



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE
FÍSICA

LEONOR FRANCO GABOLEIRO

Licenciada em Ciências de Engenharia Física

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS DE FILMES FINOS

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Universidade NOVA de Lisboa
setembro, 2022



DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS DE FILMES FINOS

LEONOR FRANCO GABOLEIRO

Licenciada em Ciências de Engenharia Física

Coorientadores: Dr.^a Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau,
Professora Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa
Dr. Grégoire Marie Jean Bonfait,
Professor Catedrático, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Dr. André João Maurício Leitão do Valle Wemans,
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Arguentes: Dr.^a Maria Margarida Colen Martins Cruz,
Professora Associada com Agregação, Universidade de Lisboa

Orientador: Dr.^a Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau,
Professora Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Desenvolvimento de sistema de Caracterização elétrica de Dispositivos de filmes finos

Copyright © Leonor Gaboleiro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Este documento foi criado com o processador de texto Microsoft Word e o template NOVAThesis Word [1].

[1] https://github.com/joaomloureiro/novathesis_word/raw/master/novathesis_word-FINAL-EN.pdf

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer aos meus orientadores, a professora Susana Sérgio e o professor Grégoire Bonfait, por toda a ajuda e sugestões dadas no decorrer desta tese. Ao professor Paulo Ribeiro, pela ajuda e pelos momentos cómicos durante os dias de trabalho e à professora Fátima Raposo, pela simpatia e ajuda. Gostaria de agradecer também a estes e a outros professores que embora não envolvidos nesta tese, nos ensinaram e mostraram, ao longo de todo o curso, o curioso e fantástico mundo da engenharia física.

Gostaria de agradecer ainda ao Sr. Afonso, ao Fábio e ao João Araújo, pela ajuda a resolver problemas com circuitos e ligações elétricas, no laboratório de instrumentação e ao Sr. Faustino pela produção de todas as peças.

Agradecer ainda aos meus colegas de curso, com quem partilhei estes 5 anos de muito trabalho e jogos de cartas.

Um agradecimento especial ao MIEF com I, os colegas e amigos: Rita, Nuno, Inês, Teresa, Daniel e Diogo, por todos os momentos de estudo e trabalho, pela ajuda e suporte durante todo o curso e pelos momentos de diversão, companhia e conversa para desanuviar dos estudos.

Por fim gostaria de agradecer à minha família e em especial aos meus pais e irmão, pelo apoio e carinho fora da faculdade.

“ If we knew what it was we were doing,
it would not be called research,
would it?” (Albert Einstein).

RESUMO

A crescente utilização de filmes finos para as mais variadas áreas, tem vindo a aumentar o interesse no estudo das suas propriedades e características, nomeadamente as suas características quando sujeitos a campos elétricos.

Neste projeto de dissertação foram desenvolvidos sistemas para caracterização elétrica de filmes, numa vasta gama de temperaturas. Com este intuito foram desenvolvidos e testados dois porta-amostras: um de bancada, que permite realizar medições a partir da temperatura ambiente até 100 °C, pelos métodos de 4 pontas e de volume e um outro para introdução num crióstato, que possibilita efetuar medições a partir da temperatura ambiente até baixas temperaturas (200 K), pelo método de 4 pontas.

A aplicação e leitura dos valores de corrente e tensão nas amostras é realizada por uma fonte programável, para a qual se desenvolveu um programa de controlo, que permite também calcular automaticamente o fator de correção geométrico a partir das dimensões da amostra e apresentar os valores de resistências e resistividade para cada par I - V .

O sistema desenvolvido foi testado, para medidas pelo método de 4 pontas, pela medição de amostras padrão. Para medidas em volume foram estudadas as capacidades de medida dos aparelhos utilizados para medições de resistência, recorrendo a resistências de precisão e a um cabo de cobre. Este estudo possibilitou aferir o adequado funcionamento do sistema para medidas em superfície e calibrar as medidas registadas pela fonte de V e I .

Foram ainda realizadas um conjunto de medições utilizando os sistemas desenvolvidos nomeadamente, medidas de resistência-folha em função da temperatura para substratos de ITO e FTO, medidas de resistência-folha em função da transmitância e a altas temperaturas para filmes de CNT e medidas em volume de resistência e impedância, para filmes de ZnO.

Palavas chave: caracterização elétrica, resistência-folha, resistência, método de 4 pontas, medição em volume.

ABSTRACT

The growing use of thin films for the most diverse areas, has been increasing the interest on the study of their properties and characteristics, namely their characteristics when subjected to electric fields.

In this dissertation project, systems for electrical characterization of thin films, in a wide range of temperatures were developed. With this end in mind two sample-holders were developed: a tabletop model, that allows measurements from room temperature to 100 °C, by the 4 point method and in volume and another one for introduction in a cryostat, which allows measurements from room temperature to low temperatures (200 K), by the 4 point method.

The application and measurement of the current and voltage values in the samples is performed by a programmable source, for which a control program was developed, this program also allows the automatic calculation of the geometric correction factor, from the sample dimensions and presents the resistances and resistivity values for each I - V pair.

The system developed was tested, for the 4-point method, by the measurement of standard samples. For volume measurements, the capabilities of measurement of the devices used for resistance measurements were tested, using precision resistances and a copper cable. This study allowed the assessment of the correct performance of the system for surface measurements and the calibration of the I and V values read by the source.

Several measurements using the systems developed were also conducted, namely, sheet-resistance measurements as a function of temperature for ITO and FTO substrates, measurements of sheet-resistance as a function of transmittance and at high temperatures for CNT films and measurements of volume resistance and impedance for ZnO films.

Keywords: electrical characterization, sheet-resistance, resistance, 4-point method, volume measurement.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE TABELAS	XXIII
ÍNDICE DE FÓRMULAS.....	XXV
SIGLAS/ACRÓNIMOS.....	XXVII
SÍMBOLOS.....	XXIX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Fabrico de filmes finos.....	3
2.1.1 Pulverização catódica.....	3
2.1.2 Descarga luminescente anómala.....	4
2.1.3 Díodo DC.....	6
2.1.4 Díodo RF.....	6
2.1.5 Díodo magnetirão.....	7
2.2 Materiais de filmes finos.....	8
2.2.1 Óxido de estanho dopado com índio.....	8
2.2.2 Óxido de estanho dopado com flúor.....	8
2.2.1 Nanotubos de carbono.....	9
2.2.2 Óxido de zinco.....	9
2.3 Caracterização elétrica.....	10
2.3.1 Resistividade e condutividade.....	10

2.3.2	Resistência-folha	10
2.3.3	Impedância elétrica	11
2.3.4	Sistema de 4 pontas.....	12
2.3.5	Sistema de medição em volume	13
2.3.6	Medições em amostras capacitivas.....	14
2.4	Enquadramento tecnológico	14
3	DESENVOLVIMENTO E TESTAGEM DOS SISTEMAS DE MEDIDA	17
3.1	Desenvolvimento e montagem.....	17
3.1.1	Porta-amostras de bancada.....	17
3.1.2	Porta-amostras criogénico	22
3.1.3	Controlo da fonte programável.....	25
3.1.4	Procedimento de medida	29
3.1.5	Conversor corrente-tensão	32
3.2	Testes e análise de resultados.....	36
3.2.1	Medições em superfície.....	36
3.2.2	Medições em volume	40
4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES.....	47
4.1	Medidas em função da temperatura	47
4.1.1	Temperaturas elevadas.....	47
4.1.2	Baixas temperaturas.....	49
4.2	Medidas de filmes.....	52
4.2.1	Filmes de nanotubos de carbono	52
4.2.2	Filmes de óxido de zinco.....	58
5	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....	63
5.1	Conclusões.....	63
5.2	Perspetivas futuras.....	64
	BIBLIOGRAFIA.....	65

A	APÉNDICE.....	69
A.1	Porta-amostras de bancada.....	69
A.2	Porta-amostras criogénico	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Esquema do processo físico de pulverização catódica. Adaptado de [2].	4
Figura 2.2 - Esquema para obtenção de uma descarga luminescente DC, a) e esquema de uma cascata de ionizações no início da descarga, b).	5
Figura 2.3 - Esquema de um sistema de pulverização catódica de dípodo DC, a) e esquema da dinâmica do processo de pulverização catódica a nível atómico, b). Retirados de [2].	6
Figura 2.4 - Esquema de um sistema de pulverização catódica de dípodo RF, retirado de [2].	7
Figura 2.5 - Esquema da dinâmica do processo de pulverização catódica com um dípodo magnetrão a nível atómico, a) e esquema do comportamento dos eletrões na presença conjunta dos campos elétrico e magnético, b). Retirados de [2].	7
Figura 2.6 - Representação esquemática de nanotubo de parede simples (SWCNT) e de parede múltipla (MWCNT), retirado de [11].	9
Figura 2.7 - Plano de impedância, a) e representação simplificada do equivalente elétrico de um material capacitivo e indutivo, b).	11
Figura 2.8 - Diagrama para um circuito de medições pelo método de 4 pontas, e esquema da amostra, com indicação das dimensões, posicionamento das pontas e linhas de campo elétrico a vermelho.	12
Figura 2.9 - Esquema para um circuito de medições em volume.	13
Figura 3.1 - Modelo em SolidWorks do porta-amostras de bancada desenvolvido e foto do módulo final produzido.	18
Figura 3.2 - Esquema do sistema de aquecimento, utilizado para medições com o porta-amostras de bancada.	18
Figura 3.3 - Setup para medidas com o porta-amostras de bancada. Módulo de aquecimento a), fonte de tensão programável RIGOL DP811A b) e porta-amostras de bancada equipado com o bloco para medição em superfície c).	19

Figura 3.4 - Bloco para medições em superfície, a) e b) vista de baixo e em perspectiva do modelo em SolidWorks respetivamente e c) foto do bloco montado no sistema.	20
Figura 3.5 - Bloco para medições em volume, a) e b) vista de baixo e perspectiva do modelo em SolidWorks respetivamente e c) foto do bloco montado no sistema.....	20
Figura 3.6 - Conexão das pontas aos cabos de ligação. Utilizando um terminal tipo "jumper" fêmea, em cima e utilizando um conector fêmea Bulgin SA3347/1, em baixo.	21
Figura 3.7 - Esquema de colocação das pontas sobre as amostras, para o bloco de superfície a) e para o bloco de volume b).	21
Figura 3.8 - Esquema das dimensões mínimas das amostras para utilização no porta-amostras de bancada desenvolvido, para medições de superfície a) e de volume b).	22
Figura 3.9 - Modelo em SolidWorks do módulo criogénico desenvolvido com identificação dos seus componentes, a). Crióstato com o porta-amostras montado e invólucro de cobre, b). Imagem lateral do porta amostras na qual (1) é a resistência de aquecimento e (2) as resistências de platina, c). Imagens do porta-amostras criogénico desenvolvido para medidas de 4 pontas, d) e e). Bloco de pontas com as 4 pontas instaladas, f). Método de fixação das pontas aos conectores internos da ficha "Raster Signal", g).....	23
Figura 3.10 - Setup para medição em superfície com recurso ao porta-amostras criogénico.	24
Figura 3.11 - Esquema de ligações ao crióstato, para utilização do porta-amostras criogénico.	24
Figura 3.12 - Esquema das dimensões mínimas das amostras para utilização no porta-amostras criogénico.....	25
Figura 3.13 - Fonte programável Rigol DP811A, a) e cabo de ligação USB-A>USB-B utilizado para comunicação da mesma com o computador, b). <i>Front panel</i> do programa LabVIEW desenvolvido para controlo da fonte, c).....	26
Figura 3.14 - Cabeçalho de um ficheiro Excel gerado pelo programa, para o método de 4 pontas para uma amostra de espessura desconhecida.....	27
Figura 3.15 - Discrepância de valores registados pela fonte aquando da mudança de patamar, para o modo de funcionamento de rampa. A vermelho encontra-se identificada a medida efetuada na mudança de patamar.....	28
Figura 3.16 - Aparelhos utilizados para medidas, fora da gama de funcionamento da fonte Rigol Multímetro IDM-8351 a), Fonte de tensão FUG HCN 14-20000 b), Multímetro FLUKE 289 c) e Multímetro PeakTech 2025 d).	28
Figura 3.17 - Esquema das ligações necessárias para a realização de uma medição com o porta-amostras de bancada.....	29

Figura 3.18 - <i>Front panel</i> do programa LabVIEW para controlo da fonte. Seleção da porta da comunicação com a fonte (1); Seleção do modo de medida 4 pontas/volume (2); Seleção do modo de funcionamento e botões de ligar e desligar a fonte (3); Valores corrente/tensão (4); Características dos ciclos (5); Proteção de corrente/tensão máximas, entradas <i>sense</i> e gama da fonte (6); Limpeza de dados (7); Exportação de dados (8).	30
Figura 3.19 - Esquema das ligações necessárias para a realização de uma medição com o porta-amostras criogénico.	31
Figura 3.20 - Esquema do circuito do conversor corrente-tensão implementado a). Conversor corrente-tensão b).	33
Figura 3.21 - Esquema das ligações a) e aparelhos necessários b) para a realização de uma medição com o conversor corrente-tensão e o osciloscópio.	35
Figura 3.22 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente obtidas para substratos de ITO.	37
Figura 3.23 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente obtidas para substratos de FTO.	37
Figura 3.24 - Amostras metálicas estudadas.	38
Figura 3.25 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de alumínio.	38
Figura 3.26 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de cobre.	39
Figura 3.27 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de prata.	39
Figura 3.28 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de titânio.	39
Figura 3.29 - Fio de cobre utilizado para medição da resistência.	41
Figura 3.30 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 10 Ω	42
Figura 3.31 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 100 Ω	43
Figura 3.32 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 1 k Ω	43
Figura 3.33 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 10 k Ω	43

Figura 3.34 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 100 k Ω .	44
Figura 4.1 - Resistência-folha em função da temperatura, a temperaturas elevadas, para uma amostra de ITO.	48
Figura 4.2 - Resistência-folha em função da temperatura, a temperaturas elevadas, para uma amostra de FTO.	48
Figura 4.3 - Resistência-folha em função da temperatura, na gama das baixas temperaturas, obtidos para uma amostra de ITO.	50
Figura 4.4 - Resistência-folha em função da temperatura, na gama das baixas temperaturas, obtidos para uma amostra de FTO.	50
Figura 4.5 - Medidas manuais de resistência-folha em função da temperatura, para uma amostra de ITO, obtidas pela aplicação de uma tensão constante às pontas externas.	51
Figura 4.6 - Espectros de transmitância das amostras caracterizadas, para uma gama de 200 a 900 nm.	53
Figura 4.7 - Resistência-folha em função da transmitância para o comprimento de onda de 600 nm, para filmes de nanotubos de carbono depositados a uma pressão de 9×10^{-3} mbar, com diferentes tempos de deposição.	55
Figura 4.8 - Transmitância em função do tempo de deposição para o comprimento de onda de 600 nm, para filmes de nanotubos de carbono depositados a uma pressão de 9×10^{-3} mbar	56
Figura 4.9 - Imagens de SEM das amostras antes do tratamento térmico, com uma ampliação de 60 000 vezes. Retiradas de [35].	56
Figura 4.10 - Variação da resistência-folha em função da temperatura para a amostra CNT-40.	58
Figura 4.11 - Deposição por pulverização catódica com um alvo de zinco, a) e filme de ZnO, b).	58
Figura 4.12 - Curvas <i>I-V</i> medidas para amostras de ZnO depositadas a vários valores de potência, numa atmosfera com 80 % e 100 % de oxigénio.	59
Figura 4.13 - Esquema das ligações necessárias para a realização de uma medição com o analisador de impedâncias.	60
Figura 4.14 - Valores de impedância em função da frequência para amostras de ZnO depositadas a vários valores de potência, numa atmosfera com 80 % e 100 % de oxigénio.	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Valores nominais e reais das resistências de escala utilizadas e respectivo fator de correção.	33
Tabela 3.2 - Valores característicos das amostras de ITO e FTO.	36
Tabela 3.3 - Valores característicos das amostras metálicas.	37
Tabela 3.4 - Valores obtidos para a reta de ajuste linear e resistência-folha, para as várias amostras metálicas.	40
Tabela 3.5 - Valores obtidos para um fio de cobre com 8.9 m de comprimento e um diâmetro de 2.6 mm.	41
Tabela 3.6 - Valores de resistência nominal, real e valores obtidos pela reta de regressão linear.	44
Tabela 4.1 - Condições de deposição das amostras de CNT analisadas, depositadas a uma potência de trabalho fixa de 50 W. A nomenclatura escolhida para as amostras foi "CNT-x", onde x representa o tempo de deposição em min, para a amostra depositada a uma pressão de trabalho diferente, um b foi adicionado á nomenclatura.	52
Tabela 4.2 - Valores de transmitância, para o comprimento de onda de 600 nm, e resistência-folha, medidos para as amostras depositadas a 9×10^{-3} mbar.	54
Tabela 4.3 - Valores característicos de duas amostras com o mesmo tempo de deposição, mas pressões de trabalho diferentes.	57
Tabela 4.4 - Condições de deposição das amostras de ZnO analisadas.	59

ÍNDICE DE FÓRMULAS

(2.1) Taxa de pulverização.....	4
(2.2) Resistividade	10
(2.3) Condutividade.....	10
(2.4) Resistência-folha	11
(2.5) Impedância.....	11
(2.6) Módulo da impedância.....	11
(2.7) Resistência-folha para filmes finos infinitos, método de 4 pontas	12
(2.8) Resistência-folha para filmes finos retangulares, método de 4 pontas	13
(2.9) Resistência em volume	13
(2.10) Resistividade em volume	14
(2.11) Cálculo da impedância a partir dos valores de I e V medidos	14
(3.1) Relação corrente de entrada e tensão de saída do conversor	33
(3.2) Equação de ganho do AmpOp AD620	34
(4.1) Transmitância.....	54
(4.2) Absorvância.....	54

SIGLAS/ACRÓNIMOS

AC	<u>A</u> lternating <u>C</u> urrent - Corrente alternada
DC	<u>D</u> irect <u>C</u> urrent - Corrente contínua
FCT	<u>F</u> aculdade de <u>C</u> iências e <u>T</u> ecnologia
RF	<u>R</u> adio <u>F</u> requency - Rádio frequência
SEM	<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope - Microscópio eletrónico de varrimento
UNL	<u>U</u> niversidade <u>N</u> ova de <u>L</u> isboa
SWCNT	<u>S</u> ingle- <u>W</u> alled <u>C</u> arbon <u>N</u> ano <u>T</u> ubes - nanotubos de carbono de parede simples
MWCNT	<u>M</u> ulti- <u>W</u> alled <u>C</u> arbon <u>N</u> ano <u>T</u> ubes - nanotubos de carbono de parede múltipla
CNT	<u>C</u> arbon <u>N</u> ano <u>T</u> ube - nanotubo de carbono
FTO	<u>F</u> luorine <u>T</u> in <u>O</u> xide - Óxido de estanho dopado com flúor
ITO	<u>I</u> ndium <u>T</u> in <u>O</u> xide - Óxido de estanho dopado com índio
UV	Ultravioleta
DF	<u>D</u> epartamento de <u>F</u> ísica
TCO	<u>T</u> ransparent <u>C</u> onductive <u>O</u> xide - Óxido condutor transparente
CVD	<u>C</u> hemical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition - Deposição química a partir da fase de vapor
PVD	<u>P</u> hysical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition - Deposição física a partir da fase de vapor

SÍMBOLOS

A	Área do eletrodo superior
A	Absorvância
\vec{E}	Campo elétrico
G	Ganho
I	Corrente elétrica
I_0	Radiação incidente
I	Radiação transmitida
\bar{I}	Amplitude de corrente
I_{in}	Corrente de entrada
\vec{J}	Densidade de corrente
l	Comprimento do filme
\ln	Logaritmo de base e
\log	Logaritmo de base 10
R	Resistência
R_1	Fator de correção geométrico (método de 4 pontas)
R_G	Resistência de ganho do AmpOp
R_s	Resistência-folha, em que s representa sheet-resistance
R_V	Resistência em volume

s	Distância entre pontas (método de 4 pontas)
t	Espessura do filme
T	Transmitância
\bar{V}	Amplitude de tensão
V_{out}	Tensão de saída
V_a	Tensão aplicada
w	Largura do filme
X	Reatância
Y	Taxa de pulverização
Z	Impedância
ΔV	Varição de tensão
ρ	Resistividade
ρ_v	Resistividade em volume
σ	Condutividade elétrica
ω	Frequência angular
θ	Diferença de fase entre a corrente e a tensão

INTRODUÇÃO

A utilização de filmes finos para fins tecnológicos e de investigação tem vindo a intensificar-se nos últimos anos, devido à sua versatilidade. Os filmes finos são amplamente utilizados para produção de componentes eletrónicos de pequenas dimensões, por forma a acompanhar as necessidades atuais de miniaturização de dispositivos, na produção de células fotovoltaicas de última geração, ou no desenvolvimento de dispositivos sensores para as mais diversas áreas e funcionalidades, entre outras aplicações.

A crescente procura e desenvolvimento desta área, resulta também na necessidade de conhecer e estudar as propriedades destes filmes. As propriedades elétricas dos filmes são particularmente relevantes, uma vez que, em muitas destas utilizações é necessário conhecer o seu comportamento quando sujeitos a campos elétricos.

Neste sentido pretende-se desenvolver nesta dissertação um conjunto de sistemas para a realização da caracterização elétrica de dispositivos de filmes finos, que permita facilmente caracterizar e uniformizar o processo de medida deste tipo de amostras.

Estes sistemas devem ser capazes de realizar medições numa vasta gama de temperaturas, pelo que serão desenvolvidos dois tipos de porta-amostras:

- Porta-amostras de bancada, para medições a partir da temperatura ambiente até altas temperaturas;
- Porta-amostras criogénico, para introdução num crióstato, para a realização de medições a temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

Os sistemas desenvolvidos deverão possibilitar o estudo das características corrente-tensão do material, a resistividade/condutividade e a impedância elétrica no domínio da frequência. Os valores serão obtidos com recurso a dois métodos de medição distintos, um para medições em volume e um para medições em superfície, sendo estas últimas realizadas pelo

método de 4 pontas. A necessidade de dois métodos de medição distintos (em volume e em superfície) advêm também da dificuldade de realização de medições em volume para filmes de espessura muito reduzida. Os sistemas serão assim desenhados e projetados de forma a que seja possível alternar facilmente entre os dois métodos de medida.

Esta tese encontra-se dividida em 5 capítulos.

No capítulo 1 - Introdução: é descrita a motivação para o trabalho realizado, bem como os objetivos que se pretendem alcançar.

No capítulo 2 - Revisão teórica: são apresentados os métodos e conceitos associados à produção e caracterização elétrica de filmes finos, bem como realizada uma introdução aos materiais que compõem os filmes e substratos estudados. No final, deste capítulo é realizado um enquadramento do trabalho do ponto de vista tecnológico, destacando os principais estudos referenciados na literatura.

No capítulo 3 - Desenvolvimento e testagem dos sistemas de medida: são descritos os sistemas desenvolvidos, o seu funcionamento e limitações, sendo depois apresentados os testes realizados para aferir o seu funcionamento.

No capítulo 4 - Caracterização elétrica de filmes: são apresentados e discutidos os valores obtidos com os sistemas desenvolvidos para substratos e amostras de filmes finos.

No capítulo 5 - Conclusões e perspetivas futuras: São retiradas conclusões sobre o trabalho desenvolvido ao longo da tese, bem como apresentadas sugestões para futuras iterações dos sistemas desenvolvidos.

REVISÃO TEÓRICA

Nesta secção são apresentados os conceitos teóricos utilizados ao longo da presente tese, estando estes divididos em 3 subsecções: Na primeira são descritos os métodos de produção, dos filmes finos que foram caracterizados eletricamente e os conceitos associados aos métodos de produção. Na seguinte são apresentadas algumas das características dos filmes e substratos estudados. Na última subsecção são descritos os conceitos associados à caracterização elétrica dos filmes e os métodos de caracterização utilizados. No final, deste capítulo é apresentado um enquadramento do trabalho do ponto de vista tecnológico.

2.1 Fabrico de filmes finos

Um filme fino é definido como um material bidimensional, criado pela condensação de espécies iónicas/moleculares/atómicas de matéria, uma a uma. Estes filmes são fabricados pela deposição de átomos de um determinado material sobre um substrato. Sendo a sua espessura típica inferior a alguns micrómetros [1]. A produção dos filmes pode ser realizada por diversos métodos, sendo em seguida referidos alguns destes métodos utilizados na produção dos filmes cujas propriedades foram estudadas, e os conceitos a estes associados.

2.1.1 Pulverização catódica

O fenómeno de pulverização catódica ocorre quando uma partícula incide numa superfície com energia suficiente para lhe remover uma partícula. Geralmente as partículas incidentes são iões, mas podem ser utilizadas outras partículas. A pulverização resulta assim da transferência de momento e energia cinética, da partícula incidente para os átomos da superfície.

O íon incidente colide com os átomos superficiais, ou próximos da superfície, com energia suficiente para quebrar ligações e desalojar átomos do sólido, sendo alguns átomos ejetados do sólido (cátodo), originando a pulverização catódica, como esquematizado na Figura 2.1.

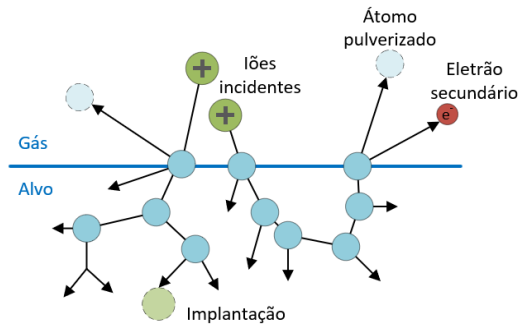


Figura 2.1- Esquema do processo físico de pulverização catódica. Adaptado de [2].

Este fenómeno é caracterizado pela taxa de pulverização, Y , que representa a taxa de remoção de átomos da superfície devido ao bombardeamento iónico. Esta taxa é assim definida pela equação (2.1).

$$Y = \frac{\text{n}^\circ \text{ de partículas emitidas}}{\text{n}^\circ \text{ de partículas incidentes}} \quad (2.1)$$

A taxa de pulverização é influenciada pela dinâmica de interação entre o íon e os átomos da superfície, sendo influenciada pelos seguintes fatores:

- Energia dos íões incidentes;
- Material alvo;
- Ângulo de incidência dos íões;
- Estrutura cristalina da superfície do alvo.

2.1.2 Descarga luminescente anómala

O tipo mais simples de descarga luminescente anómala é a descarga de diodo DC. O sistema utilizado para produzir este tipo de descarga, encontra-se esquematizado na Figura 2.2 a). Este é constituído por dois eléctrodos dentro de uma câmara que contem um gás de descarga a pressões entre 10^{-1} Pa a 10 Pa. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eléctrodos obtém-se uma descarga luminescente, isto é possível porque o gás não é completamente neutro, sendo que possui electrões livres e íões produzidos devido a interações com a radiação cósmica e a radioatividade natural. Assim sendo, quando é aplicada a diferença

de potencial estes elétrons e íons já existentes são acelerados. Os elétrons acelerados vão então colidir com átomos e moléculas do gás de descarga e ionizá-los, sendo criados mais elétrons a cada ionização, dando-se início a um processo de cascata de ionizações, exemplificado na Figura 2.2 b). A tensão mínima necessária para formação da descarga depende da pressão na câmara e da distância entre os eletrodos.

