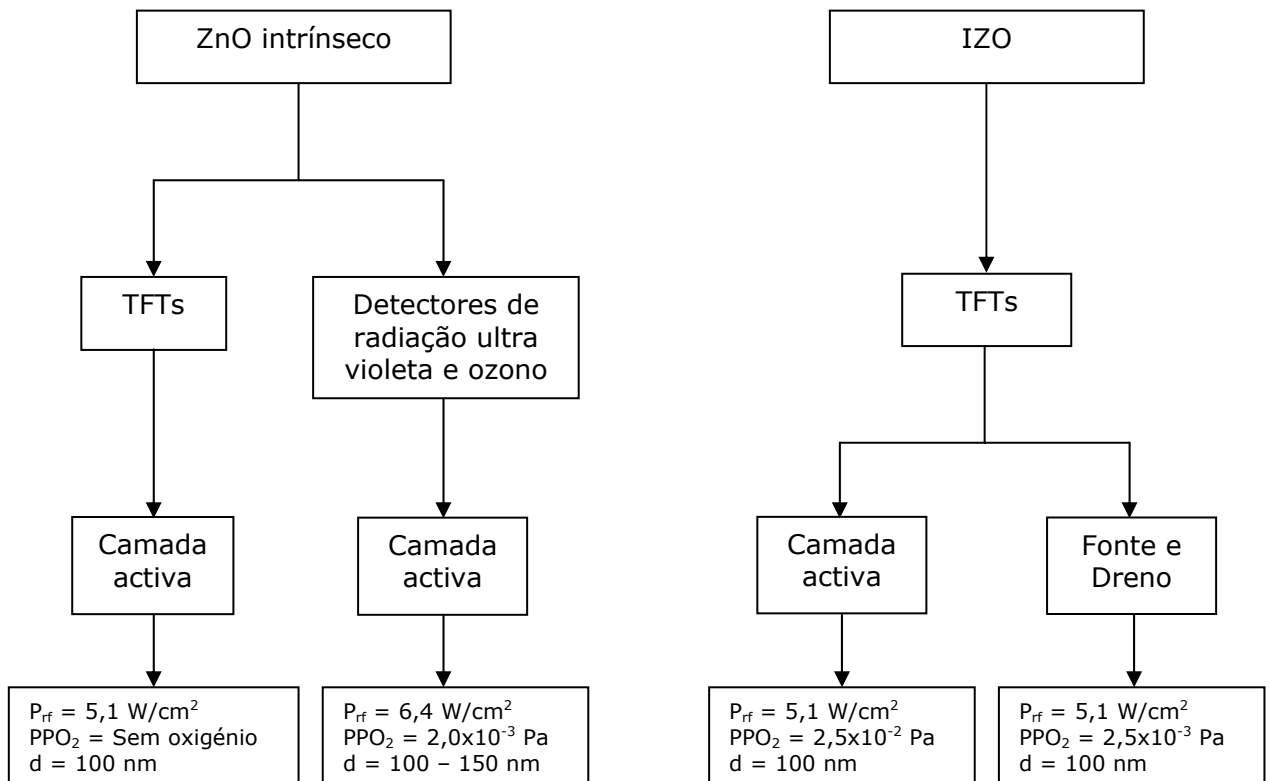
 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.2

DIAGRAMA DE APLICAÇÕES DOS FILMES PRODUZIDOS



PUBLICAÇÕES NO ÂMBITO DESTA DISSERTAÇÃO

E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, "**Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature**", Applied Physics Letters, 85 nº13 (2004) p. 2541-2543.

E. Fortunato, A. Pimentel, L. Pereira, A. Gonçalves, G. Lavareda, H. Águas, I. Ferreira, C.N. Carvalho, R. Martins, "**High field-effect mobility zinc oxide thin film transistors produced at room temperature**", Journal Non-Crystalline Solids 338-340 (2004) p. 806-809.

E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, "**Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature**", Advanced Materials 17 nº5 (2005) p. 590-594.

R. Martins, R. Igreja, A. Marques, A. Pimentel, A. Gonçalves, E. Fortunato, "**Room Temperature dc and ac electrical behaviour of undoped ZnO films under UV light**", Materials Science & Engineering B 118 (2005) p. 135-140.

R. Martins, P. Barquinha, A. Pimentel, L. Pereira, E. Fortunato, "**Transport in high mobility amorphous wide band gap indium zinc oxide films**", Phys. Stat. Sol. (a) 202 nº9 (2005) p. R95-R97.

E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, "**Recent advances in ZnO transparent thin film transistors**", Thin Solid Films 487 (2005) p. 205-211.

A. Pimentel, E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, "**Polycrystalline intrinsic zinc oxide to be used in transparent electronic devices**", Thin Solid Films 487 (2005) p. 212-215.

P. Barquinha, E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Pimentel, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, "**Influence of time, light and temperature on the electrical properties of zinc oxide TFTs**", Superlattices and Microstructures 39 (2006) p. 319-327.

E. Fortunato, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, "**High mobility amorphous/nanocrystalline indium zinc oxide deposited at room temperature**", Thin Solid Films, *in press*.

I. Raniero, I. Ferreira, A. Pimentel, A. Gonçalves, P. Canhola, E. Fortunato, R. Martins, "**Role of hydrogen plasma on electrical and optical properties of ZGO, ITO and IZO transparent and conductive coatings**", Thin Solid Films, *in press*.

A. Gonçalves, G. Gonçalves, E. Fortunato, A. Marques, A. Pimentel, R. Martins, M. Silva, J. Bela, J. Borges, "**Study of electrochromic devices incorporating a polymer gel electrolyte component**", Advanced Materials Research, *in press*.

A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, E. Fortunato, "**Role of the thickness on the electrical and optical performances of undoped polycrystalline zinc oxide films used as UV detectors**", Journal Non-Crystalline Solids, *article accepted*.