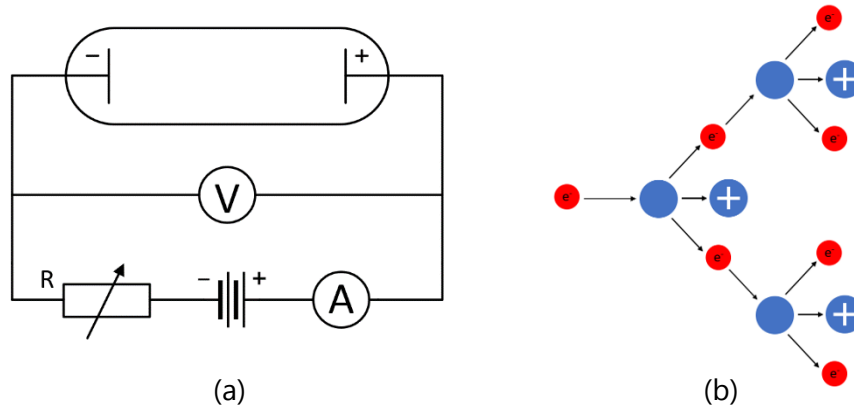


Figura 2.2 - Esquema para obtenção de uma descarga luminescente DC, a) e esquema de uma cascata de ionizações no início da descarga, b).

Os íons positivos criados são acelerados pelo campo elétrico em direção ao cátodo com o qual colidem dando origem ao processo de pulverização catódica. Nestas colisões são ainda produzidos elétrons por emissão secundária, passando assim a existir ainda mais elétrons livres no gás de descarga. No entanto, parte da energia e carga dos constituintes do gás é perdida em colisões com as paredes da câmara e com os eletrodos, não chegando a ser utilizada em processos úteis.

Quando os processos de criação e os processos de recombinação e escape de carga se equilibram, obtém-se uma descarga autossustentada. Quando esta ocorre entramos no regime de luminescência anômala, em que a corrente varia de forma direta com a tensão, sendo neste regime que se realiza a produção de filmes finos por pulverização catódica [3].

Para descargas anômalas a pulverização catódica dá-se, predominantemente, nos regimes perto do limiar e de cascata linear de colisões. No primeiro existe uma libertação de um átomo do alvo por processos simples sem formação de cascatas e no segundo existe uma penetração no alvo da partícula incidente originando uma cascata de colisões que pode originar a ejeção de um ou mais átomos do alvo [3].

2.1.3 Díodo DC

O sistema de pulverização catódica DC, ilustrado na Figura 2.3 a) consiste em dois eletrodos planares, sendo um deste um cátodo, ligado à fonte de tensão e o outro um ânodo, ligado à terra. A superfície do cátodo está coberta com o material alvo a ser depositado e o substrato, em que o filme será depositado, é colocado no ânodo. Os dois eletrodos encontram-se dentro de uma câmara, à qual é necessário aplicar um vácuo de limpeza (10^{-4} Pa) antes da deposição para evitar contaminações durante a mesma. Após este processo é introduzido na câmara a baixa pressão um gás inerte, tipicamente o argônio. Entre os eletrodos é então aplicada uma tensão DC que vai originar uma descarga luminescente, iniciando-se o processo de pulverização catódica, sendo os átomos projetados em todas as direções, incluindo o substrato (ânodo) onde se depositam e condensam, dando origem a um filme fino, como esquematizado na Figura 2.3, b)) [1], [4].

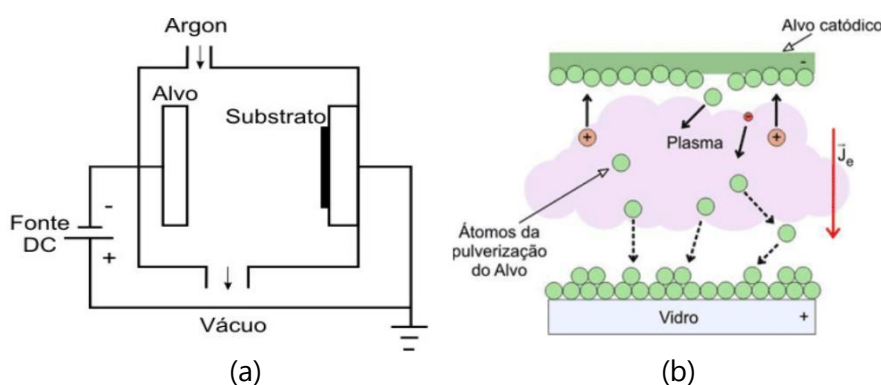


Figura 2.3 - Esquema de um sistema de pulverização catódica de díodo DC, a) e esquema da dinâmica do processo de pulverização catódica a nível atômico, b). Retirados de [2].

2.1.4 Díodo RF

Nos sistemas de pulverização catódica DC é utilizado um alvo metálico, sendo a descarga mantida entre os eletrodos metálicos. Se o alvo fosse substituído por um alvo isolante, a descarga DC não seria sustentada, uma vez que, a acumulação de carga na superfície do isolador iria provocar um aumento do potencial levando à extinção da descarga. Para se obter uma descarga sustentada com alvos isolantes, é necessário recorrer a sistemas RF.

O sistema de díodo RF, ilustrado na Figura 2.4, é idêntico ao de díodo DC, no entanto é utilizada uma fonte de tensão que alterna a diferença de potencial entre os eletrodos o que permite escoar a carga acumulada no eletrodo isolante, permitindo assim que a descarga seja mantida [2].

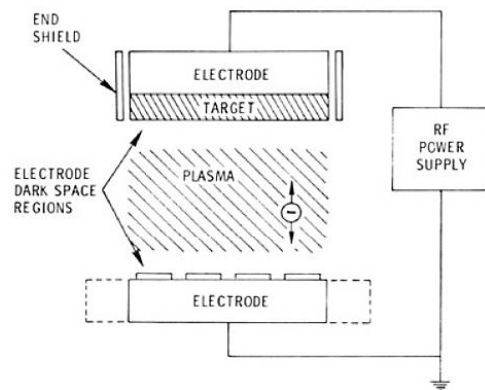


Figura 2.4 - Esquema de um sistema de pulverização catódica de díodo RF, retirado de [2].

No entanto estes sistemas de díodo simples possuem taxas de deposição muito pequenas, pelo que, para aumentar a taxa de deposição recorre-se então a díodos magnetrão.

2.1.5 Díodo magnetrão

Neste sistema é aplicado um campo magnético paralelamente ao campo DC/RF, através da introdução de ímanes permanentes ou eletroímãs, atrás do cátodo, como indicado na Figura 2.5 a). Estes ímanes possuem uma geometria e intensidade de campo que permite o confinamento dos eletrões na vizinhança do cátodo, o que diminui a probabilidade destes se desviarem e colidirem com as paredes ou o ânodo, como descrito na Figura 2.5 b).

Este confinamento dos eletrões obstrui o bombardeamento eletrónico do substrato e aumenta o número de ionizações do gás de descarga por cada eletrão, o que possibilita a realização de descargas e deposições a pressões mais baixas do que com um díodo simples, sendo também possível utilizar tensões mais reduzidas para uma mesma corrente elétrica [2].

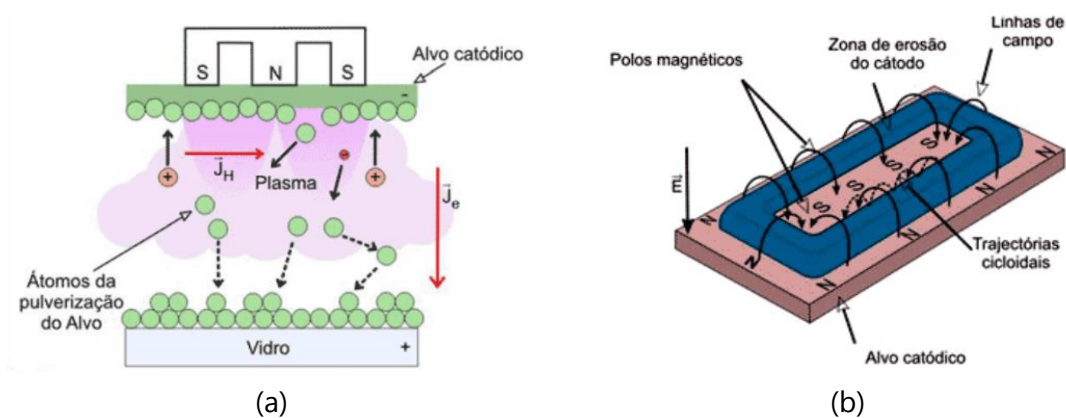


Figura 2.5 - Esquema da dinâmica do processo de pulverização catódica com um díodo magnetrão a nível atómico, a) e esquema do comportamento dos eletrões na presença conjunta dos campos elétrico e magnético, b). Retirados de [2].

2.2 Materiais de filmes finos

Nesta secção são apresentados os materiais e compostos que constituem os filmes finos estudados no decorrer desta tese.

2.2.1 Óxido de estanho dopado com índio

O óxido de estanho dopado com índio (ITO) é uma mistura de óxido de estanho (IV) (SnO_2) e de óxido de índio (III) (In_2O_3), tipicamente 90 % e 10 % respetivamente. Este é transparente e incolor quando depositado sobre a forma de um filme fino com 1000 – 3000 Å de espessura, sendo utilizado para produzir substratos condutores transparentes, quando depositado em vidro/plástico ou outro material transparente não condutor [5].

Estes filmes são tipicamente depositados por processos de deposição física a partir da fase de vapor (PVD), como pulverização catódica DC com díodo magnetrão ou feixe de eletrões. São semicondutores tipo-n altamente degenerados, com uma baixa resistividade elétrica, uma vez que, possuem uma alta concentração de portadores de carga devido ao seu nível de fermi se localizar acima do mínimo da banda de condução [6].

O ITO é muito utilizado de entre os diversos óxidos condutores transparentes (TCO), por possuir uma condutividade superior, elevada transmitância para luz visível, estabilidade química, resistência mecânica e facilidade de padronização para utilização em circuitos transparentes [5], [7]. Este óxido apresenta algumas desvantagens como o seu alto custo e a escassez e toxicidade do índio [8].

2.2.2 Óxido de estanho dopado com flúor

O óxido de estanho dopado com fluor (FTO) é uma mistura de flúor (F) e óxido de estanho (IV) (SnO_2). Tal como o ITO este é transparente quando depositado sob a forma de filme fino, sendo também utilizado para substratos condutores transparentes.

Os filmes de FTO são depositados tipicamente por pirolise em spray, sendo ainda utilizadas a deposição química a partir do estado de vapor (CVD) e a pulverização catódica. Estes filmes são semicondutores tipo-n, devem a sua reduzida resistividade à dopagem com grande concentração de flúor, que leva a uma subida do seu nível de fermi acima do mínimo da banda de condução.

O FTO possui uma condutividade elevada, uma elevada transmitância na gama UV até à região dos IV-próximos na qual apresenta uma elevada refletividade, sendo ainda estável a

nível mecânico, químico e eletroquímico. Uma vantagem do FTO em relação a outros TCO's é a sua facilidade de produção à escala industrial [9], [10].

2.2.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNT), consistem em arranjos cilíndricos de folhas de grafeno, compostas por uma única camada de átomos de carbono arrumados numa matriz hexagonal, formando ligações sp^2 entre si, o que lhes confere elevada estabilidade. Estes separam-se em dois grupos: parede simples (SWCNT), com diâmetros de 0.5 – 2.5 nm e parede múltipla (MWCNT), com diâmetros externos de 2 – 100 nm, consistindo estes últimos em vários cilindros concêntricos de grafeno, com uma distância de 0.34 – 0.39 nm entre si e ambos podem ter comprimentos superiores a 1 μ m. A estrutura dos CNT encontra-se exemplificada na Figura 2.6. Os SWCNT podem ser condutores ou semicondutores dependendo da sua quiralidade e diâmetro, sendo os MWCNT sempre condutores devido aos seu grandes diâmetros e diferentes quiralidades entre as várias camadas [11], [12].

Os filmes de CNT podem ser depositados por CVD, pulverização catódica RF, *casting* e *spin-coating*, entre outras técnicas.

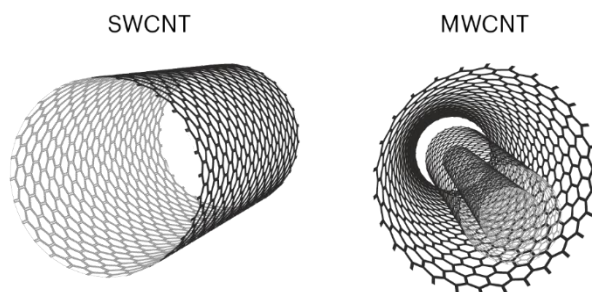


Figura 2.6 - Representação esquemática de nanotubo de parede simples (SWCNT) e de parede múltipla (MWCNT), retirado de [11].

Os nanotubos de carbono têm vindo a ser vastamente utilizados devido às suas propriedades, nomeadamente: a sua elevada condutividade elétrica e térmica, a sua elevada resistência à tensão, flexibilidade e elevada área superficial específica. A utilização mais generalizada de MWCNT, ao invés de SWCNT deve-se à sua facilidade de produção.

2.2.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) pode ser depositando sob a forma de um TCO, sendo um semicondutor tipo-n com um grande hiato de energia.

Estes filmes podem ser depositados por pulverização catódica assistida por magnetron DC (alvos de Zn em atmosfera com oxigênio) e RF (alvos de ZnO), evaporação com canhão de elétrons, *spin-coating*, *dip-coating* e pirólise em spray [8].

Este material é também utilizado como memória resistiva, sendo a resistência efetiva do filme dependente da magnitude e polaridade da tensão aplicada, possuindo estes materiais pelo menos dois estados de resistência, um de elevada e outro de baixa resistência [13].

2.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica consiste em determinar as características de um meio quando submetido a campos elétricos. Estas características conformam várias propriedades físicas que se discutem em seguida, bem como os métodos pelas quais irão ser medidas.

2.3.1 Resistividade e condutividade

A resistividade, ρ , representa a oposição de um meio ao fluxo de cargas através do mesmo, sendo descrita pela equação (2.2), na qual E representa o campo elétrico e J a densidade de corrente. A resistividade varia com o material em análise e com a sua temperatura. É a partir desta propriedade que se classificam os materiais como condutores ou isolantes, consoante possuem uma baixa ou alta resistividade, respetivamente.

$$\rho = \frac{E}{J} [\Omega \cdot \text{m}] \quad (2.2)$$

Pode-se ainda caracterizar um meio pela sua condutividade, σ , definida como o inverso da resistividade, ou seja, representa a facilidade com que um meio é atravessado por um fluxo de elétrons:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (2.3)$$

2.3.2 Resistência-folha

A resistência-folha, R_s , é uma propriedade elétrica, muito utilizada para a caracterização de filmes finos de materiais condutores e semicondutores. É definida como uma medida da resistência entre lados opostos de um quadrado fino de um material de espessura constante. Esta medida é independente do tamanho do quadrado, o que facilita a comparação entre diferentes amostras. Tem ainda a vantagem de ser possível realizar a sua medição direta através do método de 4 pontas. A resistência folha pode ser calculada pela seguinte equação:

$$R_s = \frac{\rho}{t} [\Omega \cdot \square^{-1}] \quad (2.4)$$

Em que t representa a espessura da amostra em m .

As unidades de R_s são, pela equação (2.2), Ω mas como a resistência-folha representa a resistência entre lados opostos de um quadrado de material e não a resistência do *bulk*, as unidades geralmente utilizadas são ohm por quadrado, $\Omega \cdot \square^{-1}$.

2.3.3 Impedância elétrica

A impedância, Z , é uma medida da resistência que um meio apresenta à passagem de corrente elétrica, quando uma diferença de potencial l he é aplicada. A impedância possui magnitude e fase, ao contrário da resistência que só possui magnitude, podendo esta última ser considerada uma impedância com fase igual a 0. Para a medição da impedância é necessário aplicar uma diferença de potencial AC, sendo apenas assim, possível fazer a distinção entre impedância e resistência. Ao contrário da resistência a impedância geralmente varia com a frequência do potencial aplicado.

Num circuito AC, a impedância é normalmente representada por um número complexo que incorpora a resistência, R , e a reatância, X . A impedância é representada no plano complexo, conforme ilustra a Figura 2.7, onde R representa a sua parte real e X a sua parte imaginária. Esta é descrita pela expressão (2.5) e em módulo, pela equação (2.6).

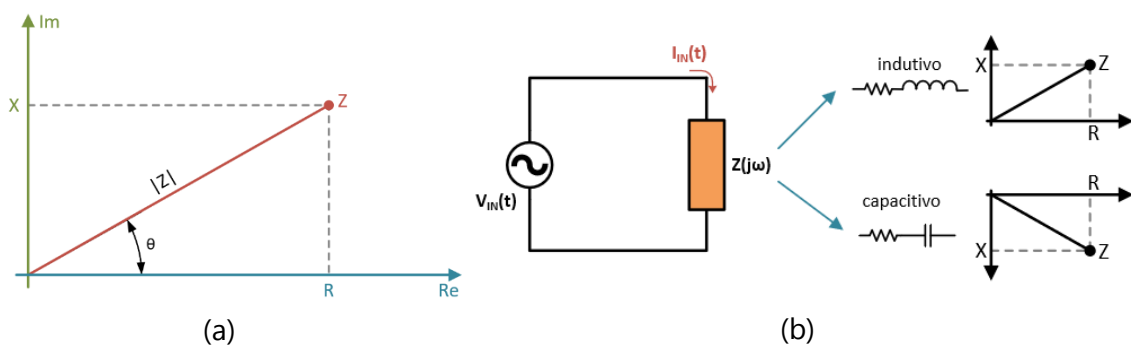


Figura 2.7 - Plano de impedância, a) e representação simplificada do equivalente elétrico de um material capacitivo e indutivo, b).

$$Z = R + jX \quad (2.5)$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (2.6)$$

O atraso ou avanço da fase da corrente em relação à tensão define se um material é capacitivo (adiantamento inferior a 90°) ou indutivo (atraso inferior a 90°). Podendo este ser ainda, puramente capacitivo (corrente adiantada 90°), puramente indutivo (corrente atrasada 90°) ou puramente resistivo (corrente e tensão em fase).

2.3.4 Sistema de 4 pontas linear

O método de 4 pontas linear consiste em aplicar 4 contactos metálicos ao meio, sendo estes contactos realizados por pontas metálicas colineares, dispostas a uma distância, s , entre si, conforme ilustrado na Figura 2.8. Neste tipo de configuração é geralmente aplicada uma corrente DC às pontas mais externas e medida a diferença de potencial nas pontas mais internas.

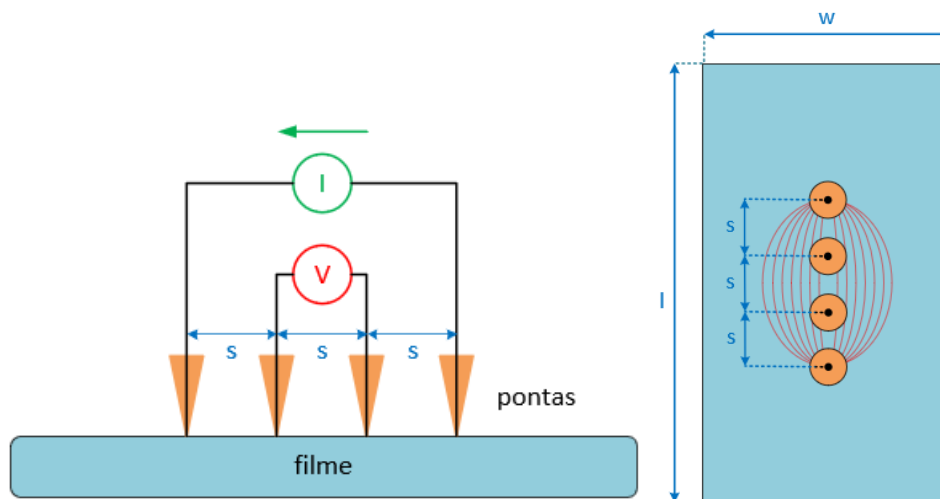


Figura 2.8 - Diagrama para um circuito de medições pelo método de 4 pontas, e esquema da amostra, com indicação das dimensões, posicionamento das pontas e linhas de campo elétrico a vermelho.

O facto de não existir corrente a circular nas pontas internas permite eliminar a resistência dos fios e a resistência de contacto das pontas, sendo assim a variação de potencial medida devida apenas à resistência-folha da amostra.

Para filmes finos é possível, a partir dos valores de corrente aplicada e variação de potencial, calcular a resistência-folha do material, através da equação (2.7) [14].

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \cong 4,53236 \frac{\Delta V}{I} \quad (2.7)$$

Esta equação apenas é válida quando as dimensões da amostra podem ser consideradas infinitas em comparação com a distância, s , entre as pontas. Geralmente isto só é válido para

valores de largura, w , e comprimento, l , do filme superiores a 40 distâncias entre pontas. Caso contrário, um fator de correção geométrico, R_1 , tem de ser adicionado à equação (2.7), passando, assim, a ser utilizada a equação (2.8), válida para amostras retangulares e com as pontas colocadas no centro da amostra. O valor deste fator vem tabelado para diferentes valores de $\frac{w}{s}$ e $\frac{l}{w}$, sendo que, para valores intermédios se recorre a uma interpolação. Existem também fatores para outros posicionamentos das pontas. Os valores para os fatores geométricos encontram-se tabelados no artigo "Geometric factors in four point resistivity measurement" [15].

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} R_1 \left(\frac{w}{s}, \frac{l}{w} \right) \frac{\Delta V}{I} \quad (2.8)$$

Caso a espessura do filme seja conhecida, é ainda possível obter a resistividade a partir da resistência-folha recorrendo à equação (2.4).

2.3.5 Sistema de medição em volume

Este sistema consiste na colocação de um contacto metálico na parte inferior do filme e um na parte superior, sendo aplicada uma tensão, V_a , entre estes. A corrente, I , é então medida com um amperímetro como indicado na Figura 2.9, e a resistência em volume, R_V , do filme obtida a partir destes valores pela equação (2.9).

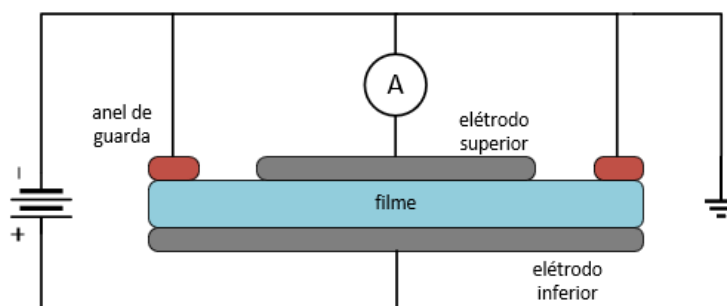


Figura 2.9 - Esquema para um circuito de medições em volume.

$$R_V = \frac{V_a}{I} \quad (2.9)$$

A resistividade em volume do filme, ρ_V , pode ser calculada a partir da equação (2.10) caso se saiba a espessura do filme, t , e a área do eletrodo superior, A . A existência de um anel

de guarda, conectado à terra, serve para garantir que as correntes de superfície não sejam coletadas no elétrodo superior.

$$\rho_v = R_v \frac{A}{t} \quad (2.10)$$

2.3.6 Medições em amostras capacitivas

Para filmes de materiais capacitivos, a resistividade varia ao longo do tempo, pelo que, é necessário realizar medidas em regime AC e não DC. A relação entre a corrente e a tensão passa então a fornecer informação sobre a impedância do filme, Z .

A obtenção do valor de Z é realizada através da equação (2.11), em que $V(j\omega)$ e $I(j\omega)$ são, respetivamente, as variações de tensão e corrente medidas, \bar{V} e \bar{I} são as amplitudes da tensão e corrente, respetivamente e θ a diferença de fase entre a corrente e a tensão [16].

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} \cdot e^{-j\theta} \quad (2.11)$$

A medição da impedância é realizada por um analisador de impedâncias ao qual os porta-amostras são conectados.

2.4 Enquadramento tecnológico

Existem vários modelos comerciais para caracterização elétrica de filmes finos, baseando-se a sua maioria no método de 4 pontas. Alguns destes equipamentos, possuem ainda software próprio para o cálculo da resistência-folha e resistividade a partir da introdução das dimensões da amostra, como os modelos vendidos pela Ossila [14].

Em termos de investigação e desenvolvimento, para o método de 4 pontas, existem sistemas desenhados para aumentar a precisão das medidas, eliminando a necessidade de introdução de fatores geométricos relacionados com o posicionamento das pontas e dimensões da amostra, à exceção da sua espessura. Para o efeito recorrem a uma dupla medição dos valores na amostra, variando os pares de pontas a que é aplicada a corrente e a diferença de potencial, tal como se encontra descrito em "Design, implementation, and assessment of a high-precision and automation measurement system for thin film resistivity" por P.Habin, *et al.* [17]. Outros estudos apresentados por S. Hasegawa, *et al.* em "Direct measurement of surface-state conductance by microscopic four-point probe method" [18], dedicam-se ao desenvolvimento de sondas com micro pontas, a serem utilizadas em microscópios eletrónicos de varrimento (*scanning electron microscopes*, SEM), para estudos da condutividade nas camadas

mais superficiais dos filmes. Um outro sistema, em que as posições das pontas são móveis para se ajustarem à geometria da amostra, foi desenvolvido por C. Arenas em "Construction and implementation of a 4-probe measuring System to determinate the temperature dependent sheet Resistance of thin films" [19]. Neste trabalho a medição das distâncias entre pontas, utilizada para o cálculo dos fatores de correção, é realizada com uma câmara sendo as imagens depois processadas por um programa de computador. São ainda reportados estudos de fatores de correção geométricos, para sistemas de 4 pontas com várias configurações de pontas (lineares, quadradas, na periferia, entre outras), como referenciado em "The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems" [20].

Em relação a sistemas para medição da resistividade em função da temperatura, existem aparelhos desenhados para a realização destas medidas, com recurso a crióstatos, como o utilizado por A. J. C. Vanegasa e G. O. D. Molina em "Electrical characterization of thin films using measurements of electrical resistivity" [21], o qual opera na gama de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. As temperaturas negativas são atingidas com a utilização de azoto líquido e de uma bomba de vácuo e as altas temperaturas com uma resistências de aquecimento. Na literatura encontra-se referência a sistemas apenas para altas temperaturas que recorrem a placas de aquecimento como o desenhado por K. Shimanovich, *et al.* no artigo "Four-point probe electrical resistivity scanning system for large area conductivity and activation energy mapping" [22], o qual possibilita ainda realizar o mapeamento automático da superfície de amostras de grandes dimensões.

A medição de valores em volume não é o método mais comum para filmes finos, sendo a maioria da investigação e desenvolvimento, focada em sistemas que utilizam o método de 4 pontas. É possível encontrar vários trabalhos que relatam configurações para medições em volume, mas não especificamente para filmes finos. O estudo reportado em "Volume and surface resistivity measurement of insulating materials using guard-ring terminal electrodes" de H. G. Lee e J. G. Kim [23] relata o desenvolvimento de configurações com anéis de guarda, para medições em materiais isolantes.

Os sistemas comerciais existentes no mercado, possuem preços elevados e realizam apenas medidas de superfície, e os sistemas para medições em volume não estão projetados para medições em filmes finos. Os aparelhos utilizados para medidas a várias temperaturas são adaptados ou desenvolvidos especialmente para os sistemas nos quais são utilizados.

Neste âmbito, este projeto de dissertação tem como objetivo principal desenvolver um sistema que seja facilmente adaptável ao tipo de medida que se pretende realizar,

nomeadamente de superfície ou volume e cujo custo de produção seja relativamente baixo. A configuração utilizada para medições em volume, será desenvolvida para este sistema, uma vez que, não se encontraram sistemas deste tipo para filmes finos, a qual será desenhada com vista a facilitar a preparação das amostras eliminando a necessidade de aplicação de eléctrodos sobre as mesmas. Serão desenvolvidos dois porta-amostras em separado, para medidas a baixas e a altas temperaturas, por forma a simplificar a utilização do sistema para medidas a altas temperaturas. Neste trabalho, será ainda desenvolvido um programa para obtenção automática do fator de correção com base nas dimensões da amostra para o método de 4 pontas.

DESENVOLVIMENTO E TESTAGEM DOS SISTEMAS DE MEDIDA

Nesta secção são descritas as características dos sistemas desenvolvidos para medição das propriedades elétricas, nas suas várias configurações bem como o seu funcionamento e apresentados os testes e medições realizados para calibração e validação.

3.1 Desenvolvimento e montagem

Foram desenvolvidos sistemas para medição de propriedades elétricas de filmes finos em função da temperatura constituídos por: porta-amostras, módulos de controlo de temperatura e programação de controlo de medida.

3.1.1 Porta-amostras de bancada

Este porta-amostras foi desenvolvido para a realização de medidas desde a temperatura ambiente até 100 °C e também para que fosse facilmente adaptável a medidas de superfície e volume.

O porta-amostras de bancada desenvolvido, ilustrado na Figura 3.1, consiste em: um suporte, dois blocos de medição com pontas prova (configuração de volume e de 4 pontas), uma mesa de translação vertical micrométrica, um bloco de aquecimento e uma proteção de aquecimento. As dimensões do sistema são, aproximadamente (80 × 90 × 90) mm, largura, profundidade e altura, respetivamente, das quais se excluem o parafuso micrométrico da mesa de translação e os cabos de ligação.

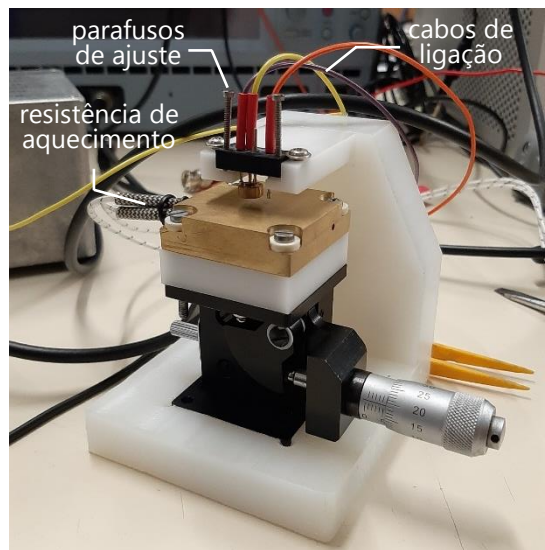
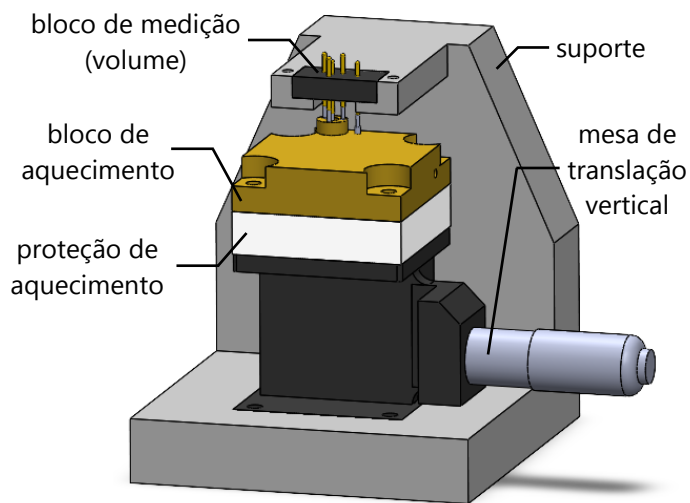


Figura 3.1 - Modelo em SolidWorks do porta-amostras de bancada desenvolvido e foto do módulo final produzido.

O suporte e os blocos de medição foram fabricados num material isolante, nylon, para garantir o isolamento elétrico das pontas de prova condutoras e das ligações elétricas. Foi também desenhada uma proteção de aquecimento no mesmo material, para garantir que não existia propagação de calor entre o bloco de aquecimento e a mesa de translação. O sistema de aquecimento, descrito na Figura 3.2, consiste num bloco de latão onde são introduzidos, uma resistência de aquecimento e um termopar (posicionados no centro do mesmo para uniformizar e monitorizar o aquecimento do filme, respetivamente), conectados ao módulo de aquecimento visível na Figura 3.3 a), equipado com um controlador CAL 9400 [24]. Inicialmente, este módulo trabalhava apenas com uma saída de 230 V, tendo sido instalada uma fonte de 12 V no seu interior, para possibilitar a comutação entre os dois valores de tensão. Assim, passou a ser possível utilizar este módulo para controlo da resistência de aquecimento escolhida, cujas especificações são 12 V e 50 W. O termopar utilizado no módulo foi também substituído, tendo sido instalado um termopar flexível do tipo-K, com isolamento em aço inoxidável, da RS PRO, com uma gama de medida de -100 a 1100 °C.

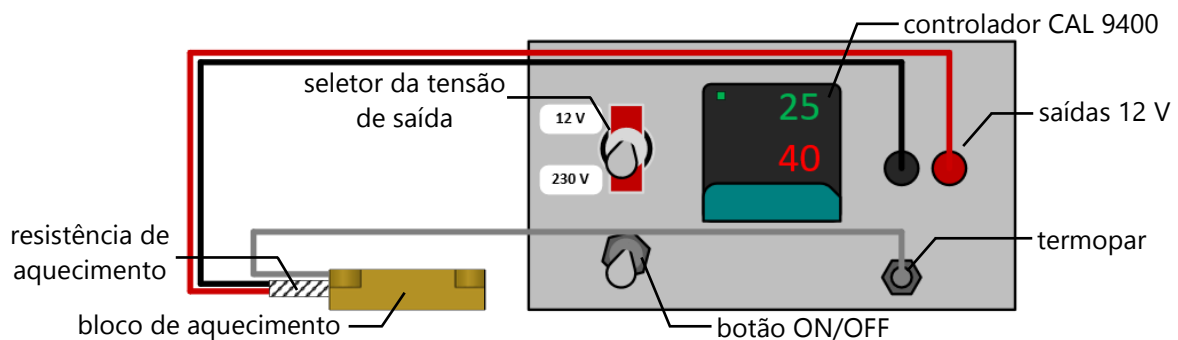


Figura 3.2 - Esquema do sistema de aquecimento, utilizado para medições com o porta-amostras de bancada.

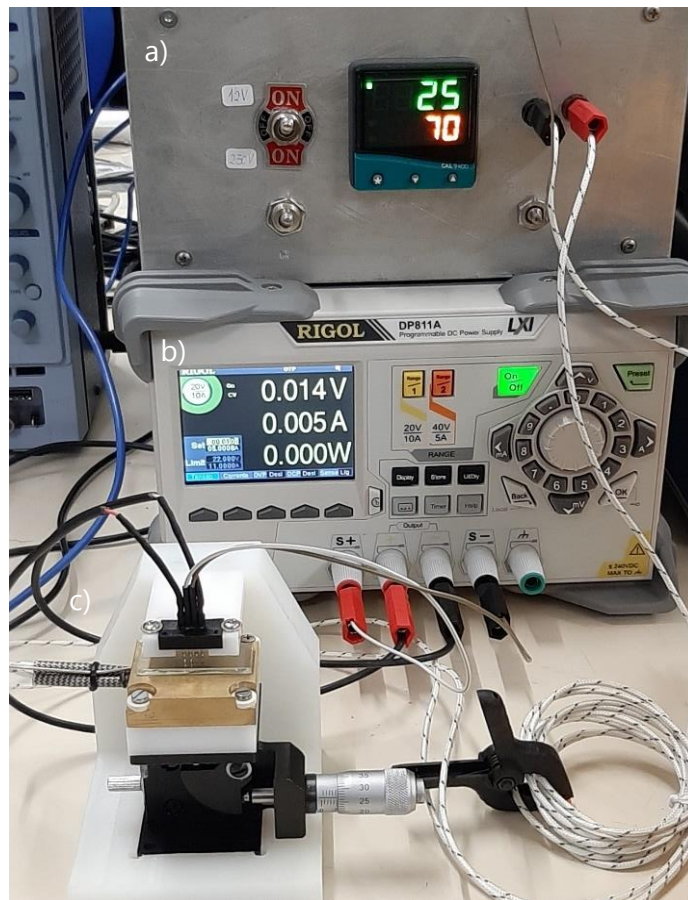


Figura 3.3 - Setup para medidas com o porta-amostras de bancada. Módulo de aquecimento a), fonte de tensão programável RIGOL DP811A b) e porta-amostras de bancada equipado com o bloco para medição em superfície c).

O bloco de medição de 4 pontas, ilustrado na Figura 3.4, foi desenhado por forma a ter uma distância entre pontas de 2 mm. A distância entre pontas foi escolhida para ser o mais pequena possível, o que permite o estudo de amostras de dimensões mais pequenas, assim como minimiza o impacto do fator de correção geométrico. Foram utilizadas pontas de prova com mola, para garantir um bom contacto com a amostra, sem a danificar. Inicialmente as pontas apresentavam uma secção de contacto (cabeça) plana, mas foram posteriormente alteradas para pontas com cabeça em semiesfera, para facilitar as medições em amostras cuja superfície se possa encontrar oxidada, uma vez que estas conseguem penetrar melhor nesta camada e realizar contacto com o meio a medir. As pontas possuem um comprimento quando distendidas de 16.5 mm e um diâmetro para a cabeça da ponta de 1,3 mm e de 1 mm, para o encaixe dourado.

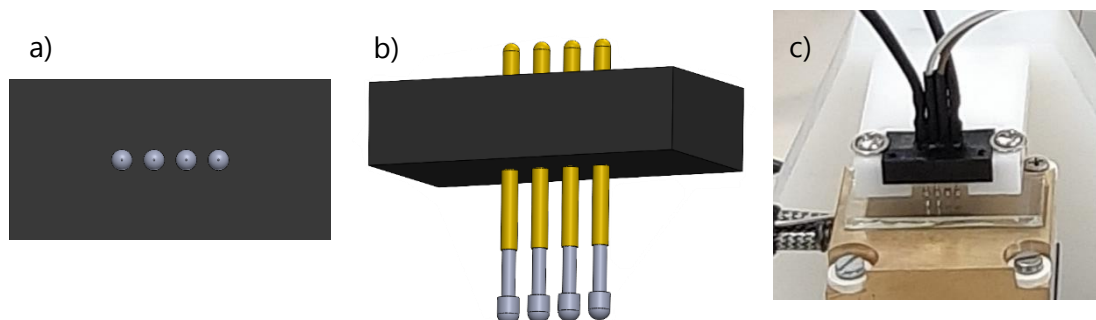


Figura 3.4 - Bloco para medições em superfície, a) e b) vista de baixo e em perspectiva do modelo em SolidWorks respetivamente e c) foto do bloco montado no sistema.

O bloco de medição de volume, ilustrado na Figura 3.5, foi desenhado com um anel de guarda e duas pontas para realização dos contactos elétricos; o anel de guarda é suportado por 3 pontas de prova por forma a possuir estabilidade mecânica em toda a sua superfície e garantir o contacto em simultâneo com as restantes duas pontas, devido à compressão das molas. Neste caso foram mantidas as pontas planas, uma vez que, o método necessita da área do eléctrodo superior para o cálculo da resistividade.

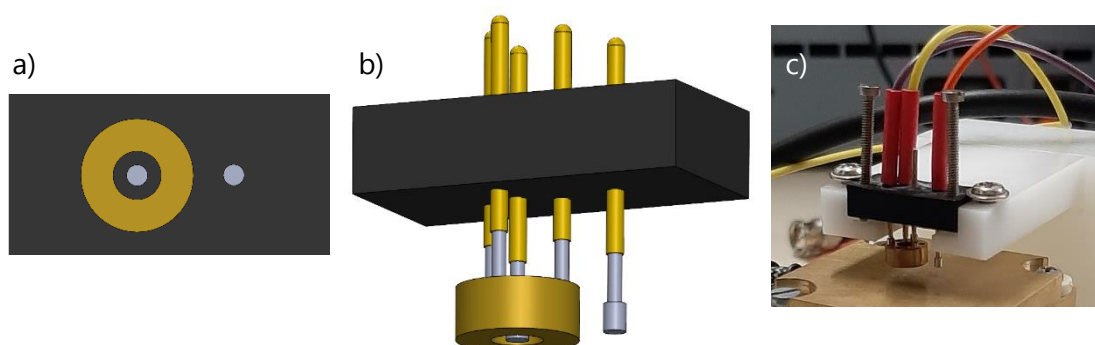


Figura 3.5 - Bloco para medições em volume, a) e b) vista de baixo e perspectiva do modelo em SolidWorks respetivamente e c) foto do bloco montado no sistema.

Devido a uma pequena inclinação no suporte após a sua produção e de modo a corrigi-la, foram adicionados dois orifícios roscados M2 nos blocos de medição para que estes possam ser nivelados manualmente com recurso a parafusos, como é possível observar na Figura 3.5 c).

Para a conexão de cabos elétricos às pontas, adaptaram-se terminais de cabo fêmea tipo "jumper". No lado oposto dos cabos foram instalados conectores banana macho. Posteriormente, foi encontrada uma alternativa que não requiere adaptação, recorrendo a conectores fêmea Bulgin SA3347/1, a serem utilizados futuramente para conexão das pontas. Os conectores utilizados estão apresentados na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Conexão das pontas aos cabos de ligação. Utilizando um terminal tipo "jumper" fêmea, em cima e utilizando um conector fêmea Bulgin SA3347/1, em baixo.

No que diz respeito à conexão das pontas à fonte de alimentação, para o caso do bloco de superfície, as pontas 1 e 4 são conectadas aos terminais de saída positivo e negativo da fonte, respetivamente e as pontas 2 e 3 conectadas às entradas *sense* positiva e negativa da fonte, respetivamente; as pontas encontram-se identificadas na Figura 3.7 a). Para o caso do bloco de volume os elétrodos superior e inferior são conectados aos terminais de saída negativo e positivo da fonte, respetivamente e uma das pontas do anel de guarda é conectada ao terminal de massa da fonte. A identificação das pontas e a sua colocação sobre a amostra são ilustrados na Figura 3.7 b).

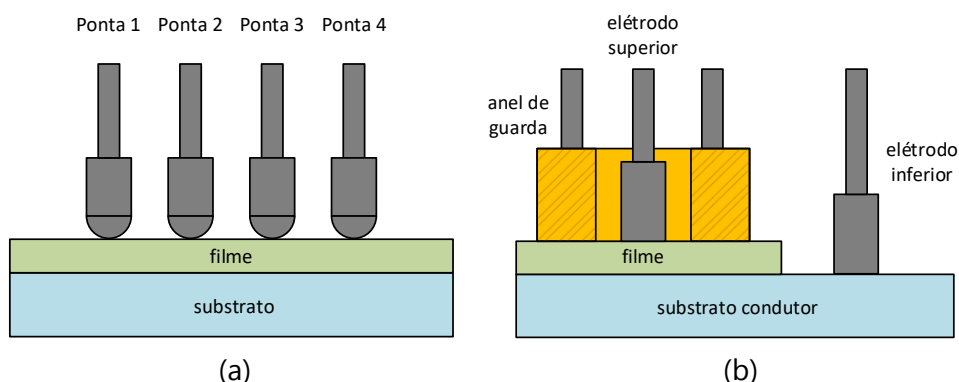


Figura 3.7 - Esquema de colocação das pontas sobre as amostras, para o bloco de superfície a) e para o bloco de volume b).

3.1.1.1 Características das amostras

As amostras de filmes finos a serem medidas têm de obedecer a determinadas condições para serem utilizados nos módulos de medida. Para caso o do método de 4 pontas a amostra deve possuir uma geometria retangular, uma vez que o fator de correção apresentado é calculado para esta geometria, o seu comprimento não pode ser inferior a 7 mm (distância entre as pontas mais externas) e a sua largura deve ser superior a 2 mm, para que o fator de correção possa ser calculado, conforme ilustrado na Figura 3.8 a).

Para o método de medição em volume é necessário que o filme tenha sido depositado sobre um substrato condutor e que parte desse substrato não possua filme, como ilustrado na Figura 3.7 b). O substrato deve ter no mínimo 7 mm (diâmetro do anel de guarda) de largura e comprimentos mínimos para as áreas com e sem filme de 7 mm e 1.3 mm (diâmetro da ponta de prova) respetivamente, sendo que apenas um destes pode ser minimizado tendo o comprimento total de ser no mínimo de 11 mm, uma vez que existe uma distância mínima entre o eletrodo inferior e o anel de guarda, tal como indicado na Figura 3.8 b).

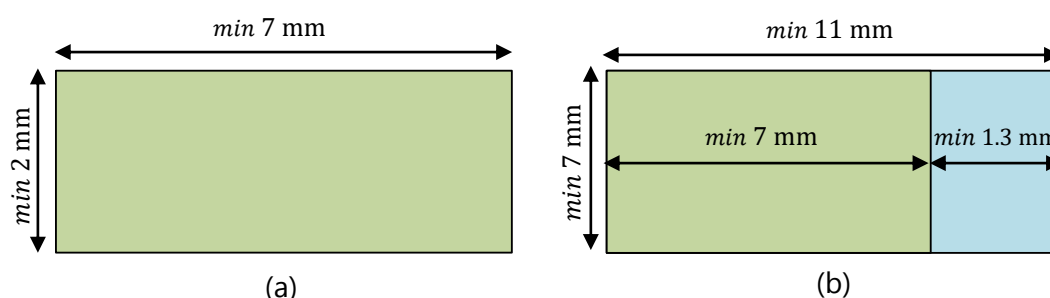


Figura 3.8 - Esquema das dimensões mínimas das amostras para utilização no porta-amostras de bancada desenvolvido, para medições de superfície a) e de volume b).

3.1.2 Porta-amostras criogénico

Este porta-amostras foi desenvolvido em colaboração com outro trabalho de dissertação, no qual foram desenvolvidos o crióstato e programa LabVIEW para controlo da temperatura utilizados para as medidas a baixas temperaturas [25].

O porta-amostras criogénico, ilustrado na Figura 3.9, foi desenhado de forma a possuir dimensões reduzidas para permitir a sua introdução no crióstato já existente, tendo este de caber dentro de um invólucro de cobre com 3.8 cm de diâmetro, responsável por impedir o contacto direto do porta-amostras com o azoto. Este porta-amostras, na sua configuração atual, só permite a realização de medidas de superfície, pelo método de 4 pontas.

O material escolhido para o porta-amostras foi alumínio devido à sua elevada condutividade térmica, uma vez que o controlo de temperatura faz uso de uma resistência de aquecimento instalada na parte inferior do porta-amostras, sendo ainda utilizadas resistências de platina também colocadas em contacto com o porta-amostras para medição da temperatura e posterior controlo da mesma, identificadas na Figura 3.9 c). A aproximação das pontas à amostra é neste caso obtida pela compressão de uma mola posicionada entre as duas partes do porta-amostras, através do aparafusamento de um parafuso na parte superior do porta-amostras, identificado na Figura 3.9 a). Para manter as pontas na posição correta foi utilizada uma ficha do tipo "Raster Signal" fêmea de 4 pinos aos quais se soldaram as pontas, como é

possível observar na Figura 3.9 f) e g). Este método de fixação resulta numa distância entre pontas de 2,5 mm.

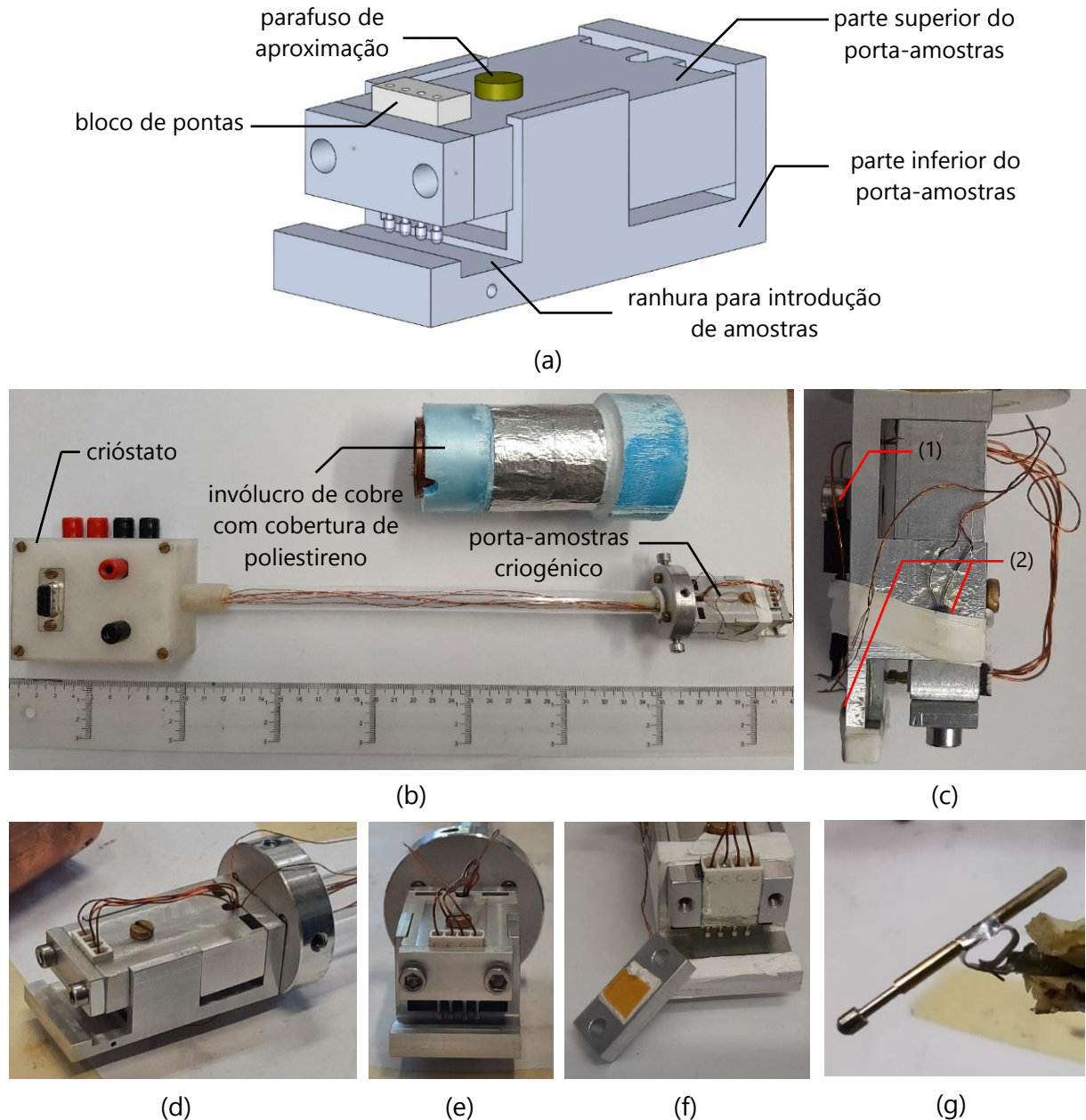


Figura 3.9 - Modelo em SolidWorks do módulo criogénico desenvolvido com identificação dos seus componentes, a). Crióstato com o porta-amostras montado e invólucro de cobre, b). Imagem lateral do porta amostras na qual (1) é a resistência de aquecimento e (2) as resistências de platina, c). Imagens do porta-amostras criogénico desenvolvido para medidas de 4 pontas, d) e e). Bloco de pontas com as 4 pontas instaladas, f). Método de fixação das pontas aos conectores internos da ficha "Raster Signal", g).

O sistema utilizado para este tipo de medidas é composto pela fonte de alimentação Rigol acima mencionada, pelo controlador de temperatura LakeShore 332, pelo conjunto porta-amostras criogénico e crióstato, pelo invólucro de cobre com cobertura de poliestireno,

responsável por controlar o fluxo de azoto que contacta com as paredes do invólucro, por um *dewar* com azoto líquido e pelos sistemas de controlo e aquisição controlados por computador, conforme apresentado na Figura 3.10.

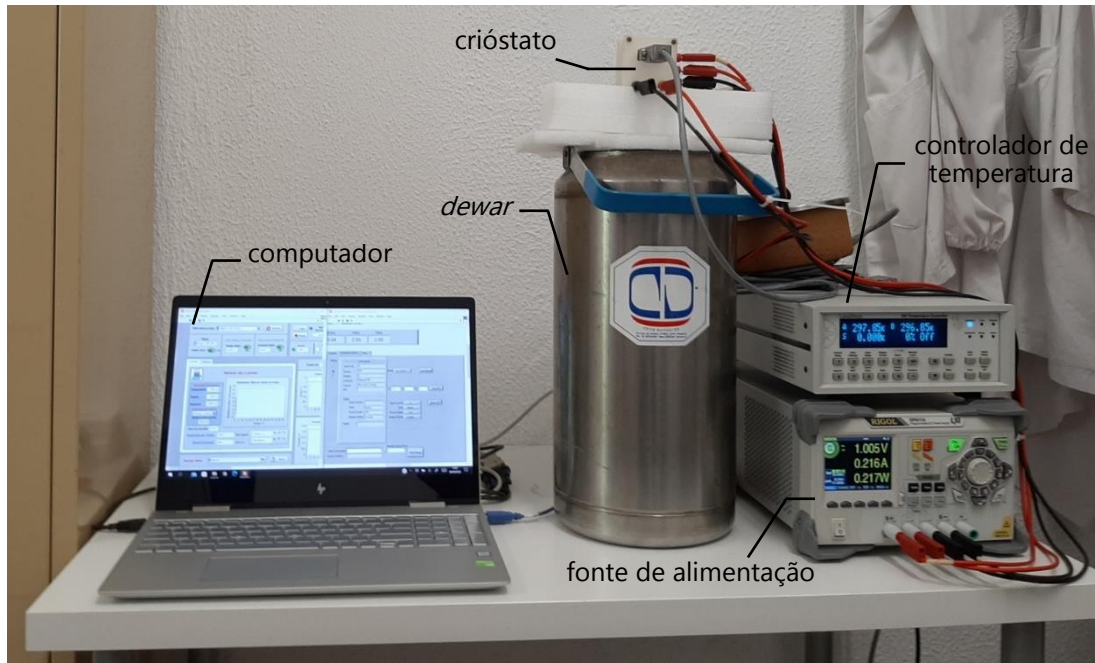


Figura 3.10 - Setup para medição em superfície com recurso ao porta-amostras criogénico.

As ligações a realizar para este porta-amostras são, tendo em conta as nomenclaturas indicadas na Figura 3.11, das pontas 1 e 4 aos terminais de saída positivo e negativo da fonte, respetivamente, das pontas 2 e 3 às entradas *sense* positiva e negativa da fonte, respetivamente. Dos conectores da resistência de aquecimento ao controlador de temperatura através de cabos banana macho>banana macho, e da ficha RS232 fêmea ao controlador, com um cabo RS232 macho>2x DIN de 6 pinos macho.

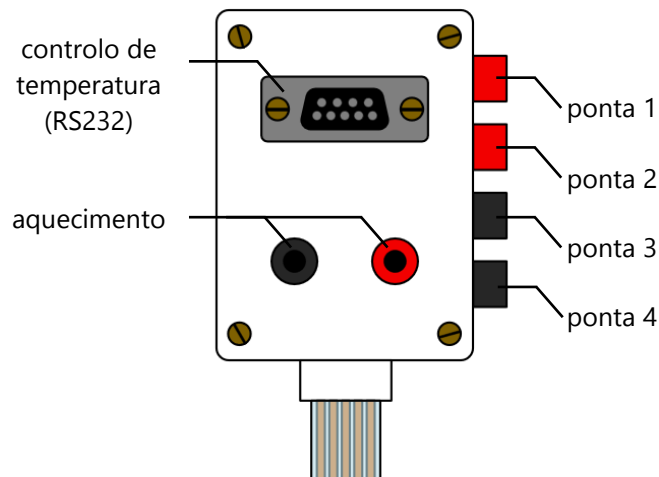


Figura 3.11 - Esquema de ligações ao crióstato, para utilização do porta-amostras criogénico.

Durante os testes verificou-se que, a temperaturas inferiores a 210 K, ocorre por vezes um aumento repentino dos valores medidos. Posteriormente este fenómeno foi atribuído a um deslocamento do bloco de pontas, possivelmente como resultado da contração do material com a temperatura. Para minimizar este efeito foram adicionadas tiras de fita adesiva ao suporte do bloco de pontas, por forma a aumentar a pressão aplicada reduzindo o seu movimento, tal como se pode observar Figura 3.9 f).

3.1.2.1 Características das amostras

Também aqui as amostras de filmes finos a ser testados têm de obedecer a certas permissas, nomeadamente: possuir uma geometria retangular, devido ao cálculo do fator de correção, um comprimento superior a 8.5 mm (distância entre as pontas mais externas), uma largura superior a 2.5 mm (largura mínima para poder ser calculado o fator de correção) e finalmente, que possua no máximo 10 mm de largura e 25 mm de comprimento (dimensões da ranhura para introdução de amostras). O porta-amostras foi desenvolvido considerando a utilização de amostras com 10 × 20 mm.

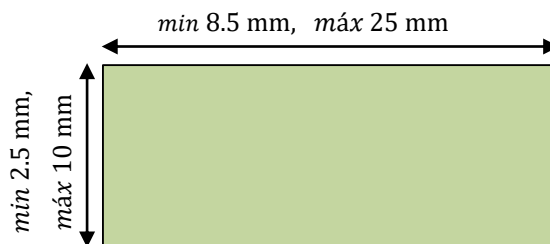
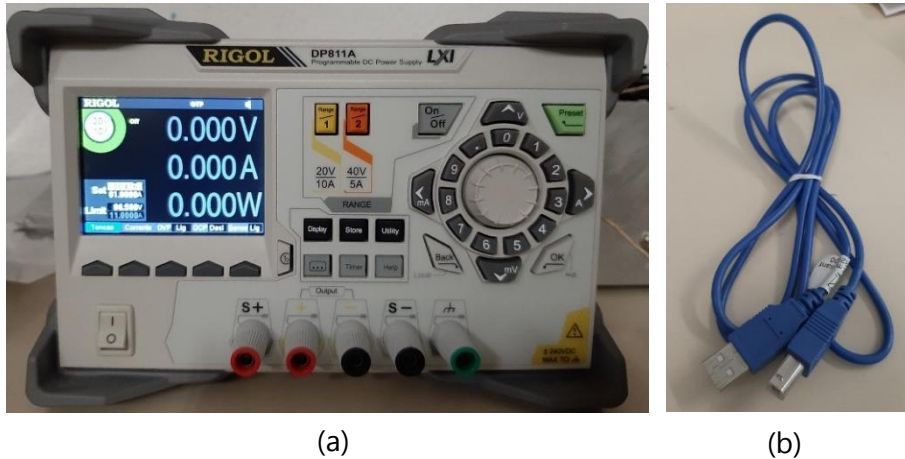


Figura 3.12 - Esquema das dimensões mínimas das amostras para utilização no porta-amostras criogénico.

3.1.3 Controlo da fonte programável

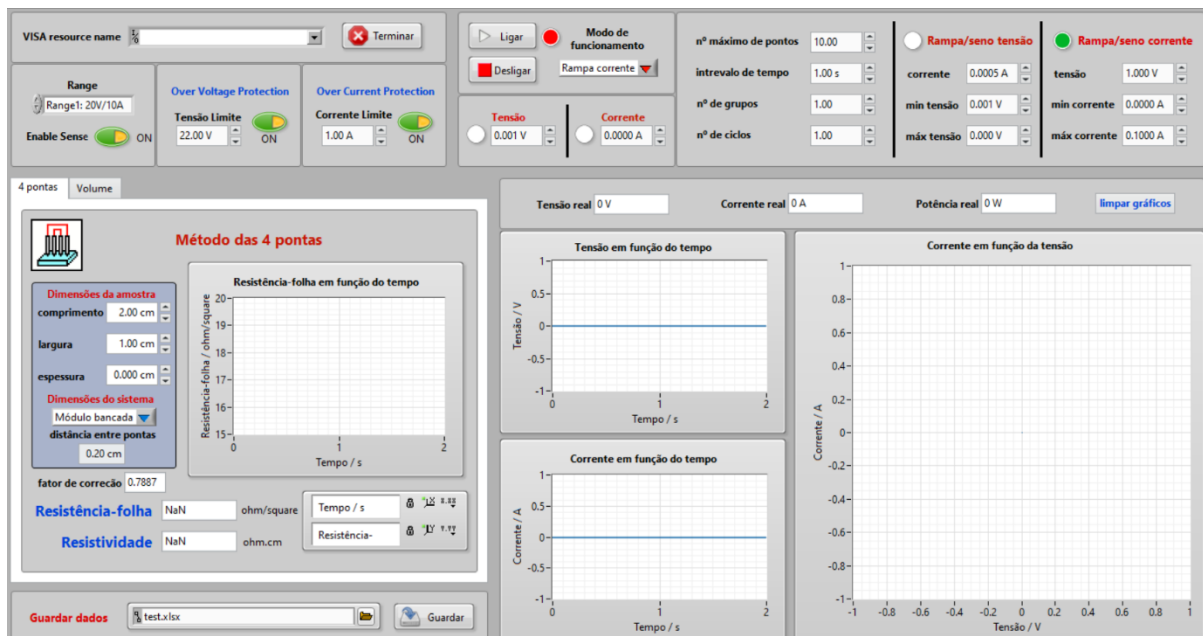
O controlo da corrente e tensão aplicadas bem como a sua leitura são realizados por uma fonte programável Rigol DP811A [26], [27], ilustrada na Figura 3.13 a). O controlo da fonte foi realizada por um computador e a comunicação entre estes efetuada via um cabo USB-A macho > USB-C macho, indicado na Figura 3.13 b). No computador é corrido o programa LabVIEW desenhado para o controlo da fonte, cujo *front panel* é ilustrado na Figura 3.13 c), baseado na biblioteca "Rigol Technologies DP1308A" [28]. Este programa permite o funcionamento da fonte nos modos: tensão constante com ou sem escolha do valor de corrente, rampa de tensão/corrente, onda sinusoidal de tensão/corrente e sinal triangular de tensão. A utilização do programa desenhado, em oposição à utilização direta da fonte, facilita a seleção e configuração dos modos de funcionamento, passando esta a ser mais intuitiva e rápida, uma

vez que, todos os controlos estão visíveis num mesmo local, necessitando de menos passos para a aplicação de um sinal.



(a)

(b)



(c)

Figura 3.13 - Fonte programável Rigol DP811A, a) e cabo de ligação USB-A>USB-B utilizado para comunicação da mesma com o computador, b). *Front panel* do programa LabVIEW desenvolvido para controlo da fonte, c).

Não foi programado o funcionamento da fonte em modo de corrente constante, pois a fonte possui como definição interna a mudança automática entre os modos de tensão e corrente constante, sendo por defeito aplicado primeiro o de tensão e só alterado caso o valor imposto de corrente seja atingido antes do valor de tensão. A aplicação de um valor constante de corrente pode ser atingida recorrendo à aplicação de uma onda sinusoidal de corrente, cujo valor médio seja o valor de corrente desejado e que possua um intervalo de tempo superior à duração da medida para que a fonte se mantenha nesse valor médio de corrente.

O programa desenvolvido permite alterar entre os dois métodos de medida utilizados através de um seletor tipo *tab*, por forma a que os valores apresentados de resistência-folha e resistência sejam calculados com base nas suas respectivas fórmulas. Este programa realiza automaticamente o cálculo do fator de correção a partir das dimensões da amostra, para o método de superfície e apresenta os valores de resistividade para os dois métodos caso a espessura do filme seja conhecida. O cálculo do fator de correção é efetuado através de interpolação por *spline* dos valores tabelados em "Geometric factors in four point resistivity measurement" [15] para medições pelo método de 4 pontas, de amostras retangulares com as pontas posicionadas no centro das mesmas. Como medida de segurança, para medições de superfície, foi adicionado um alerta quando a fonte é ligada sem que as dimensões da amostra tenham sido introduzidas, uma vez que, desta forma o valor de resistência-folha não será calculado.

O programa desenvolvido permite guardar os dados obtidos (dados visíveis nos gráficos) num ficheiro Excel, onde são apresentados em colunas devidamente identificadas os valores de tensão, corrente, resistência-folha/resistência, resistividade e fator de correção, sendo este último apenas para o método de 4 pontas, como exemplificado na Figura 3.14.

	A	B	C	D	E	F
1	Time	Tensão	Corrente	Resistência-folha	Resistividade	Fator de correção
2	19/07/2022 17:20:39.390	0.0082	0.0029	11.239401	#NV	0.877007
3	19/07/2022 17:20:40.390	0.0082	0.0029	11.239401	#NV	
4	19/07/2022 17:20:41.390	0.0082	0.0029	11.239401	#NV	
5	19/07/2022 17:20:42.390	0.0082	0.0029	11.239401	#NV	

Figura 3.14 - Cabeçalho de um ficheiro Excel gerado pelo programa, para o método de 4 pontas para uma amostra de espessura desconhecida.

Ao analisar os dados obtidos em modo rampa verificou-se que os valores de corrente e tensão apresentados não são sempre os corretos na zona de mudança de patamar, sendo apresentado um ponto de valor incorreto o que gera patamares no gráfico *I-V* e picos no de resistência. Este ponto pode apresentar, por exemplo, o valor de tensão após a mudança de patamar, mas o valor de corrente ser o registado antes desta mudança, como é visível na Figura 3.15. A fonte parece ter então um pequeno *delay* entre a leitura dos dois valores. Estes pontos foram eliminados posteriormente durante o tratamento de dados.

Time	Tensão	Corrente	Resistência-folha
19/07/2022 12:07:09.407	0.1547	0.0483	12.731
19/07/2022 12:07:10.407	0.1545	0.0483	12.715
19/07/2022 12:07:11.407	0.1545	0.0483	12.715
19/07/2022 12:07:12.407	0.1545	0.0558	11.006
19/07/2022 12:07:13.407	0.1785	0.0558	12.715
19/07/2022 12:07:14.407	0.1786	0.0558	12.723
19/07/2022 12:07:15.407	0.1786	0.0558	12.723

Figura 3.15 - Discrepância de valores registados pela fonte aquando da mudança de patamar, para o modo de funcionamento de rampa. A vermelho encontra-se identificada a medida efetuada na mudança de patamar.

Para as medidas realizadas com o porta-amostras criogénico foi ainda desenvolvido um programa simples em LabVIEW (programa de compilação de dados), para apresentação dos valores medidos de resistência-folha e temperatura em tempo real. Este programa comunica com os programas da fonte e do controlador de temperatura recorrendo a variáveis globais.

Devido à limitada gama de funcionamento da fonte, cujo limite inferior de leitura é de 0.0001 A e 0.0001 V, a utilização do programa desenvolvido para medição direta a partir da fonte, dos valores de corrente e tensão, ficou restrita a filmes que não sejam extremamente condutores, nem muito isolantes. Para medições de filmes cujos valores se encontram fora da gama de operação da fonte Rigol, foram utilizados aparelhos de medida de leitura manual, passando o programa desenvolvido apenas a ser utilizado para controlo do sinal a ser aplicado à amostra e para o cálculo do fator de correção. Nesta situação, utilizaram-se: dois multímetros portáteis, um para medir tensões até 0.001 mV (Figura 3.16 d) e outro para medir correntes até 0.01 μ A (Figura 3.16 c)). Foi ainda utilizado um outro multímetro de bancada para medir tensões muito baixas devido a este possuir uma maior estabilidade nesta gama (Figura 3.16 a)). Por fim, foi ainda usada uma outra fonte (Figura 3.16 b)) capaz de operar a tensões na gama dos kV e que se encontra limitada a correntes baixas, na gama dos mA, para aplicação de valores fora da gama da fonte programável.

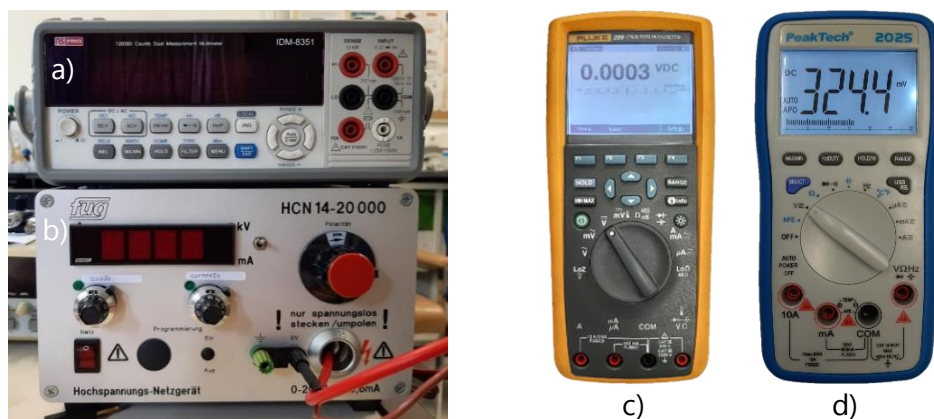


Figura 3.16 - Aparelhos utilizados para medidas, fora da gama de funcionamento da fonte Rigol Multímetro IDM-8351 a), Fonte de tensão FUG HCN 14-20000 b), Multímetro FLUKE 289 c) e Multímetro PeakTech 2025 d).

3.1.4 Procedimento de medida

Nesta subsecção são explicados os passos a seguir para a utilização dos sistemas desenvolvidos, para medições com o porta-amostras de bancada e com o porta-amostras criogénico.

3.1.4.1 Porta-amostras de bancada

De forma, a realizar medições, começa-se por colocar o bloco de medição, correspondente ao tipo de medida que se pretende realizar, no suporte e conectar os cabos elétricos do mesmo aos terminais da fonte, conforme indicado na descrição da Figura 3.7 e na Figura 3.17. A amostra deve então ser colocada sobre o bloco de aquecimento e para facilitar a sua colocação a mesa pode ser posicionada o mais baixo possível. Deve-se garantir que as pontas fiquem no centro da amostra para o método de 4 pontas e conforme ilustrado na Figura 3.7 b) para as medições em volume. Em seguida, a mesa de translação deve ser elevada até que as pontas fiquem contraídas, garantindo assim um bom contacto com a amostra, atuando para tal no parafuso micrométrico da mesa de translação.

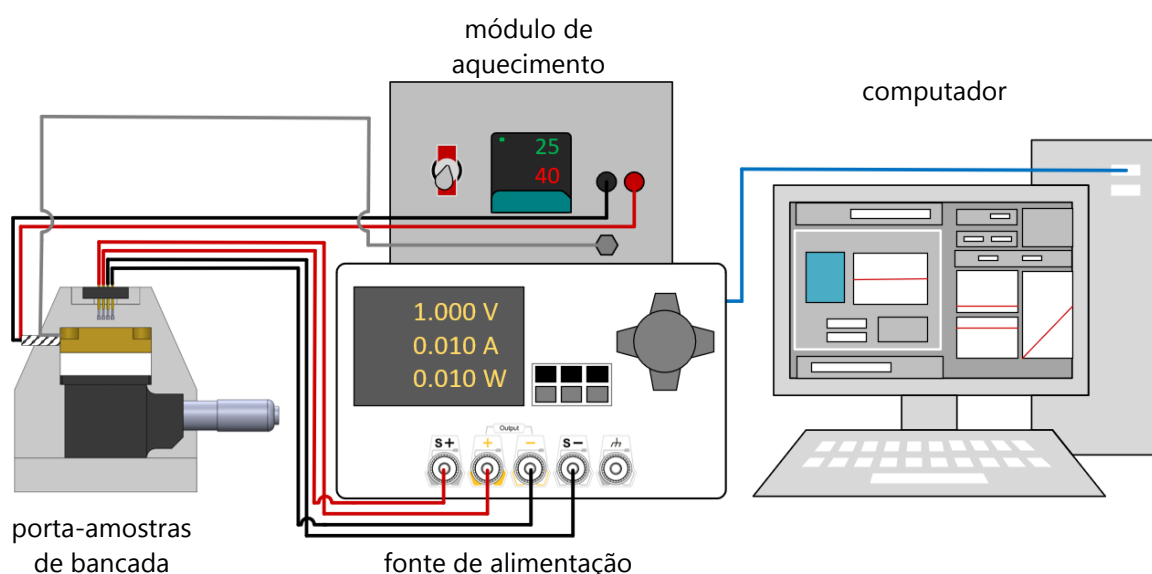


Figura 3.17 - Esquema das ligações necessárias para a realização de uma medição com o porta-amostras de bancada.

Os aparelhos utilizados devem ser conectados, conforme indicado na Figura 3.17. Seguidamente inicia-se o programa LabVIEW, cujo *front panel* se encontra ilustrado na Figura 3.18, no qual é necessário primeiramente selecionar a entrada a que a fonte está conectada no campo VISA *resource name*, e depois o tab correspondente ao tipo de medição a ser realizado (superfície/volume). Para tal, deve-se introduzir na janela correspondente ao tipo de medição

as dimensões da amostra, bem como selecionar o porta-amostrador a ser utilizado caso a medida seja de superfície, uma vez que, estes possuem distâncias entre pontas diferentes. Em seguida basta selecionar o modo de funcionamento da fonte, e preencher os valores de corrente e tensão necessários (os valores a preencher, para cada modo selecionado, são identificados por um LED verde) e ainda para os modos não constantes as características dos ciclos: nº máximo de pontos (nº de alterações de valor por cada ciclo), intervalo de tempo (tempo decorrido entre cada alteração de valor), nº de grupos (repetições do ciclo com o terminal de saída da fonte a ser ligado e desligado) e nº de ciclos (nº de ciclos a serem executados de seguida). Existem ainda botões para ativação das proteções de corrente e tensão máximas, seleção da gama de funcionamento da fonte (esta seleciona a gama automaticamente para os modos de funcionamento não constantes) e para ligação das entradas *sense* (embora se tenha verificado que a fonte lê o seu valor, independentemente de estas estarem ou não ligadas, quando o seu circuito é fechado).

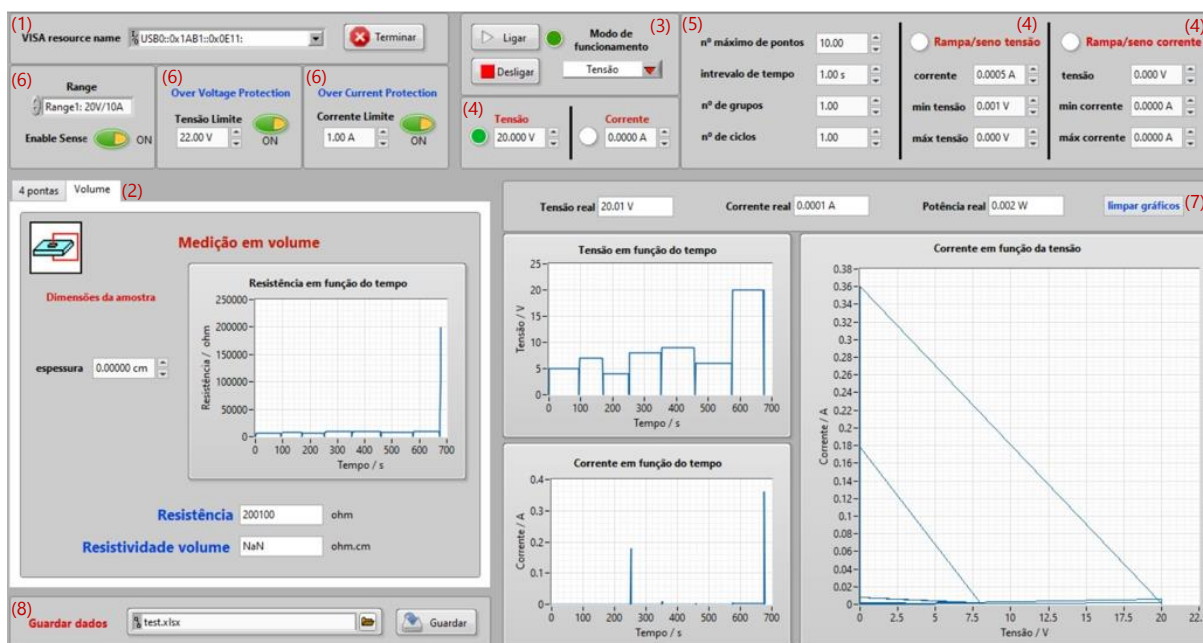


Figura 3.18 - *Front panel* do programa LabVIEW para controlo da fonte. Seleção da porta da comunicação com a fonte (1); Seleção do modo de medida 4 pontas/volume (2); Seleção do modo de funcionamento e botões de ligar e desligar a fonte (3); Valores corrente/tensão (4); Características dos ciclos (5); Proteção de corrente/tensão máximas, entradas *sense* e gama da fonte (6); Limpeza de dados (7); Exportação de dados (8).

Após a sequência acima mencionada é apenas necessário clicar no botão "Ligar" e deixar que os dados sejam acumulados e apresentados nos respetivos gráficos. As medidas podem ser terminadas a qualquer momento no botão "Desligar" e os dados acumulados eliminados no botão "limpar gráficos". Por fim e caso se pretendam guardar os dados obtidos basta clicar no botão "Guardar" e selecionar o nome e destino do ficheiro Excel gerado.

Se se pretender realizar medidas acima da temperatura ambiente é necessário, antes de ligar a fonte, conectar os cabos da resistência de aquecimento ao controlador de temperatura, introduzir o termopar no bloco de aquecimento, como indicado na Figura 3.17, e selecionar a saída de 12 V no módulo. Por fim, basta ligar o módulo e selecionar o *setpoint* de temperatura pretendido.

3.1.4.2 Porta-amostras criogénico

Nesta configuração experimental a amostra é introduzida lateralmente deslizando a lamela através da ranhura na parte inferior do porta-amostras, indicada na Figura 3.9 a), sendo depois apertado o parafuso na parte superior do mesmo até que as pontas fiquem contraídas. O invólucro de cobre pode então ser colocado sobre o porta-amostras e apertado. Colocando-se em seguida o crióstato dentro de um *dewar*, previamente cheio com cerca de 11 a 13 cm de azoto líquido, por forma a que o porta-amostras não toque nas paredes do mesmo nem que a parte superior do cilindro fique submersa em azoto. O *dewar* é então tapado para minimizar a evaporação do azoto.

Os aparelhos a utilizar devem ser ligados e as conexões ao crióstato realizadas, como indicado na Figura 3.19. O procedimento para operação da fonte é o mesmo que para o porta-amostras de bancada, tendo apenas de se selecionar agora o porta-amostras criogénico ao invés do de bancada. Neste caso é agora necessário conectar o controlador de temperatura ao computador via um cabo RS232 para que se estabeleça a comunicação do mesmo ao programa LabVIEW de controlo de temperatura, como ilustrado na Figura 3.19.

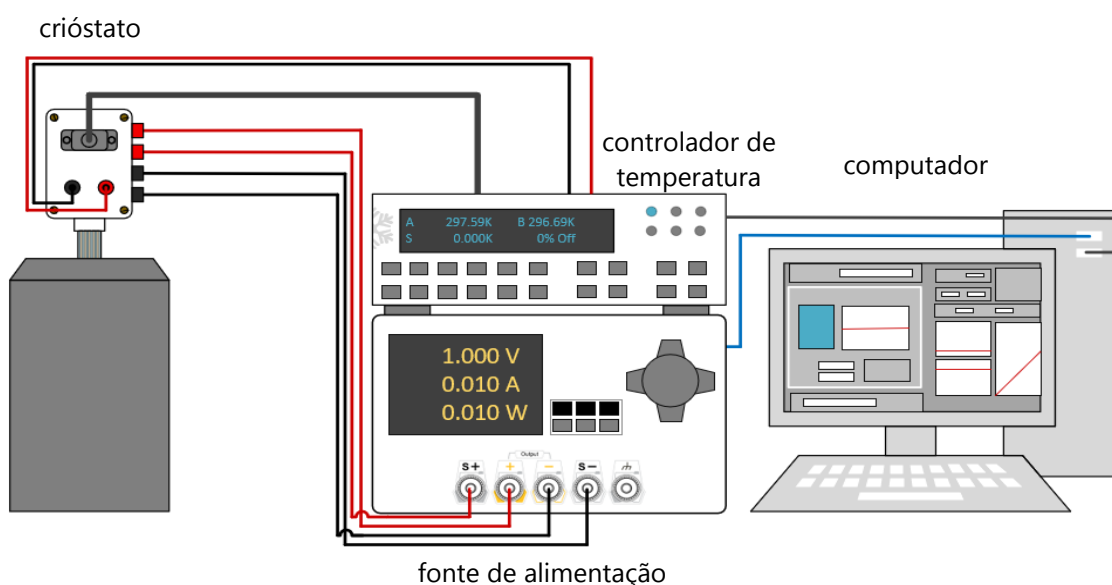


Figura 3.19 - Esquema das ligações necessárias para a realização de uma medição com o porta-amostras criogénico.

No programa de controlo de temperatura devem ser introduzidos os valores necessários para a sua operação. Podendo agora iniciar-se a realização das medidas às temperaturas pretendidas.

Caso se pretenda observar os valores medidos de resistência-folha em simultâneo com os valores de temperatura, deve-se utilizar o programa de compilação de dados.

3.1.5 Conversor corrente-tensão

Para o estudo de algumas amostras, nomeadamente as de ZnO, verificou-se a necessidade de aplicação sinais triangulares de tensão, que possuíssem ambos os valores de polaridade, para a caracterização das mesmas. Para a realização destes estudos com a fonte Rigol é necessário alterar manualmente a polaridade das ligações à saída da fonte. Devido ao comportamento destes filmes, que alternam entre dois valores de resistência, verificava-se também a saída da gama de leitura da fonte para o valor mais resistivo, tendo a determinação deste valor de ser realizada recorrendo a aparelhos externos de leitura manual.

Para resolver estes inconvenientes optou-se por utilizar um gerador de funções conectado a um amplificador para aplicar um sinal triangular à amostra e medir os valores de corrente e tensão com um osciloscópio. Para tal foi necessário construir um conversor corrente-tensão, que fosse capaz de operar numa gama abrangente de correntes, para que pudesse ser utilizado em amostras com variados valores de resistência. O conversor foi desenvolvido no âmbito de outro trabalho de dissertação devido à necessidade da sua existência, enquanto complemento ao sistema, para a caracterização dos filmes nestes estudados.

Foi utilizado o circuito conversor corrente-tensão, indicado na Figura 3.20 a), dimensionado para operar em 6 gamas de corrente de 100 mA a 1 μ A, recorrendo à utilização de um seletor para alternar entre 6 resistências de escala, indicadas na Tabela 3.1. A gama de correntes foi escolhida por forma a ser suficientemente abrangente para o tipo de medidas a realizar com o sistema. Os valores das resistências de escala utilizadas foram em alguns casos obtidos pela utilização de mais que uma resistência em paralelo, devido à necessidade de operação a potências mais elevadas do que as suportadas pelas resistências individuais. Todas as resistências utilizadas possuíam uma incerteza de 1 %. O valor apresentado como resistência real é o valor medido com um multímetro para as resistências colocadas no sistema, este é o valor a ser utilizado para a conversão da tensão final em corrente, para medidas mais exatas.

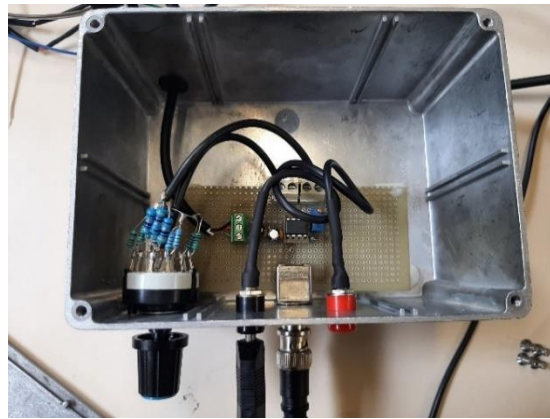
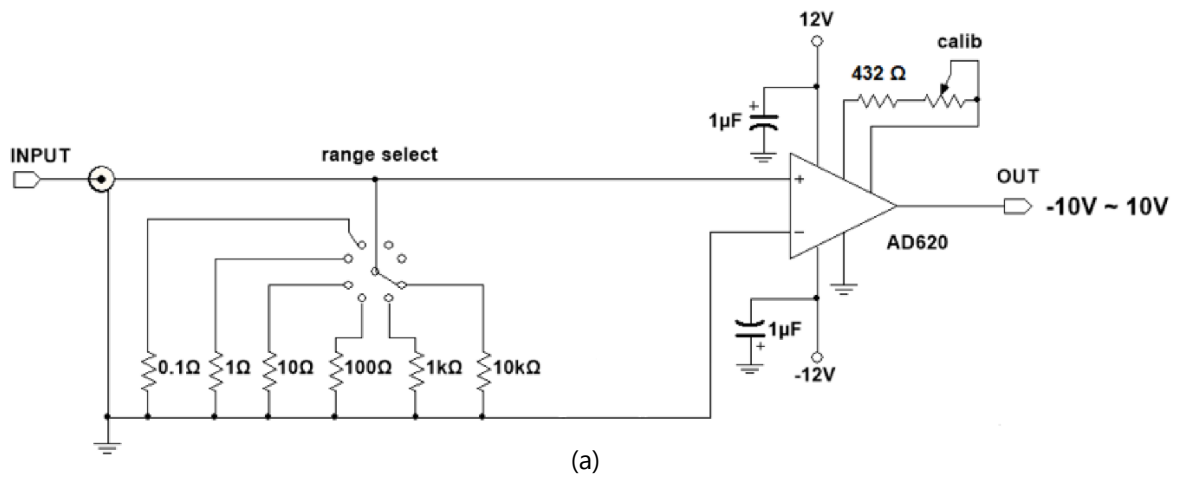


Figura 3.20 - Esquema do circuito do conversor corrente-tensão implementado a). Conversor corrente-tensão b).

Tabela 3.1 - Valores nominais e reais das resistências de escala utilizadas e respetivo fator de correção.

Resistências de escala (Ω)		Fator de conversão
Valor nominal	Valor real	(para o valor nominal)
0.1	0.113 ± 0.001	1 V/100 mA
1	1.01 ± 0.01	1 V/10 mA
10	9.49 ± 0.01	1 V/1 mA
100	100.20 ± 0.01	1 V/100 μ A
1000	1000.0 ± 0.1	1 V/10 μ A
10000	9890.0 ± 0.1	1 V/1 μ A

A relação entre o valor de corrente que entra no conversor e o valor de tensão que sai deste é dada pela equação (3.1) em que G representa o ganho e R a resistência de escala.

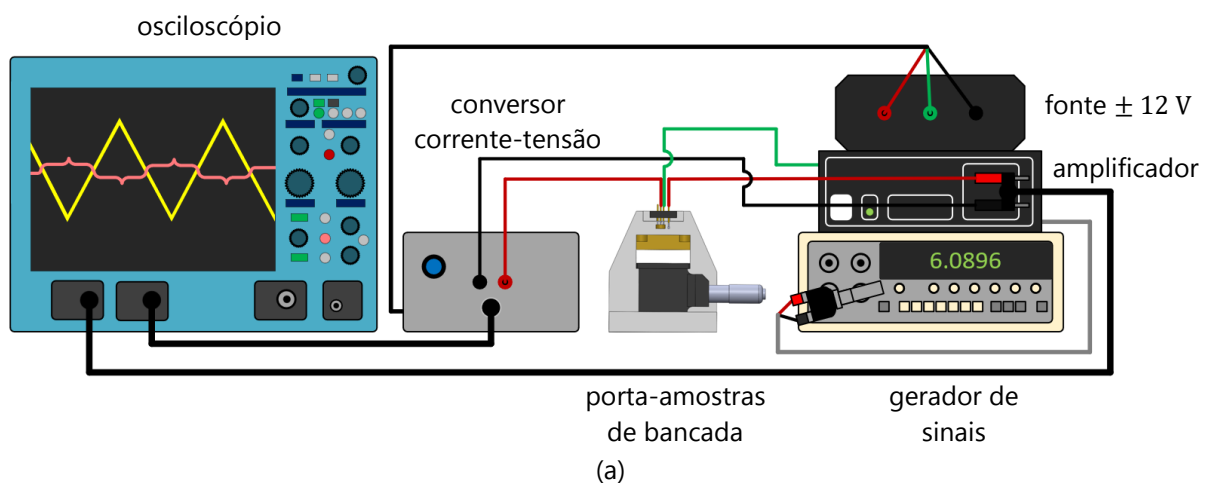
$$V_{out} = G \times R \times I_{in} \Leftrightarrow I_{in} = \frac{V_{out}}{G \times R} \quad (3.1)$$

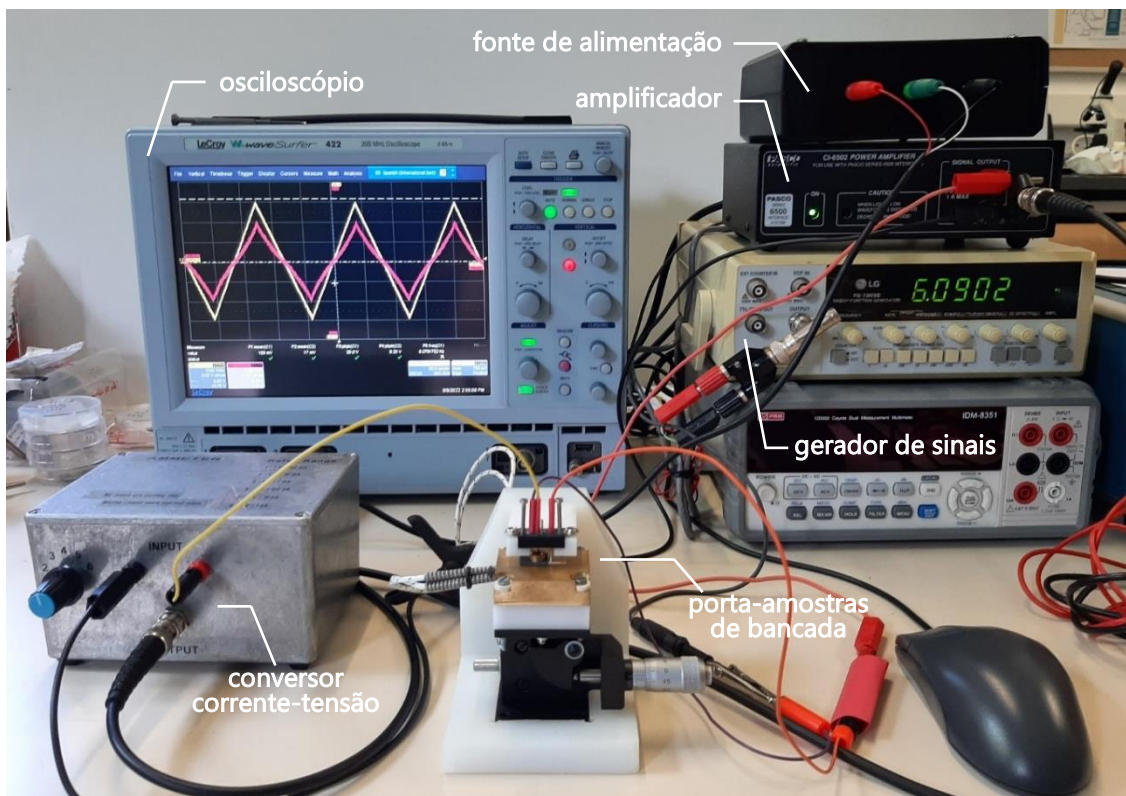
O sistema foi calibrado para que o ganho fosse igual a 100, ajustando a resistência de ganho do amplificador, R_G , com recurso a um potenciômetro multivoltas de precisão de 200Ω . A resistência 432Ω e o potenciômetro foram escolhidos tendo em conta a equação (3.2) que representa o ganho do amplificador AD620 [29].

$$G = \frac{49.4 \text{ k}\Omega}{R_G} + 1 \quad (3.2)$$

Para utilizar o conversor em conjunto com o porta-amostras de bancada, para medições em volume, ilustrados na Figura 3.21 b), devem ser realizadas as ligações indicadas na Figura 3.21 a), na qual o elétrodo superior é conectado à entrada positiva do conversor corrente-tensão e a saída do mesmo conversor a uma das entradas do osciloscópio, com um cabo coaxial. O anel de guarda deverá ser conectado à terra do gerador de sinais. Posteriormente, o elétrodo inferior é conectado à saída positiva do gerador de sinais (FG-7002C da LG) e a negativa à entrada negativa do conversor corrente-tensão. Para o tipo de medidas realizadas o sinal gerado teve de ser amplificado devido ao valor máximo do gerador ser demasiado pequeno para as medições a realizar. A amplificação do mesmo foi realizada com recurso a um amplificador CI-6502 da PASCO. O sinal vindo do gerador é também conectado à restante entrada do osciloscópio, com um cabo coaxial, sendo assim registados dois valores de tensão em função do tempo.

Para iniciar uma medida a amostra deve ser colocada em posição como descrito em 3.1.4.1. Os aparelhos devem de ser ligados, devendo o conversor ser alimentado pela fonte de $\pm 12 \text{ V}$. A gama de operação do conversor deve ser ajustada até que seja possível observar um sinal no osciloscópio, começando-se sempre pela gama de corrente mais elevada. Após a conclusão das medições a tensão pode ser reconvertida em corrente a partir da gama de operação seleccionada e do ganho do conversor pela equação (3.1).





(b)

Figura 3.21 - Esquema das ligações a) e aparelhos necessários b) para a realização de uma medição com o conversor corrente-tensão e o osciloscópio.

Foi utilizado um osciloscópio *LeCroy WaveSurfer 422* de 200MHz, para analisar os sinais das duas entradas. Este osciloscópio permite exportar os dados registrados para uma unidade de memória externa após o término da medição, facilitando a transferência dos dados.

Esta configuração com recurso ao conversor corrente-tensão pode também ser utilizada para medidas de superfície, utilizando a fonte para aplicar um sinal controlado por tensão nas pontas externas, cujo valor correspondente de corrente é medido com recurso ao conversor corrente-tensão e a tensão nas pontas internas é lida diretamente no osciloscópio. Esta configuração pode ser vantajosa para medidas com correntes fora da gama da fonte, tornando o processo de medida mais rápido, tendo porém, o inconveniente de necessitar de mais aparelhos de medida e de um *setup* mais complexo, bem como a necessidade de reverter a tensão em corrente após a medida.

3.2 Testes e análise de resultados

Nesta subsecção são descritos os testes realizados para aferição e calibração do funcionamento do sistema para medições em superfície e volume.

3.2.1 Medições em superfície

A fim de confirmar o funcionamento do sistema para medições de superfície, foram utilizadas várias amostras padrão: substratos de óxido de estanho dopado com índio (ITO) (CEC020B), do fabricante Präzisions Glas & Optik e óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (TEC15), da fabricante Solaronix, cujos valores de resistência-folha são fornecidos pelos fabricantes e se encontram apresentados na Tabela 3.2, e amostras metálicas cujos valores de resistividade são conhecidos da literatura, sendo possível obter a sua resistência-folha a partir da equação (2.4), com base na espessura das amostras. Os valores teóricos utilizados para os metais encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 - Valores característicos das amostras de ITO e FTO.

Material	Dimensões (mm)	Resistência-folha (Ω/\square)
ITO	$(10 \times 20) \pm 0.25$	20 ± 6 ^[30]
FTO	$(20 \times 40) \pm 1$	13 ± 1 ^[31]

Os valores obtidos para os substratos de ITO e FTO obtidos pelo declive das curvas $I-V$ das Figura 3.22 e Figura 3.23, foram de $18.10 \pm 0.02 \Omega/\square$ e $13.24 \pm 0.05 \Omega/\square$, respetivamente. Estes valores encontram-se dentro do intervalo fornecido pelo fabricante, permitindo assim validar o funcionamento do sistema para medições em filmes finos. O valor indicado pelo cálculo direto, da resistência-folha para cada par $I-V$, fornece valores próximos do obtido pelo declive, mas estes possuem várias oscilações, que são devidas às incertezas associadas ao aparelho de medida, sendo os desvios maiores nas gamas mais baixas de corrente e tensão. Assim, este valor serve apenas para uma estimativa do comportamento da amostra em tempo real.

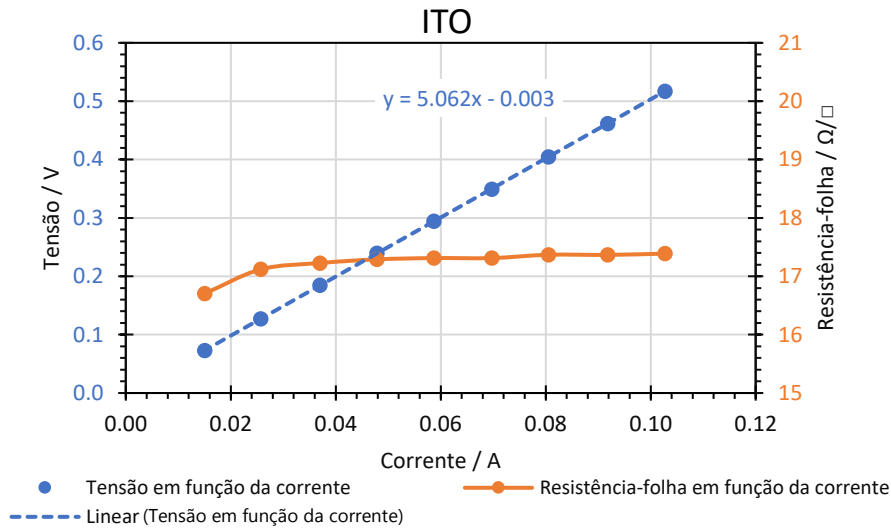


Figura 3.22 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente obtidas para substratos de ITO.

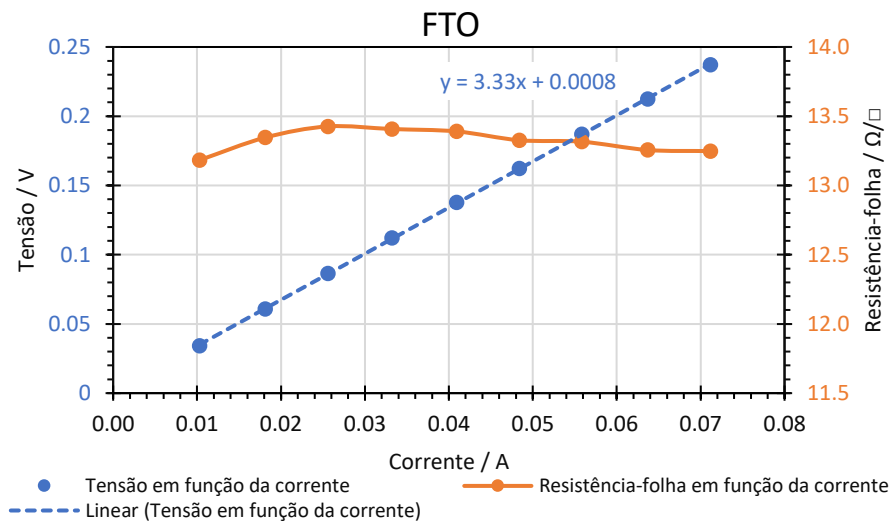


Figura 3.23 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente obtidas para substratos de FTO.

Tabela 3.3 - Valores característicos das amostras metálicas.

Material	Dimensões (mm)	Espessura (mm)	Pureza	Resistividade ($10^{-8}\Omega.m$)	Resistência-folha (Ω/\square)
Alumínio	30 × 19.5	0.50	~95 %	2.650 (293 K) ^[32]	5.30×10^{-5} (293 K)
				2.709 (298 K) ^[32]	5.42×10^{-5} (298 K)
Cobre	25.9 × 20.9	0.03	~95 %	1.678 (293 K) ^[32]	5.59×10^{-4} (293 K)
				1.712 (298 K) ^[32]	5.71×10^{-4} (298 K)
Prata	50.5 × 16.6	0.30	92.5 %	1.587 (293 K) ^[32]	5.29×10^{-5} (293 K)
				1.617 (298 K) ^[32]	5.39×10^{-5} (298 K)
Titânio	19.9 × 19.7	0.25	99.7 %	39 (273 K) ^[32]	1.56×10^{-3} (273 K)
				42 (293 K) ^[33]	1.68×10^{-3} (293 K)

Para as amostras metálicas, apresentadas na Figura 3.24, verificou-se a necessidade de se proceder à limpeza das respetivas superfícies, por forma a remover óxidos e impurezas, uma vez que os valores de resistência-folha obtidos antes da limpeza se encontravam ordens de grandeza acima do esperado.

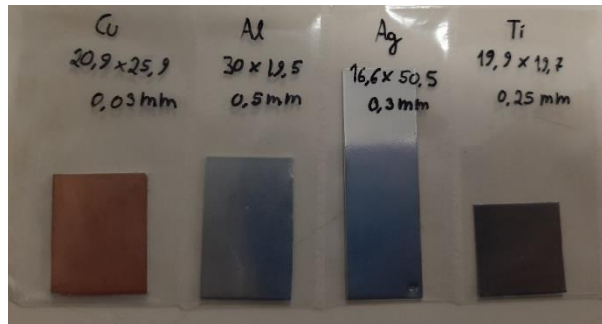


Figura 3.24 - Amostras metálicas estudadas.

Devido à baixa resistividade dos metais os valores de tensão medidos são inferiores a 0.1 mV. Assim sendo, estes valores foram registados manualmente com recurso a um multímetro, uma vez que, a fonte programada para registo automático dos valores não possui resolução suficiente para realizar a medida, tendo esta uma resolução máxima de 0.1 mV. Para aumentar a gama dos valores de tensão medidos seria possível aplicar valores de corrente mais elevados, no entanto verificou-se que valores mais elevados de corrente resultam num aquecimento das pontas por efeito de Joule, o que afeta as medidas realizadas.

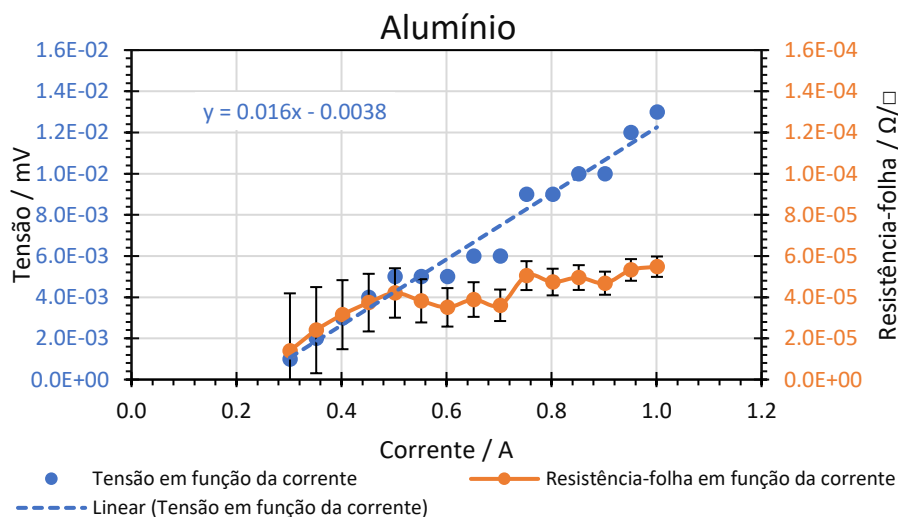


Figura 3.25 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de alumínio.

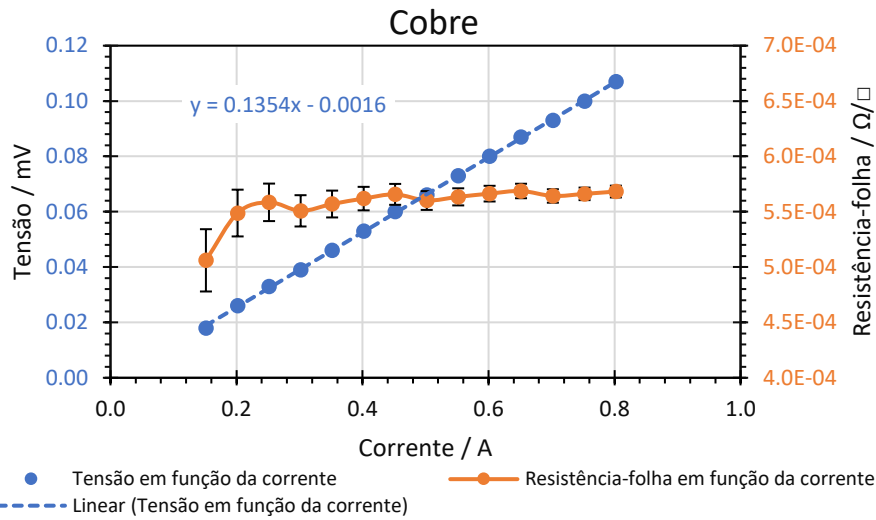


Figura 3.26 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de cobre.

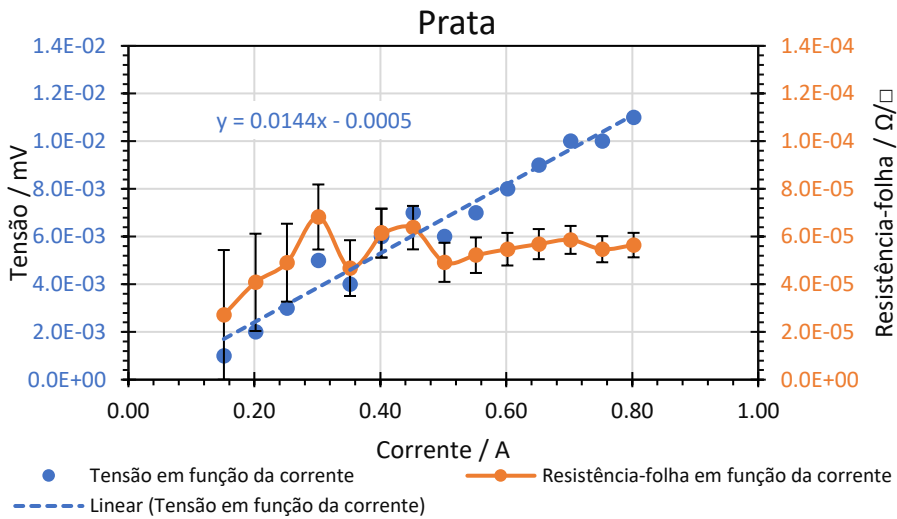


Figura 3.27 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de prata.

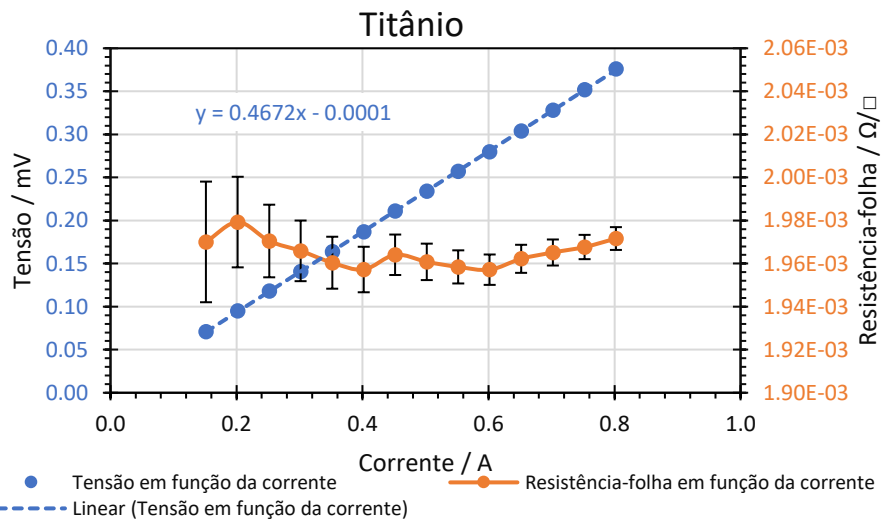


Figura 3.28 - Curvas de tensão e resistência-folha em função da corrente, medidas para a amostra de titânio.

Os valores de resistência folha foram obtidos através da regressão linear dos conjuntos de pontos $I-V$ obtidos para cada um dos metais. Os pontos medidos bem com a reta de ajuste estão representados nas Figura 3.25, Figura 3.26, Figura 3.27 e Figura 3.28, para o alumínio, cobre, prata e titânio, respetivamente. Os valores de resistência obtidos através do declive encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Valores obtidos para a reta de ajuste linear e resistência-folha, para as várias amostras metálicas.

Material	Reta de ajuste linear ($y = ax + b$)	Resistência-folha (Ω/\square)	
		Medido	Tabelado
Alumínio	$a = 0.0160 \pm 0.0008$ $b = -0.0038 \pm 0.0006$	$6.8 \times 10^{-5} \pm 0.4 \times 10^{-5}$	5.42×10^{-5} (298 K)
Cobre	$a = 0.1354 \pm 0.0006$ $b = -0.0016 \pm 0.0003$	$5.77 \times 10^{-4} \pm 0.03 \times 10^{-4}$	5.71×10^{-4} (298 K)
Prata	$a = 0.014 \pm 0.001$ $b = -0.0002 \pm 0.0005$	$5.7 \times 10^{-5} \pm 0.4 \times 10^{-5}$	5.39×10^{-5} (298 K)
Titânio	$a = 0.4672 \pm 0.0009$ $b = -0.0001 \pm 0.0005$	$1.965 \times 10^{-3} \pm 0.004 \times 10^{-3}$	1.68×10^{-3} (293 K)

Os valores de resistência-folha obtidos para as amostras de alumínio, cobre, prata e titânio estão muito próximos dos valores tabelados, sendo os valores medidos ligeiramente superiores, o que era esperado, uma vez que, os valores tabelados foram obtidos para amostras de elevada pureza e as amostras estudadas não são totalmente puras, para além de que as suas superfícies podem ainda conter impurezas, que não tenham sido removidas aquando da limpeza, ou até mesmo devido a deformações na superfície.

Estas medições permitem demonstrar o funcionamento do sistema para medições em superfície para amostras de materiais condutores.

3.2.2 Medições em volume

Para as medidas em volume, não foi possível realizar medições com o porta-amostras desenhado utilizando amostras padrão, uma vez que, não existiam amostras com valores conhecidos que possuíssem as características necessárias, nomeadamente um substrato condutor que suportasse a amostra.

Neste contexto, tentou-se encontrar alternativas para medir alguns valores conhecidos de resistência. Foram excluídas as amostras metálicas, utilizadas para as medições em superfície, porque a sua reduzida espessura resulta em valores de corrente e tensão, cuja gama se encontra fora do que é possível medir com os aparelhos disponíveis. Estes valores são ainda muito pequenos em comparação com os valores de resistência inerentes ao sistema de medida, nomeadamente os dos fios e contactos, ficando mascarados por estes. Em alternativa, foi então medida a resistência de um fio de cobre, com 8.9 m de comprimento e um diâmetro de 2.6 mm (Figura 3.29).

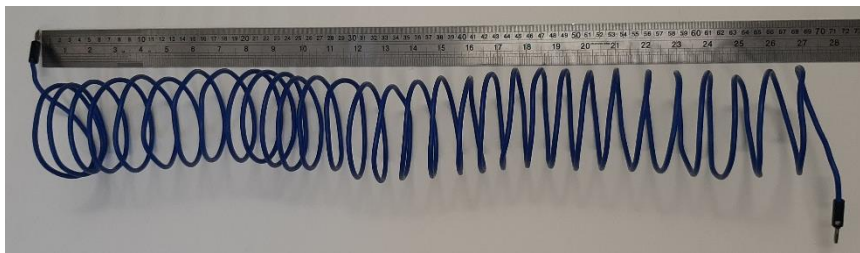


Figura 3.29 - Fio de cobre utilizado para medição da resistência.

Neste caso o fio de cobre foi ligado diretamente aos terminais da fonte, uma vez que, a resistência dos fios de ligação iria afetar a medição, devido à sua resistência ser superior à do fio de cobre, não sendo assim necessário subtrair o valor da resistência dos fios de ligação.

Tabela 3.5 - Valores obtidos para um fio de cobre com 8.9 m de comprimento e um diâmetro de 2.6 mm.

Tensão (V)	Corrente (A)	Resistência (Ω)	Resistividade ($10^{-8}\Omega \cdot m$)
0.014	0.491	0.029 ± 0.002	1.7 ± 0.2
0.054	1.917	0.0282 ± 0.0006	1.7 ± 0.2
0.104	3.7	0.0281 ± 0.0003	1.7 ± 0.2

Os valores medidos, apresentados na Tabela 3.5, vão de encontro aos valores esperados para o cobre à temperatura ambiente, de $1.712 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (Tabela 3.3), o que comprova a possibilidade de utilização da fonte e programa de controlo para medidas em volume. Neste caso o valor de resistência, obtido pelo declive da reta de ajuste linear aos pontos $I-V$, é de $(28046 \pm 3) \times 10^{-6} \Omega$, o que resulta no mesmo valor de resistividade obtido pelo cálculo para cada par de pontos de $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$.

Tentaram-se ainda realizar medidas de blocos de carvão com o intuito de que estes poderiam ser cortados com diferentes comprimentos para se obterem medidas em função do comprimento, no entanto acabou por se concluir que devido ao processo de fabrico dos

mesmos, a sua composição não é uniforme, impossibilitando um estudo da sua resistência em função do comprimento.

Foram ainda realizadas medições para um conjunto de resistências padrão, por forma a observar o desvio entre os valores medidos e os valores nominais tabelados, sendo assim possível saber aproximadamente o valor de incerteza das medidas para várias gamas de resistência.

No decorrer destas medidas observou-se que os valores de resistência obtidos eram sistematicamente inferiores aos valores reais das resistências. Foi então realizado um conjunto de medidas para aferição dos valores de corrente e tensão lidos pela fonte, recorrendo a aparelhos de medida de precisão confiável (multímetros Fluke e RS PRO, Figura 3.3). Estas medidas revelaram que os valores de tensão medidos são aproximadamente 0.923 vezes mais pequenos que os valores registados pelos multímetros, passando os valores corrigidos pelo fator de $1/0.923$ a possuir uma variação máxima de 0.005 V em torno do valor registado pelos multímetros; para a corrente verificou-se que os valores medidos pela fonte diferem dos medidos pelos multímetros no máximo por 0.0003 A. Passando assim os valores medidos de tensão a ser multiplicados por $1/0.923$ e apresentados com uma incerteza de ± 0.005 V e os valores de corrente com uma incerteza de ± 0.0003 A.

Estudaram-se resistências de 10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω , 10 k Ω e 100 k Ω , com uma incerteza de 1 %, tendo sido obtidas as medidas apresentadas na Figura 3.30, Figura 3.31, Figura 3.32, Figura 3.33 e Figura 3.34, respetivamente. Os valores de corrente, para a resistência de 100 k Ω , foram obtidos com recuso ao multímetro Fluke, uma vez que, para evitar danificar a resistência, se tiveram de medir correntes em gamas abaixo das suportadas pela fonte.

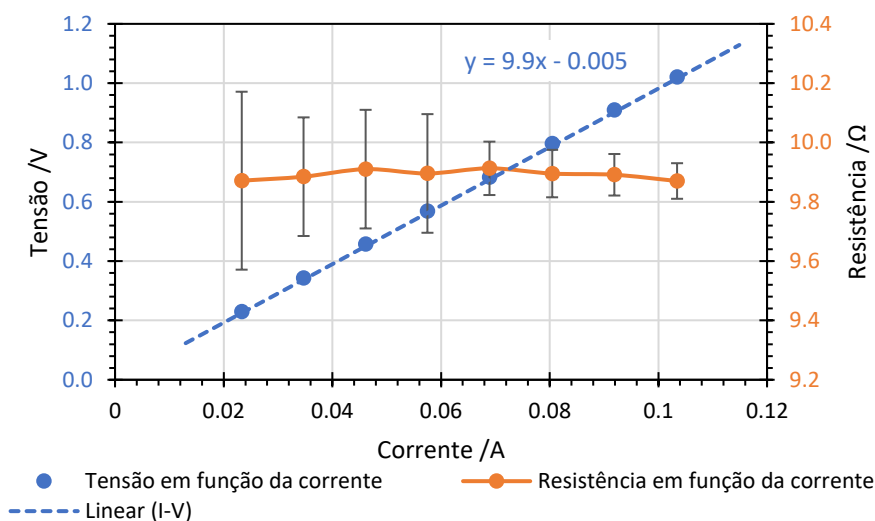


Figura 3.30 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 10 Ω .

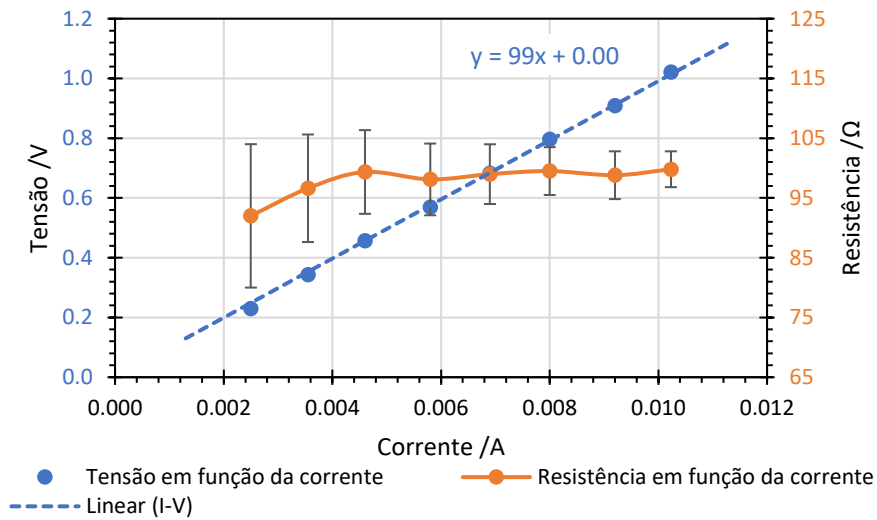


Figura 3.31 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 100 Ω .

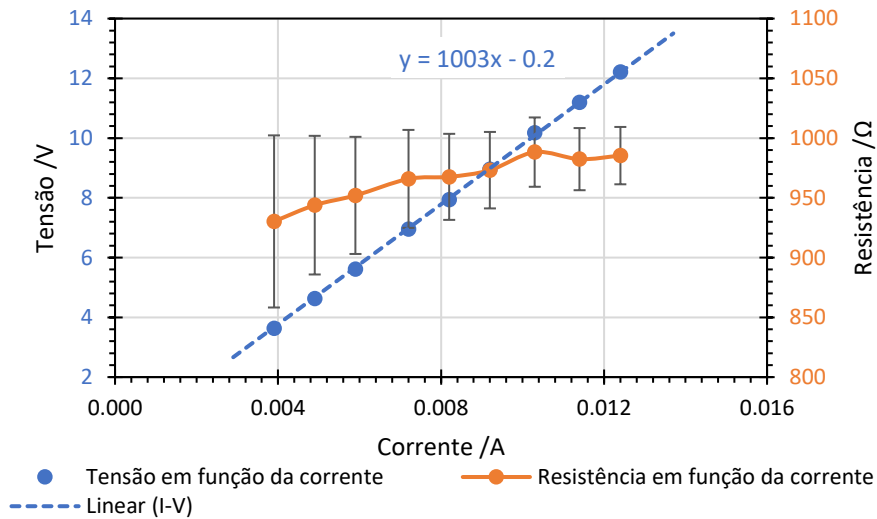


Figura 3.32 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 1 k Ω .

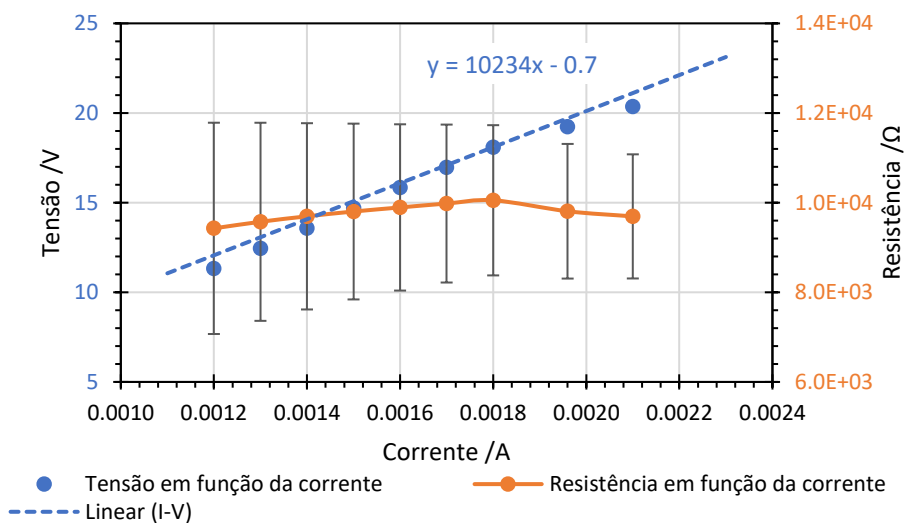


Figura 3.33 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 10 k Ω .

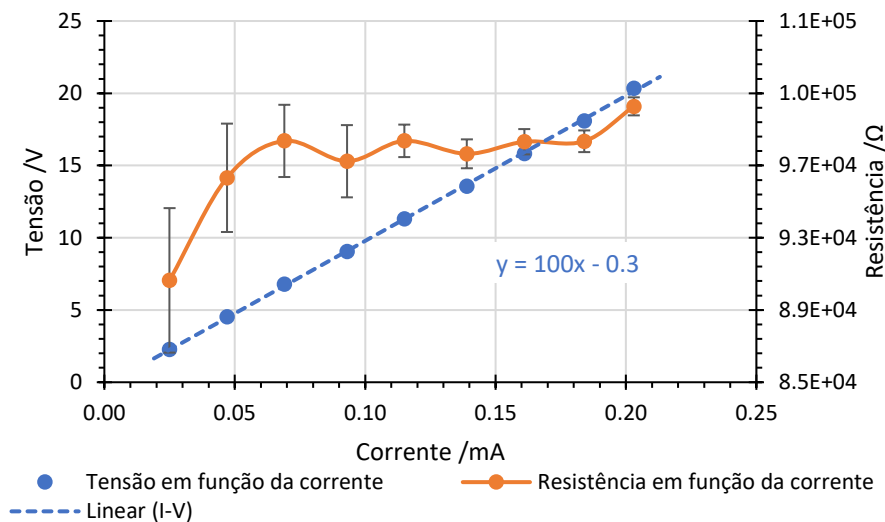


Figura 3.34 - Curvas de tensão e resistência em função da corrente, medidas para uma resistência de 100 kΩ.

A incerteza associada à medida depende maioritariamente do valor de incerteza associado à corrente, assim sendo as medidas que possuem correntes mais baixas apresentam uma maior incerteza, o que é visível na parte inicial das curvas de resistência em função da corrente. A medição em gamas de corrente mais altas, produz assim valores mais precisos, no entanto teve de se trabalhar com valores de potência reduzidos uma vez que as resistências estão limitadas a uma potência de 0.5 W.

Foi considerado como valor real de cada resistência o valor medido pelo multímetro Fluke. O valor de resistência medido foi obtido pela aplicação de uma regressão linear aos valores $I-V$ medidos nas zonas de maior estabilidade das curvas de resistência em função da corrente. Estes valores são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Valores de resistência nominal, real e valores obtidos pela reta de regressão linear.

Resistência nominal (Ω)	Resistência real (Ω)	Resistência medida (Ω)	Ordenada na origem
10	9.93 ± 0.01	9.9 ± 0.2	-0.005 ± 0.007
100	100.06 ± 0.01	99 ± 3	0.00 ± 0.08
1×10^3	994.13 ± 0.01	1003 ± 26	-0.2 ± 0.3
10×10^3	9968.23 ± 0.01	10234 ± 327	-0.7 ± 0.6
100×10^3	99770 ± 10	100447 ± 1222	-0.3 ± 0.2

Os intervalos de valores obtidos pelo declive das retas, incluem para todas as resistências o valor real, o que indica que este método de medição de resistência produz resultados

corretos, apresentando de entre o conjunto de resistências uma incerteza máxima de 4 % do valor medido.

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES

Nesta secção é realizada a caracterização elétrica de um conjunto de filmes finos. Sendo apresentadas medidas em superfície para substratos de ITO e FTO em função da temperatura, medidas em superfície para filmes de nanotubos de carbono e medidas em volume para filmes de óxido de zinco.

4.1 Medidas em função da temperatura

Após se validar o funcionamento do sistema foram realizadas medições de superfície a temperaturas elevadas, com o porta-amostras de bancada e medições a baixas temperaturas, com o porta-amostras criogénico. Nestas medições foram estudados substratos de ITO e FTO.

4.1.1 Temperaturas elevadas

Estas medições foram realizadas com o porta-amostras de bancada, com o bloco de superfície montado e com recurso ao módulo de aquecimento, tendo sido realizadas medições da temperatura ambiente até 80 °C, com intervalos de 5 °C, para substratos de ITO e FTO, com as dimensões presentes na Tabela 3.2. Foi aplicada às amostras, uma rampa de corrente com 10 patamares de 0 A a 0.071 A, a cada patamar de temperatura. Os valores de resistência-folha, obtidos pelo declive das retas resultantes da aplicação de uma regressão linear aos conjuntos de pontos $I-V$, a cada temperatura, encontram-se na Figura 4.1 para o ITO e Figura 4.2 para o FTO.

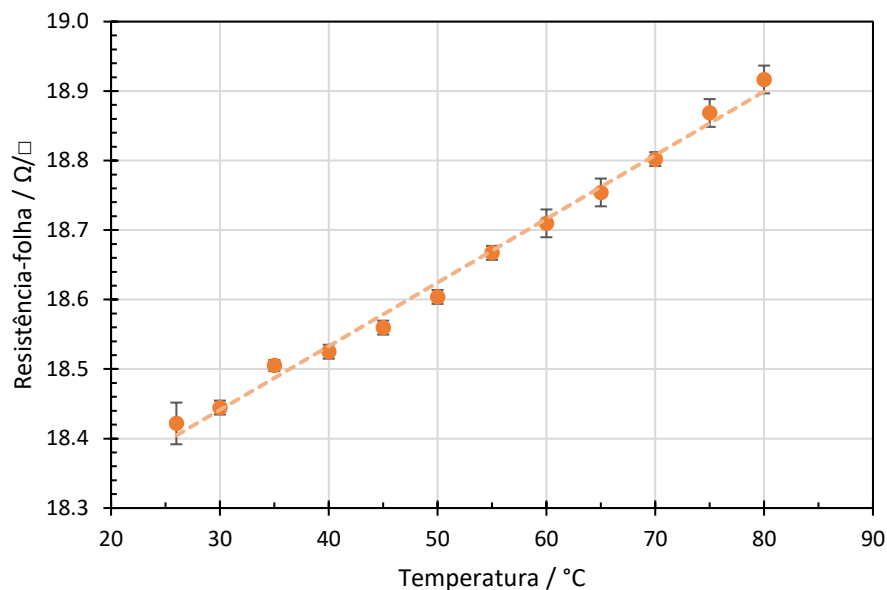


Figura 4.1 - Resistência-folha em função da temperatura, a temperaturas elevadas, para uma amostra de ITO.

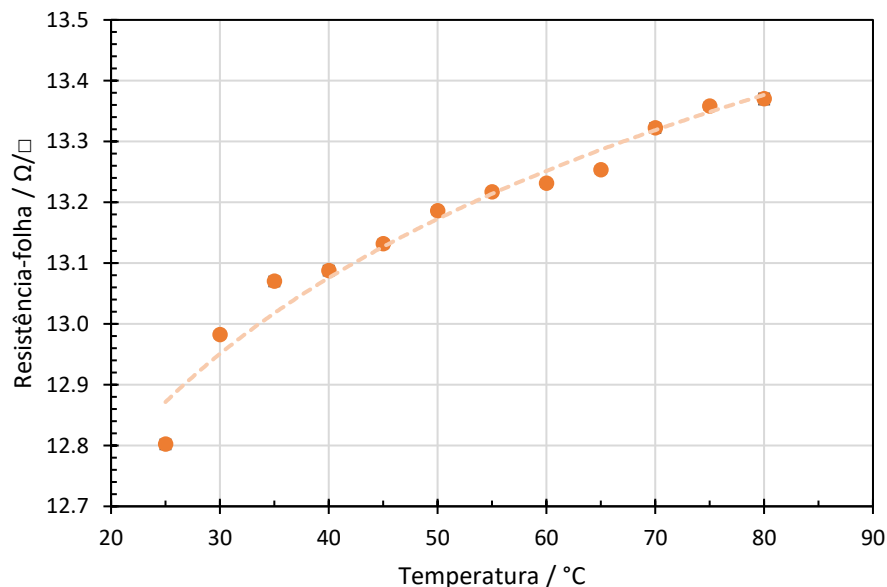


Figura 4.2 - Resistência-folha em função da temperatura, a temperaturas elevadas, para uma amostra de FTO.

Analisando os valores obtidos para os substratos de ITO e FTO podemos verificar que ambos apresentam uma tendência crescente do valor de resistência-folha, com o aumento da temperatura, comportamento esperado para amostras condutoras. Apresentando o ITO uma variação aproximadamente linear para esta gama de temperaturas e o FTO uma variação não linear, tendo sido utilizada uma aproximação logarítmica para descrever o andamento da curva, como se pode observar nas Figura 4.1 e Figura 4.2.

4.1.2 Baixas temperaturas

As medidas a baixas temperaturas foram realizadas com o porta-amostras criogénico, tendo estas sido retiradas durante o processo de arrefecimento das amostras. As medidas foram realizadas a partir da temperatura ambiente até temperaturas próximas de 100 K, com intervalos de 10 K, tendo sido aplicada às amostras uma rampa de corrente com 10 patamares de 0 A a 0.071 A, a cada patamar de temperatura. No entanto, devido à ocorrência de variações bruscas nos valores medidos a temperaturas abaixo de 200 K, só foram considerados válidos os dados obtidos até 210 K para o ITO e até 200 K para o FTO.

A gama de corrente aplicada às amostras foi escolhida por forma a que a tensão aplicada nas pontas externas não fosse superior a 10 V, tendo-se verificado que a aplicação de tensões muito superiores a este valor danificava os filmes de ITO. Foram então aplicados vários valores de corrente ao filme, registando-se simultaneamente o valor de tensão nas pontas externas obtendo-se, assim, o valor de corrente para a qual eram atingidos 10 V, tendo depois se escolhido um valor máximo, para a rampa de corrente a aplicar, abaixo do valor correspondente à aplicação de 10 V à amostra.

A validação do funcionamento do sistema foi obtida pela comparação dos valores obtidos à temperatura ambiente com os valores fornecidos pelos fabricantes, indicados na Tabela 3.2. No entanto, a amostra de FTO utilizada foi cortada para caber no porta amostras, passando a ter as seguintes dimensões (20 × 9.3) mm. O facto do valor registado com o porta-amostras criogénico, à temperatura ambiente, ser ligeiramente superior ao indicado pelo fabricante, foi atribuído a alterações na superfície devido ao processo de corte.

É de notar que no início das medidas para o FTO não foi possível manter a variação de 10 K entre medidas, devido a um arrefecimento muito rápido do sistema.

A partir dos resultados obtidos é possível observar uma diminuição do valor de resistência-folha, em função da diminuição da temperatura para ambos os substratos, visível na Figura 4.3, para o ITO e na Figura 4.4, para o FTO, esta diminuição mostra que os dois óxidos se comportam como metais na gama de temperaturas estudada. Para o ITO, foi possível encontrar um estudo, que indica uma variação aproximadamente parabólica dos valores de resistência em função da temperatura, para temperaturas abaixo da ambiente, deixando o material de se comportar como metal e passando a comportar-se como um isolante na região dos 110 K, [34]. Neste caso as medidas não atingiram o ponto de transição da amostra, observando-se apenas parte de uma parábola.

Comparando os valores obtidos para os dois substratos verifica-se que os valores obtidos para o ITO possuem uma variação de $\sim 7\%$ do valor medido à temperatura ambiente em relação ao medido a 230 K e o FTO uma variação de $\sim 4\%$, sendo assim a valor de resistência-folha do FTO mais estável que o do ITO para a gama de temperatura estudada.

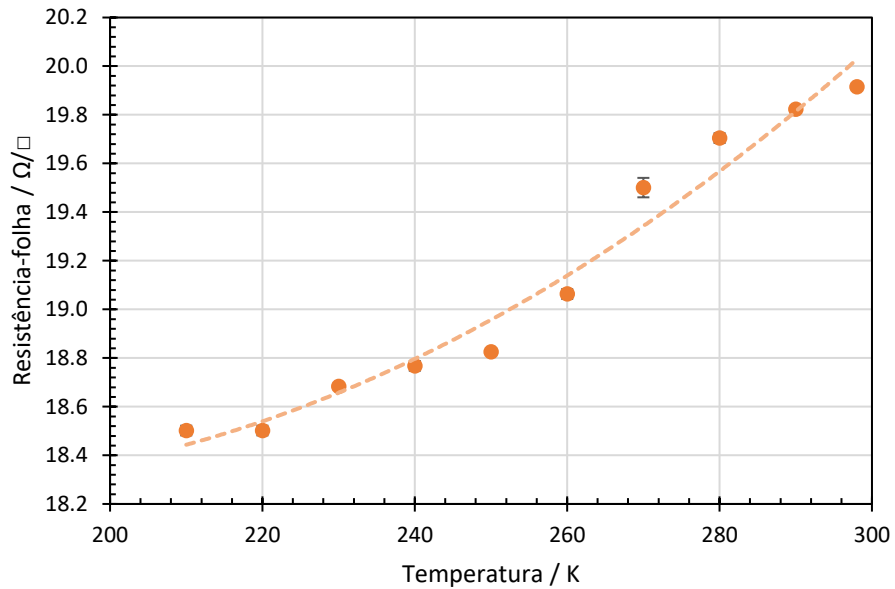


Figura 4.3 - Resistência-folha em função da temperatura, na gama das baixas temperaturas, obtidos para uma amostra de ITO.

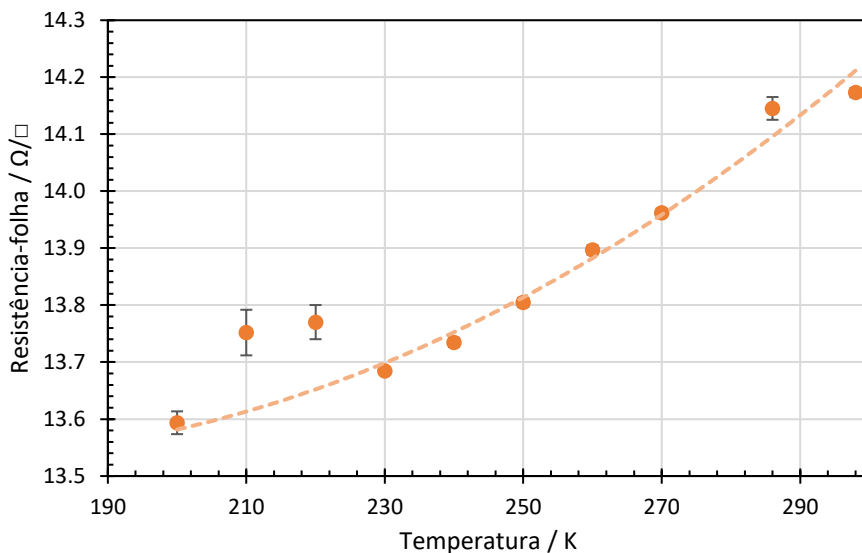


Figura 4.4 - Resistência-folha em função da temperatura, na gama das baixas temperaturas, obtidos para uma amostra de FTO.

Para o ITO foi ainda realizado um conjunto de medidas manuais, apresentadas na Figura 4.5, nas quais foi aplicada uma tensão constante ao filme durante o processo de arrefecimento e registado o valor de corrente nas pontas exteriores e tensão nas pontas interiores, com

recurso a dois multímetros. Estas medidas foram realizadas para tentar observar, em tempo real, quando ocorria a variação brusca dos valores, uma vez que, estando as medidas a ser realizadas continuamente sem necessidade de “correr” o ciclo de valores de corrente aplicado pela fonte, o tempo total gasto no ensaio é reduzido. Desta forma, é minimizado o aparecimento das incongruências nos dados, causadas possivelmente pelo deslocamento do bloco de pontas e perda de contacto entre as pontas e a amostra. Este estudo também permitiu estudar se existia efetivamente uma variação brusca de valores ou se esta era gradual. Tal não tinha sido possível de se verificar anteriormente, não só porque a medida não foi realizada continuamente e o aumento gradual poderia ter ocorrido durante o período entre medições, no qual a fonte se encontra desligada, mas também porque o estado mais resistivo, para o qual a amostra parecia tender a ir, saía da gama de medida da fonte não sendo possível distinguir se era um só valor ou vários valores. De notar, que nesta medição só se registou, um aumento repentino dos valores, abaixo de 180 K, tendo as medidas sido interrompidas neste momento. As medidas manuais, mostraram assim, não existir uma passagem para um estado mais resistivo na zona dos 200 K, corroborando a hipótese desta se dever a perda de contacto entre as pontas e o substrato.

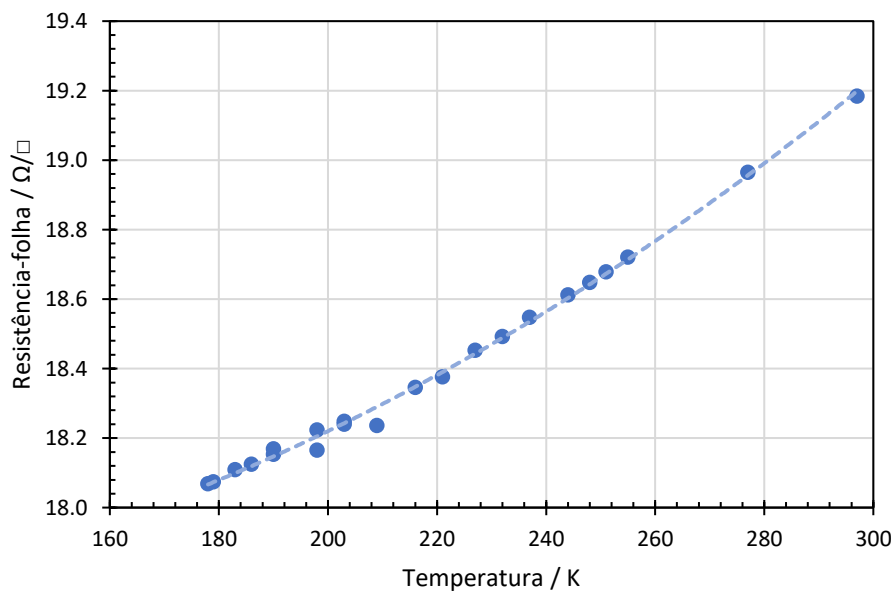


Figura 4.5 - Medidas manuais de resistência-folha em função da temperatura, para uma amostra de ITO, obtidas pela aplicação de uma tensão constante às pontas externas.

Os dados obtidos com os vários sistemas em diferentes momentos, não produziram dados exatamente iguais, para as mesmas condições à temperatura ambiente, isto prende-se com o facto de as medidas não terem sido realizadas sem movimentação da amostra (a morfologia da superfície da amostra não é exatamente a mesma em todos os pontos), ou por vezes

até com amostras diferentes do mesmo material. No entanto, considerando as incertezas associadas aos valores fornecidos pelos fabricantes pode-se ver que, embora diferentes, todos os valores medidos se encontram dentro da gama válida de valores. Assim, é possível estudar, por exemplo, a variação do comportamento dos filmes com os dois sistemas a baixas e altas temperaturas, mas não juntar os dados obtidos pelos dois sistemas para formar um conjunto contínuo de medidas em função da temperatura.

4.2 Medidas de filmes

Foram caracterizados dois conjuntos de filmes, produzidos pelo processo de pulverização catódica, no laboratório de plasmas e aplicações do LIBPhys-UNL.

Foi caracterizado um conjunto de filmes de nanotubos de carbono depositados no sistema de cátodo magnetrão RF, usando como alvo de *sputtering* pó compactado de MWCNT's, com 95 % de pureza e comprimento dos nanotubos de $\sim 50 \mu\text{m}$, da marca Timesnano e argônio como gás de descarga [35].

E ainda um conjunto filmes de ZnO depositados no sistema de cátodo magnetrão DC, com recurso a um alvo de zinco e com oxigênio e argônio como gases de deposição. Este conjunto de filmes foi depositado por forma a poderem ser realizadas medições em volume com o sistema desenvolvido.

4.2.1 Filmes de nanotubos de carbono

Por forma a apresentar medições efetuadas em filmes, com o sistema desenvolvido, foi selecionado um conjunto de 9 filmes de nanotubos de carbono. Do conjunto escolhido, 8 filmes foram depositados nas mesmas condições, durante diferentes tempos de deposição e um foi depositado nas mesmas condições que um dos anteriores, mas a uma pressão diferente. As características de deposição dos filmes de CNT estudados encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições de deposição das amostras de CNT analisadas, depositadas a uma potência de trabalho fixa de 50 W. A nomenclatura escolhida para as amostras foi "CNT-x", onde x representa o tempo de deposição em min, para a amostra depositada a uma pressão de trabalho diferente, um b foi adicionado á nomenclatura.

Amostra	Tempo de deposição (min)	Pressão de trabalho (10^{-3} mbar)
CNT-13	13	9
CNT-15	15	9

CNT-18	18	9
CNT-20	20	9
CNT-21	21	9
CNT-30	30	9
CNT-40	40	9
CNT-60	60	9
CNT-40b	40	12

Após a obtenção dos valores de transmitância indicados em [35], o conjunto de filmes foi submetido a um tratamento térmico. Assim sendo, por forma a poderem ser apresentados valores de resistência-folha em função da transmitância, foi necessário obter-se um novo conjunto de espectros de transmitância, ilustrado na Figura 4.6. Estes espectros foram obtidos com recurso a um espectrofotómetro de UV-VIS (Shimadzu UV-2101PC), presente no laboratório de Plasmas e Aplicações do LIBPhys-UNL.

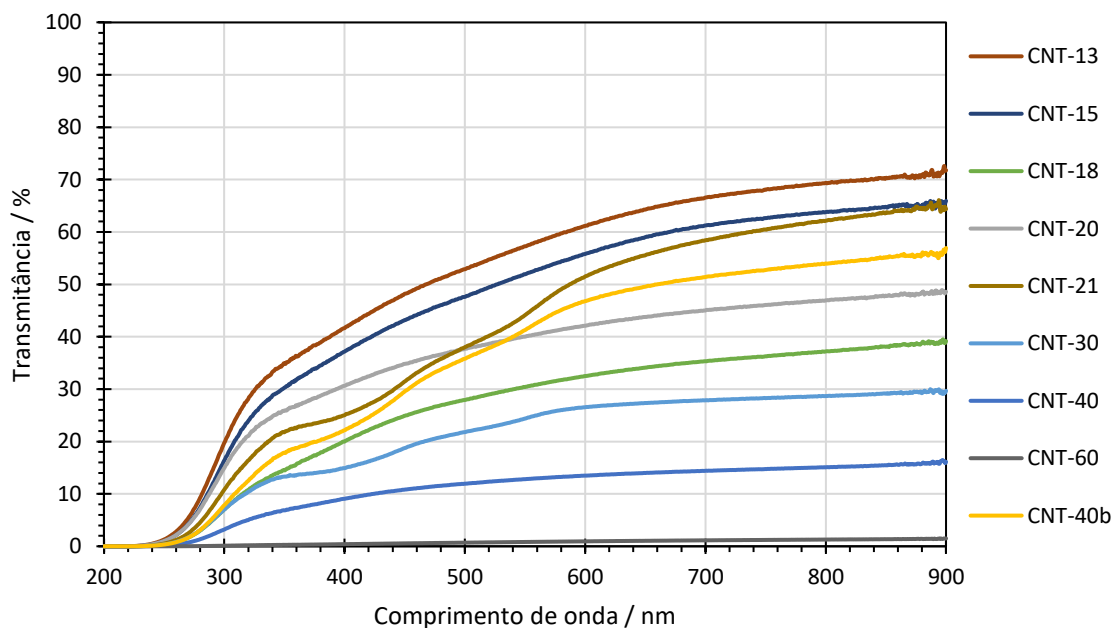


Figura 4.6 - Espectros de transmitância das amostras caracterizadas, para uma gama de 200 a 900 nm.

A transmitância, T , representa a quantidade de radiação transmitida por uma amostra e é expressa pela equação (4.1). A quantidade de radiação absorvida é representada pela absorvância, A , que pode ser obtida pela equação (4.2). Estas grandezas advêm do facto de que, quando uma amostra é atravessada ou reflete luz, apenas parte da radiação incidente (I_0) é transmitida (I), sendo a diferença entre estas a radiação absorvida pela amostra.

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ ou } T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$A = -\log T \quad (4.2)$$

Os valores de resistência-folha foram medidos pelo método de 4 pontas, utilizando o porta-amostras de bancada, tendo-se medido vários conjuntos de pontos $I-V$ para cada amostra e estimado o declive da reta de ajuste linear aos mesmos. Os valores obtidos para a transmitância e resistência-folha das amostras, produzidas a uma pressão de trabalho de 9×10^{-6} mbar, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores de transmitância, para o comprimento de onda de 600 nm, e resistência-folha, medidos para as amostras depositadas a 9×10^{-3} mbar.

Amostra	Transmitância (% a 600 nm)	Resistência-folha (Ω/\square)
CNT-13	61.15	$1700 \times 10^3 \pm 4 \times 10^3$
CNT-15	55.79	$1431 \times 10^3 \pm 4 \times 10^3$
CNT-18	32.5	2757 ± 4
CNT-20	42.09	704.2 ± 0.5
CNT-21	51.5	$413 \times 10^4 \pm 2 \times 10^4$
CNT-30	26.55	386 ± 3
CNT-40	13.49	159.3 ± 0.8
CNT-60	0.946	26.92 ± 0.09

Com base nos dados obtidos, apresentados na Figura 4.7, é possível observar um comportamento de crescimento, aproximadamente exponencial, da resistência-folha com a transmitância, à exceção das amostras CNT-18 e CNT-21. Este comportamento era esperado, uma vez que, filmes com uma menor transmitância devem possuir uma camada mais densa/espessa de filme, dificultando assim a passagem da luz, sendo que quanto maior for a quantidade de filme depositado na superfície, maior será a condutividade do mesmo, uma vez que, a formação de linhas de campo é facilitada. No entanto, este efeito vai diminuindo com o aumento da espessura, devido ao facto da medida ser realizada superficialmente e a influência de material mais longe da superfície se tornar cada vez menor.

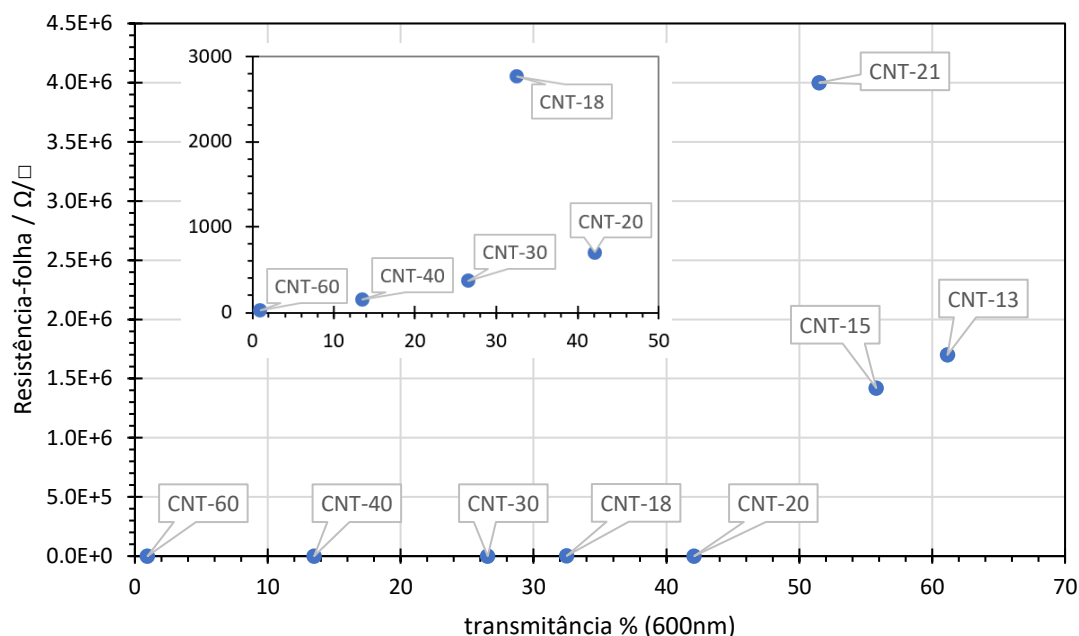


Figura 4.7 - Resistência-folha em função da transmitância para o comprimento de onda de 600 nm, para filmes de nanotubos de carbono depositados a uma pressão de 9×10^{-3} mbar, com diferentes tempos de deposição.

Na Figura 4.8 observa-se novamente que as amostras CNT-18 e CNT-21 não seguem a mesma tendência que as restantes amostras. Apresentando a amostra CNT-18 uma transmitância abaixo do esperado e a CNT-21 uma transmitância acima do esperado, em relação às restantes amostras, este fenómeno pode advir do facto de ser muito difícil garantir as mesmas condições de deposição para todas as amostras, nomeadamente a homogeneidade/repetibilidade das pastilhas ou até o mesmo comportamento do plasma aquando da deposição, podendo os filmes obtidos não possuir as mesmas características que os restantes. De notar que os alvos utilizados são pós policristalinos e a quantidade usada em cada pastilha pode apresentar ligeiras diferenças. Para a amostra CNT-21 esta hipótese é sustentada também pelas imagens SEM, ilustradas na Figura 4.9, tiradas à superfície das amostras antes do tratamento térmico e que mostram que esta possui uma superfície com um elevado número de nervuras, muito superior ao visível nas restantes amostras depositadas à pressão de 9×10^{-3} mbar, o que leva a crer que a amostra seja estruturalmente diferente das restantes.

Observando os valores da Tabela 4.2 é possível verificar que embora o valor de transmitância da amostra CNT-18 não esteja de acordo com o esperado, esta apresenta um valor de resistência-folha que se encontra entre os valores obtidos para tempos de deposição acima e abaixo deste.

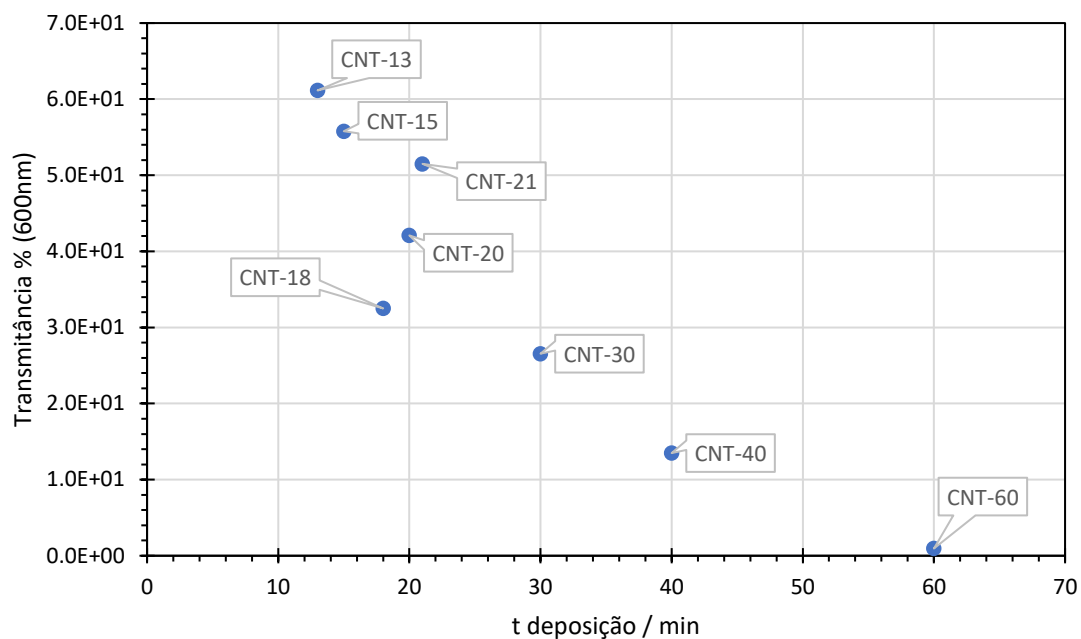


Figura 4.8 - Transmittância em função do tempo de deposição para o comprimento de onda de 600 nm, para filmes de nanotubos de carbono depositados a uma pressão de 9×10^{-3} mbar

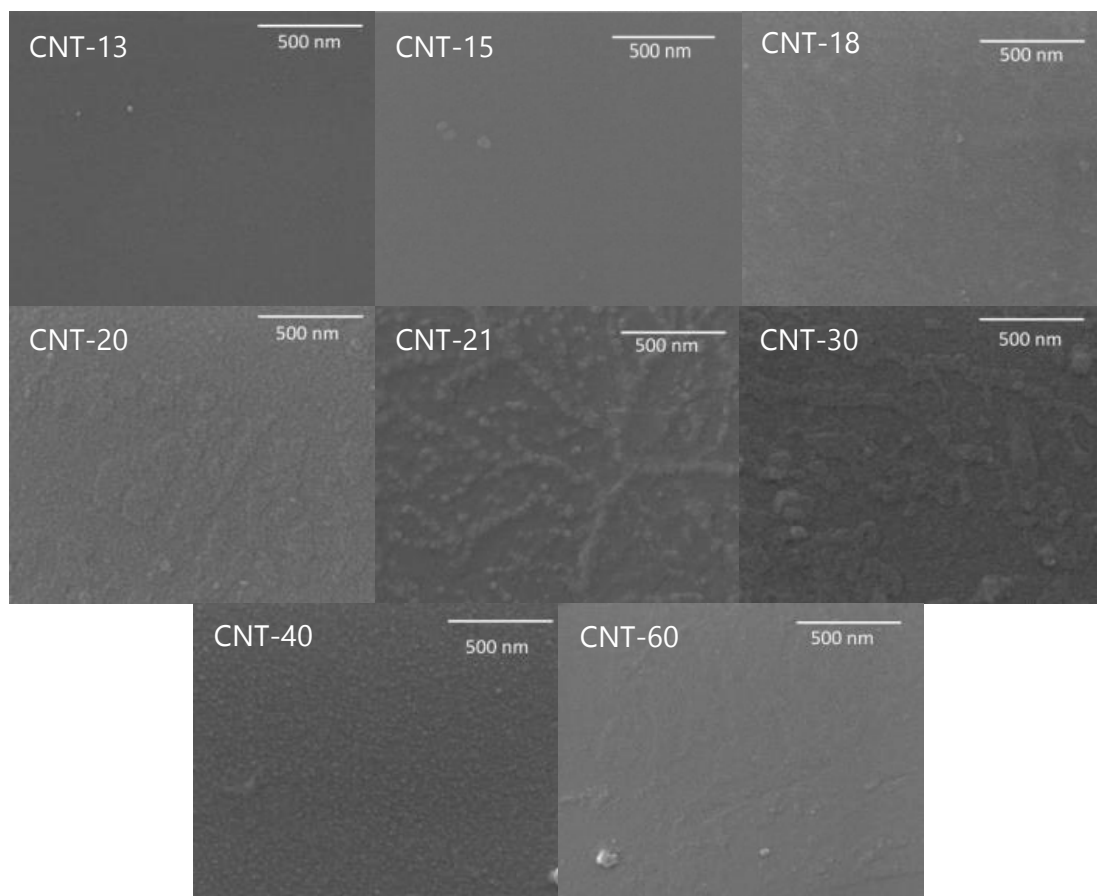


Figura 4.9 - Imagens de SEM das amostras antes do tratamento térmico, com uma ampliação de 60 000 vezes. Retiradas de [35].

Comparando por fim os valores obtidos para as amostras CNT-40 e CNT-40b, depositadas nas mesmas condições durante o mesmo tempo de deposição, mas a pressões de deposição diferentes, indicados na Tabela 4.3, podemos concluir que o aumento da pressão de trabalho conduz a um aumento da resistência-folha. É de salientar que embora só sejam apresentados valores de resistência-folha para uma amostra depositada com uma pressão de trabalho de 12×10^{-3} mbar, foram tentadas medir outras amostras com tempos de deposição menores, mas o seu valor de resistência-folha era demasiado elevado para ser medido com os aparelhos disponíveis, o que indica que as restantes amostras eram todas mais resistivas que a CNT-40b.

Tabela 4.3 - Valores característicos de duas amostras com o mesmo tempo de deposição, mas pressões de trabalho diferentes.

Amostra	Pressão de trabalho (10^{-3} mbar)	Transmitância (% a 600 nm)	Resistência-folha (Ω/\square)
CNT-40	9	13.49	159.3 ± 0.8
CNT-40b	12	46.8	$1754 \times 10^3 \pm 6 \times 10^3$

Foi ainda realizado um estudo do comportamento de filmes de nanotubos de carbono a temperaturas acima da ambiente. Tendo para tal, de entre o conjunto de amostras utilizado, sido escolhida uma cuja caracterização fosse possível de ser efetuada diretamente com a fonte para facilitar o registo dos valores. Assim, para efetuar este estudo a amostra escolhida foi a CNT-40. O estudo foi realizado da temperatura ambiente até 80°C , com intervalos de 5°C , tendo sido aplicada à amostra uma rampa de corrente com 10 patamares de 0.0045 a 0.0116 A, para cada valor de temperatura.

Com base nos resultados obtidos, apresentados na Figura 4.10, é possível observar uma diminuição da resistência-folha com o aumento da temperatura. A diminuição da resistência-folha com a temperatura é concordante com a diminuição descrita em [36], que apresenta um comportamento exponencial decrescente com o aumento da temperatura, comportamento indicativo de amostras semicondutoras. O estudo em questão foi realizado na gama de 30 – 290 K, enquanto a estudada nesta tese se encontra após esta gama. Admite-se que a tendência se propagaria para valores mais elevados de temperatura, esperando-se assim uma variação decrescente, mas pouco acentuada, sendo este o tipo de variação observada nos dados obtidos.

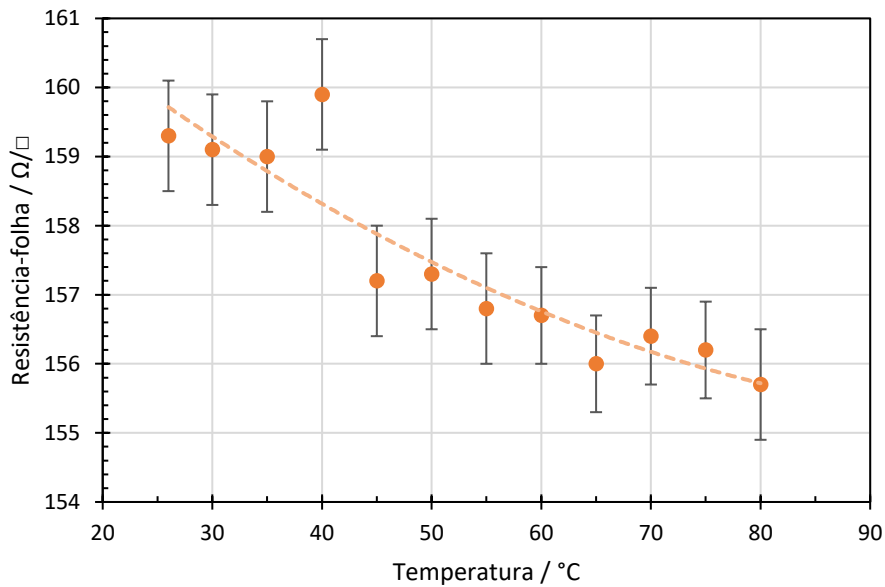


Figura 4.10 - Variação da resistência-folha em função da temperatura para a amostra CNT-40.

4.2.2 Filmes de óxido de zinco

Por forma a apresentar dados de medições em volume, obtidos com o porta-amostras de bancada desenhado, foram caracterizados filmes de ZnO, produzidos por pulverização catódica assistida por cátodo magnetron com as características necessárias. Estes filmes permitiram ainda a utilização do porta-amostras de bancada para medidas de impedância.

Os filmes foram depositados sobre substratos de ITO, tendo uma porção dos mesmos sido tapada com fita de *kapton* durante a deposição, por forma a satisfazer as características necessárias para as medidas em volume, como é possível observar na Figura 4.11 b), em que se distingue um zona mais escura onde o filme foi depositado e uma zona transparente correspondente ao substrato de ITO.

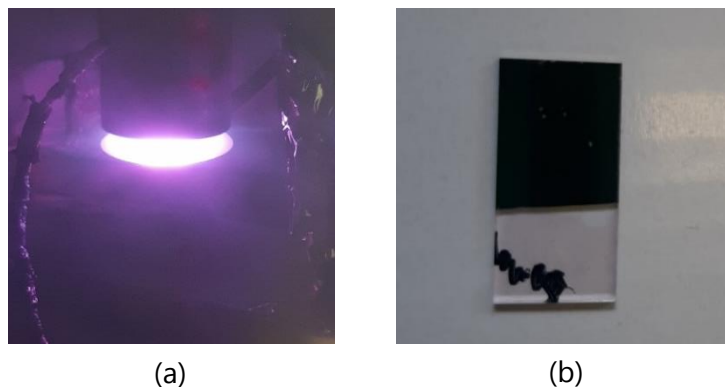


Figura 4.11 - Deposição por pulverização catódica com um alvo de zinco, a) e filme de ZnO, b).

Os filmes de ZnO estudados, foram produzidos para efeitos do estudo da sua utilização enquanto memórias resistivas [37], tendo-se variado a percentagem de oxigénio, utilizado na atmosfera de deposição e a potência aplicada, tendo como base parâmetros de deposição previamente explorados no grupo de investigação onde este trabalho foi realizado. As condições de deposição dos filmes estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Condições de deposição das amostras de ZnO analisadas.

Amostra	% O ₂	Potência (W)	Pressão de trabalho (10 ⁻² mbar)	Tempo de deposição (min)
1	80	150	1.0	15
2	80	200	1.0	15
3	80	300	1.0	15
4	100	200	1.0	15
5	100	300	1.0	15

Estes filmes foram caracterizados pela obtenção das suas curvas *I-V*, utilizando o *setup* que faz uso do conversor corrente-tensão, descrito na Figura 3.21 e pela medição da sua impedância utilizando um analisador de impedâncias SI 1260 e uma interface dielétrica 1296 da marca *Solatron*.

Para a obtenção das curvas *I-V*, foi aplicado às amostras um sinal triangular com um valor máximo e mínimo de tensão de 15 V e -15 V, respetivamente, e uma frequência de 6 Hz, sendo apresentadas na Figura 4.12. as curvas de ajuste aos valores médios de *I-V*, obtidos para as duas percentagens de oxigénio utilizadas.

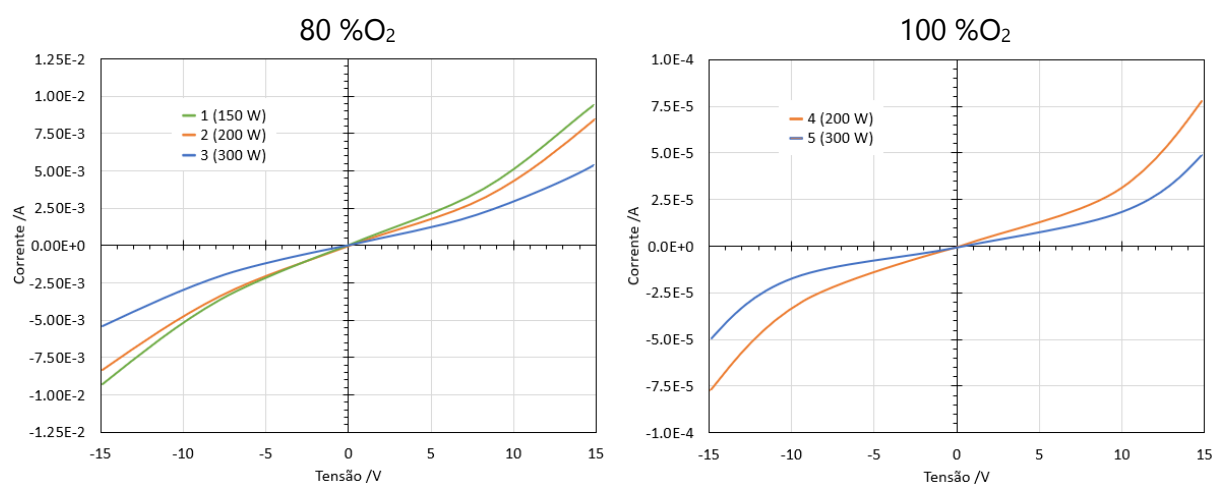


Figura 4.12 - Curvas *I-V* medidas para amostras de ZnO depositadas a vários valores de potência, numa atmosfera com 80 % e 100 % de oxigénio.

Para as medidas de impedância foi utilizado o *setup* indicado na Figura 4.13, no qual o eléctrodo superior é conectado à entrada LO da interface, utilizando um adaptador BNC macho>2 x banana fêmea, o anel de guarda é conectado à terra do mesmo adaptador e o eléctrodo inferior é conectado à entrada HI da interface com um conversor BNC macho>banana fêmea. Os valores seleccionados para os ensaios foram: tensão AC de 1 V e um intervalo de frequências de 1 MHz a 1 Hz.

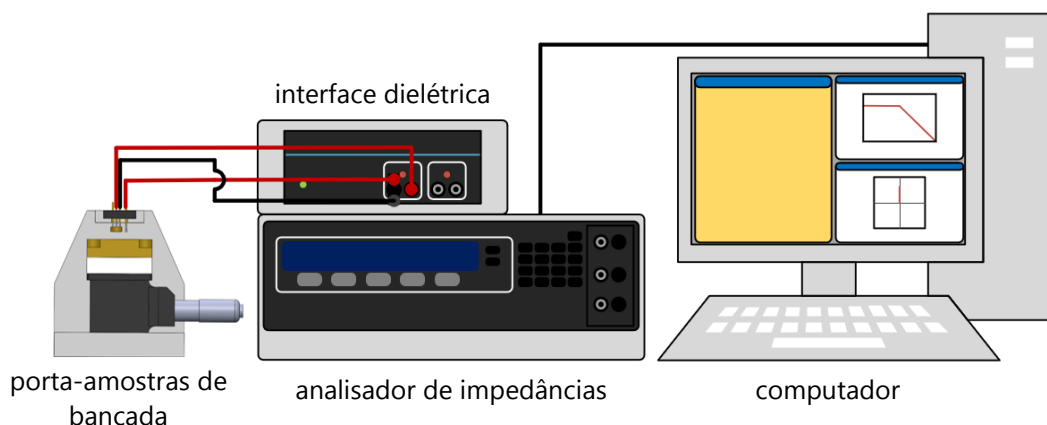


Figura 4.13 - Esquema das ligações necessárias para a realização de uma medição com o analisador de impedâncias.

Para cada amostra foram realizadas várias medições em diferentes zonas da mesma. Os valores obtidos, apresentados na Figura 4.14, correspondem à média dos vários ensaios e respetivo desvio padrão. A realização de múltiplas medições prende-se com o facto das amostras poderem apresentar ligeiras heterogeneidades em espessura resultantes da sua posição relativamente ao cátodo magnetron, sendo os valores medidos, ligeiramente diferentes consoante a zona de aplicação dos contactos.

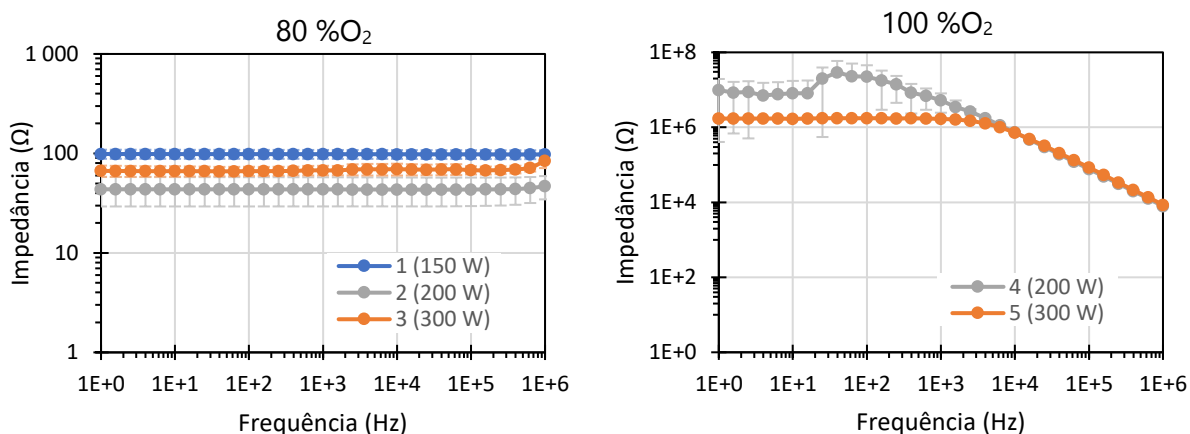


Figura 4.14 - Valores de impedância em função da frequência para amostras de ZnO depositadas a vários valores de potência, numa atmosfera com 80 % e 100 % de oxigênio.

A partir dos resultados obtidos, não foi possível confirmar o funcionamento dos filmes enquanto memórias resistivas, uma vez que não se verificou a existência de histerese nos gráficos $I-V$, ilustrados na Figura 4.12, o facto de não se ter observado histerese pode dever-se à frequência escolhida ser demasiado elevada, sendo que o afastamento dos ramos da histerese dependente da frequência do sinal aplicado. Deveriam então ser aplicados sinais de frequência mais baixa, no entanto isto não era possível com o gerador de sinais utilizado estando este a operar na sua frequência mínima.

Os valores obtidos para as curvas $I-V$ (Figura 4.12) e para a impedância em função da frequência (Figura 4.14) indicam que a percentagem de oxigénio utilizada na deposição tem influência na resistência/impedância dos filmes. Quanto maior a percentagem de oxigénio, mais resistivos são os filmes depositados. Em relação à influência da potência utilizada para a deposição, na resistência dos filmes, não se verificou a existência de nenhum padrão nas medidas de impedância, enquanto as curvas $I-V$ demonstram uma tendência de diminuição da resistência com o aumento da potência aplicada.

Ao longo dos ensaios verificou-se que o substrato utilizado se danifica com relativa facilidade para a gama de valores a que as amostras foram sujeitas, passando as zonas danificadas a deixar de ser condutoras, reduzindo a área em que é possível colocar os contactos. Esta gama foi, no entanto, necessária para tentar observar o comportamento enquanto memória resistiva. Constatou-se ainda que os filmes são sensíveis ao ambiente e condições em que se encontram, tendo as suas propriedades elétricas se alterado ao longo do tempo. Pelas razões acima não é possível garantir a reprodutibilidade das medidas realizadas.

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Os porta-amostras desenvolvidos são capazes de realizar as medidas para as quais foram desenhados nomeadamente resistência-folha/resistência, resistividade e impedância. O porta-amostras de bancada permite realizar medições em superfície e volume, tanto à temperatura ambiente como a temperaturas até 100 °C, bem como realizar medições de impedância quando conectado a um analisador de impedâncias. O porta-amostras criogénico possibilita a realização de medidas de superfície da temperatura ambiente até baixas temperaturas.

Com base nas medidas realizadas foi possível não só comprovar o funcionamento dos sistemas, pela comparação dos valores medidos com os valores tabelados para as amostras em questão, bem como delimitar as limitações atuais do sistema desenvolvido, no que diz respeito não só às gamas de leitura de valores de corrente e tensão, mas também às gamas de temperatura a que se podem realizar medidas. O estudo realizado permitiu verificar a necessidade de utilização de multímetros para realização de medidas abaixo dos 0.0001 A/0.001 V possuindo a fonte incertezas associadas de ± 0.0003 A/ ± 0.005 V, tendo os valores de tensão medidos de ser corrigidos por uma fator de 1/0.923. Verificou-se também a impossibilidade de medições para temperaturas muito abaixo dos 200 K devido a perda de contacto entre as pontas e a amostra.

Os valores medidos para os substratos em função da temperatura vão de encontro ao que seria de esperar para estes materiais bem como comprovam o seu funcionamento enquanto substratos condutores na gama de temperaturas estudada (200 K a 353 K). Por sua vez, as medidas obtidas para os nanotubos de carbono permitiram concluir que a sua resistência-folha diminui de forma exponencial com a diminuição da transmitância e que o aumento da pressão de deposição gera filmes de resistência-folha mais elevada. Com as medidas

efetuadas foi também possível corroborar as conclusões tiradas em [35] de que alguns dos filmes depositados possuem morfologias diferentes dos restantes, uma vez que, apresentam também características elétricas diferentes dos demais. O estudo da resistência-folha de um dos filmes de CNT na gama das altas temperaturas demonstrou o seu comportamento enquanto semicondutor. As medidas dos filmes de óxido de zinco permitiram a observação do funcionamento do porta-amostras de bancada para medidas em volume, tendo estes filmes sido depositados por forma a permitir a utilização do bloco para medições em volume desenhado. Estes filmes possibilitaram também a utilização do porta-amostras para medidas de impedância. Estas medidas demonstraram influência da percentagem de oxigénio na resistência/impedância dos filmes de ZnO, resultando o aumento desta percentagem em filmes mais resistivos.

5.2 Perspetivas futuras

À medida que foram realizadas as caracterizações dos diversos filmes finos verificou-se que a gama de funcionamento da fonte programável é reduzida para a medição de vários dos filmes finos estudados, tendo as medições dos valores de corrente e tensão nestes casos, sido realizadas por multímetros cuja leitura dos valores é realizada manualmente. Assim, a aquisição de cabos de ligação próprios para estes aparelhos irá possibilitar o envio dos valores por estes registados diretamente para programa LabVIEW desenvolvido, em substituição dos valores medidos pela fonte, passando esta apenas a controlar os sinais aplicados à amostra. Desta forma, é possível aumentar a gama de operação autónoma do sistema.

Para complementar os sistemas desenvolvidos é importante aumentar a gama de temperaturas às quais o porta-amostras criogénico consegue operar, pelo que foi desenhado um novo suporte de pontas, que pretende eliminar o deslocamento das pontas devido às baixas temperaturas. Foi ainda desenhado um bloco para medições em volume para o porta-amostras criogénico. Os desenhos dos blocos encontram-se no apêndice A.2 Porta-amostras criogénico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Adachi, T. Hata, T. Matsushima, T. Motohiro, and K. Tominaga, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*, 2nd ed. Waltham, USA: Elsevier, 2012.
- [2] S. Sério, "TEF2021_04 – Filmes finos e revestimentos - PVD," *Aulas de Tecnologia de Superfícies e Interfaces*. FCT-UNL, Caparica, PT, 2021.
- [3] A. Wemans, "Descargas luminescentes anómalas com cátodo magnetron – Descargas reactivas," Ph.D. Dissertation, FCT-UNL, Caparica, PT, 2009.
- [4] S. Rossnagel, "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques," 2nd ed., K. Seshan, Ed. Norwich, New York, USA: Noyes/William Andrew, 2002, pp. 319–348.
- [5] Indium Corporaion, "ITO | Thin-Film Materials | Materials used by Indium Corporation." <https://www.indium.com/products/thin-film-materials/ito/> (accessed Aug. 24, 2022).
- [6] H. Kim, C. M. Gilmore, and A. Piqué, "Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 6451, 1999, doi: 10.1063/1.371708.
- [7] J. Green, "Do you really know what ITO film is? Click to check! | Sputtering Targets Manufacturers." Stanford Advanced Materials, 2018, Accessed: Aug. 24, 2022. [Online]. Available: <https://www.sputtertargets.net/do-you-really-know-what-ito-indium-tin-oxide-film-is.html>.
- [8] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, and H. Nyakoty, "Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications," *Helvion*, vol. 3, no. 4, p. e00285, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.HELIYON.2017.E00285.
- [9] S. Zhang, "Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications," Ph.D. Dissertation, UGA & TU Darmstadt, 2017.
- [10] Stanford Advanced Materials, "Fluorine Doped Tin Oxide Powder." <https://www.samaterials.com/tin/1947-fluorine-doped-tin-oxide-powder.html> (accessed Aug. 25, 2022).
- [11] M. Filchakova, "Multi-walled Carbon Nanotubes Production, Properties & Applications," 2021. <https://tuball.com/articles/multi-walled-carbon-nanotubes> (accessed Aug. 24, 2022).
- [12] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science - An Introduction*, 1^a. Verlag Berlin Heidelberg: Elsevier, 2003.

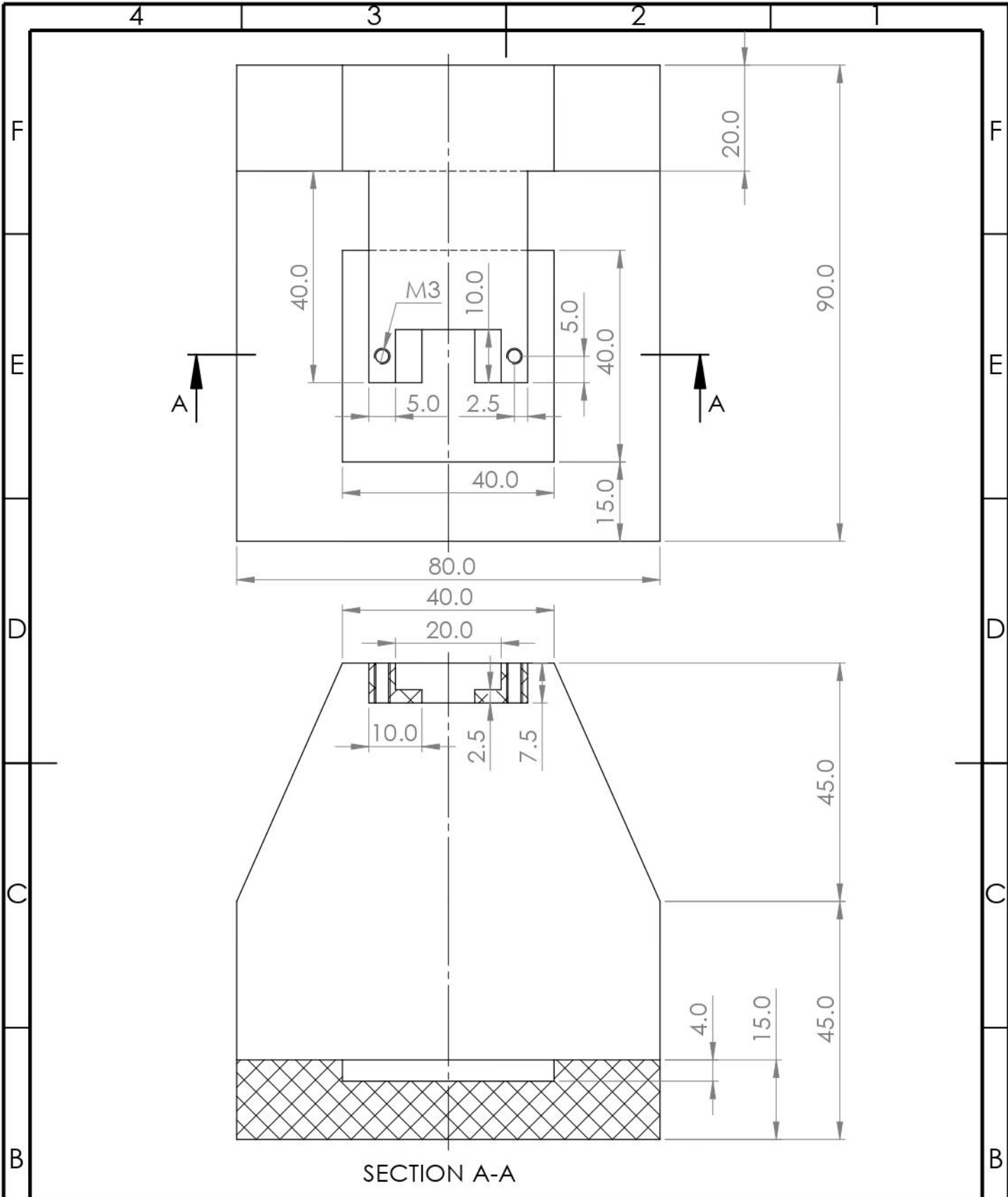
- [13] N. M. de A. C. Branca, "Memristor based on amorphous zinc-tin oxide Schottky diodes," M.S.thesis, FCT-UNL, Caparica, PT, 2019.
- [14] Ossila, "Sheet Resistance Measurement of Thin Films, Four-Probe Method," *Ossila Ltd*, 2021. <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-measurements-thin-films> (accessed Feb. 10, 2022).
- [15] H. Topsøe, *Geometric factors in four point resistivity measurement*, 2nd ed. Vedbæk, Dinamarca: Haldor Topsøe Semiconductor Division, 1968.
- [16] M. Grossi and B. Riccò, "Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review," *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 6, no. 2, pp. 303–325, 2017, doi: 10.5194/jsss-6-303-2017.
- [17] P. Haibin, D. Jianning, W. Xiaofei, and L. Boquan, "Design, implementation, and assessment of a high-precision and automation measurement system for thin film resistivity," in *2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering, MACE2010*, 2010, pp. 2235–2238, doi: 10.1109/MACE.2010.5536132.
- [18] S. Hasegawa *et al.*, "Direct measurement of surface-state conductance by microscopic four-point probe method," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 35, pp. 8379–8392, 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/35/309.
- [19] C. Arenas, "Construction and implementation of a 4-probe measuring System to determinate the temperature dependent sheet Resistance of thin films," M.S. thesis, PUCP, Lima, Perú, 2016.
- [20] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp, "The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 22, 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.
- [21] A. J. C. Vanegasa and G. O. D. Molina, "Electrical characterization of thin films using measurements of electrical resistivity," *Proceedings - Electronics, Robotics and Automotive Mechanics Conference, CERMA 2006*, vol. 1. pp. 209–214, 2006, doi: 10.1109/CERMA.2006.41.
- [22] K. Shimanovich, Y. Bouhadana, D. A. Keller, S. Rühle, A. Y. Anderson, and A. Zaban, "Four-point probe electrical resistivity scanning system for large area conductivity and activation energy mapping," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 5, 2014, doi: 10.1063/1.4873353.
- [23] H. G. Lee and J. G. Kim, "Volume and surface resistivity measurement of insulating materials using guard-ring terminal electrodes," *Energies*, vol. 13, no. 11, 2020, doi: 10.3390/en13112811.
- [24] CAL Controls Ltd, *Operating Manual CAL Controls Temperature Controllers CAL Controls CAL 9400 Dual Display Autotune Temperature Controller*. 1997.
- [25] D. Santos, "Development of cryostats whit temperature control for eletrical characterization of thin films in the range 77-300 K," M.S.thesis, FCT-UNL, Caparica, PT, 2022.
- [26] RIGOL, *User's Guide DP800A Series Programmable Linear DC Power Supply*. RIGOL Technologies, Inc., 2014.
- [27] RIGOL, *Programming Guide DP800 Series Programmable Linear DC Power Supply*. RIGOL Technologies, Inc., 2015.
- [28] Rigol Technologies, "Rigol Technologies DP1308A DC Power Supply - Instrument Driver - National Instruments." 2012, Accessed: Sep. 17, 2022. [Online]. Available:

- http://sine.ni.com/apps/utf8/niid_web_display.model_page?p_model_id=19034.
- [29] Analog Devices, "Low Cost Low Power Instrumentation Amplifier," *AD620 datasheet*, 1999, [Online]. Available: www.analog.com.
- [30] Präzisions Glas & Optik GmbH, "ITO coatings | Indium Tin Oxide coated high-quality glass," 2022. <https://www.pgo-online.com/intl/ito.html> (accessed Aug. 08, 2022).
- [31] D. Carreira, P. A. Ribeiro, M. Raposo, and S. Sério, "Engineering of tio₂ or zno—graphene oxide nanoheterojunctions for hybrid solar cells devices," *Photonics*, vol. 8, no. 3, 2021, doi: 10.3390/photonics8030075.
- [32] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, "CRC Handbook of Chemistry and Physics 97 th Edition," 97th ed., Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2017.
- [33] A. M. Helmenstine, "Table of Electrical Resistivity and Conductivity," 2019. <https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499> (accessed May 19, 2022).
- [34] D. K. Kaushik, K. U. Kumar, and A. Subrahmanyam, "Metal-insulator transition in tin doped indium oxide (ITO) thin films: Quantum correction to the electrical conductivity," *AIP Adv.*, vol. 7, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4974157.
- [35] T. F. A. Miguel, "Filmes de carbono depositados em fibras ópticas por pulverização catódica para aplicação em dispositivos sensores," M.S.thesis, FCT-UNL, Caparica, PT, 2020.
- [36] K. Kędzierski, K. Rytel, B. Barszcz, A. Gronostaj, Ł. Majchrzycki, and D. Wróbel, "On the temperature dependent electrical resistivity of CNT layers in view of Variable Range Hopping models," *Org. Electron.*, vol. 43, pp. 253–261, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.ORGEL.2017.01.037.
- [37] O. Ferreira, "Desenvolvimento de filmes finos baseados em ZnO para aplicação em dispositivos memristivos," M.S.thesis, FCT-UNL, Caparica, PT, 2022.

| A

APÊNDICE

A.1 Porta-amostras de bancada



SECTION A-A

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

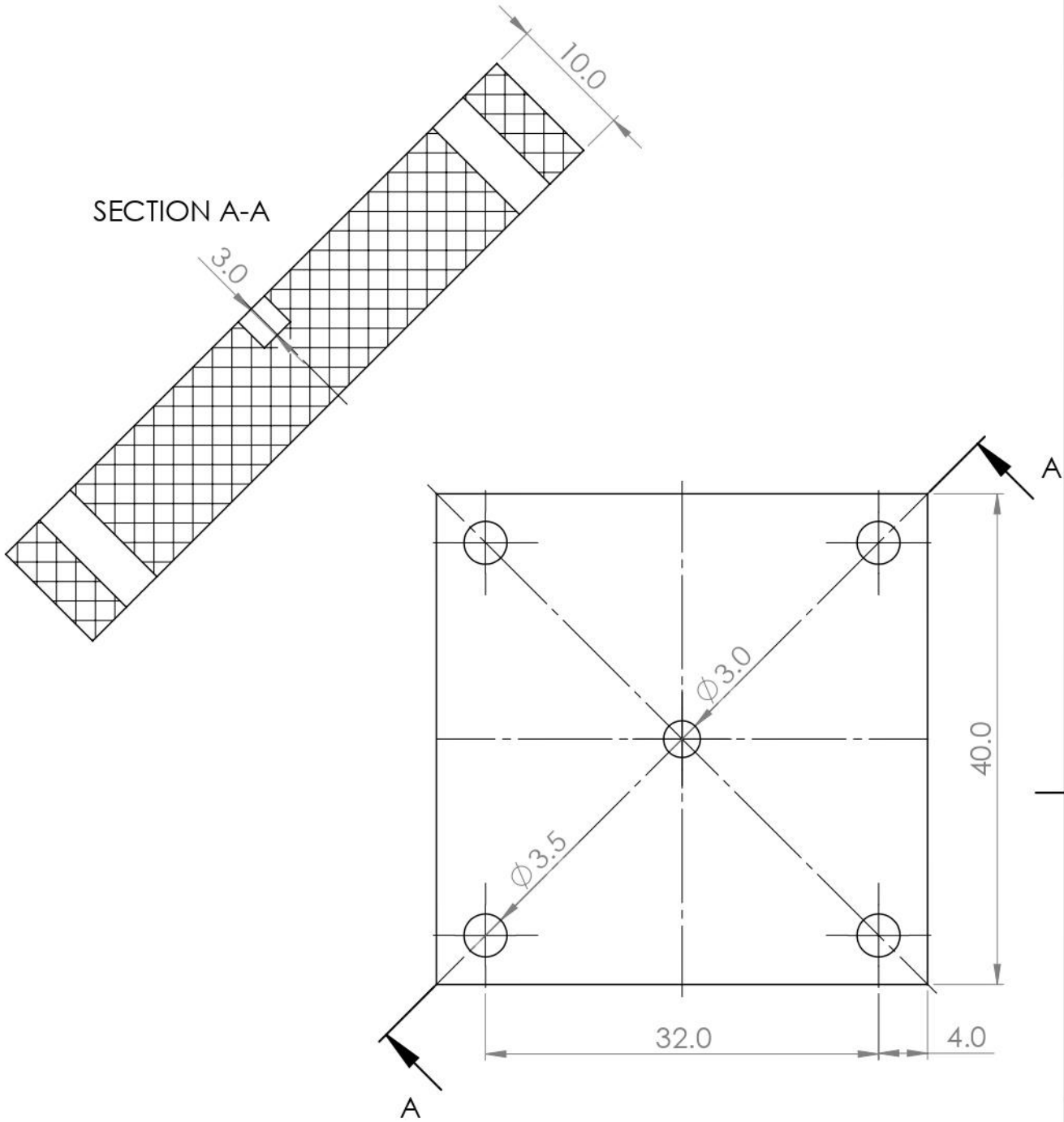
DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN: Leonor G.	<i>Leonor</i>	6/2022
CHK'D:		
APPV'D:		
MFG:		
Q.A:		

TITLE:	<h1>Suporte</h1>
DWG NO.:	
MATERIAL:	Nylon
WEIGHT:	
SCALE: 1:1	SHEET 1 OF 1

A4



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

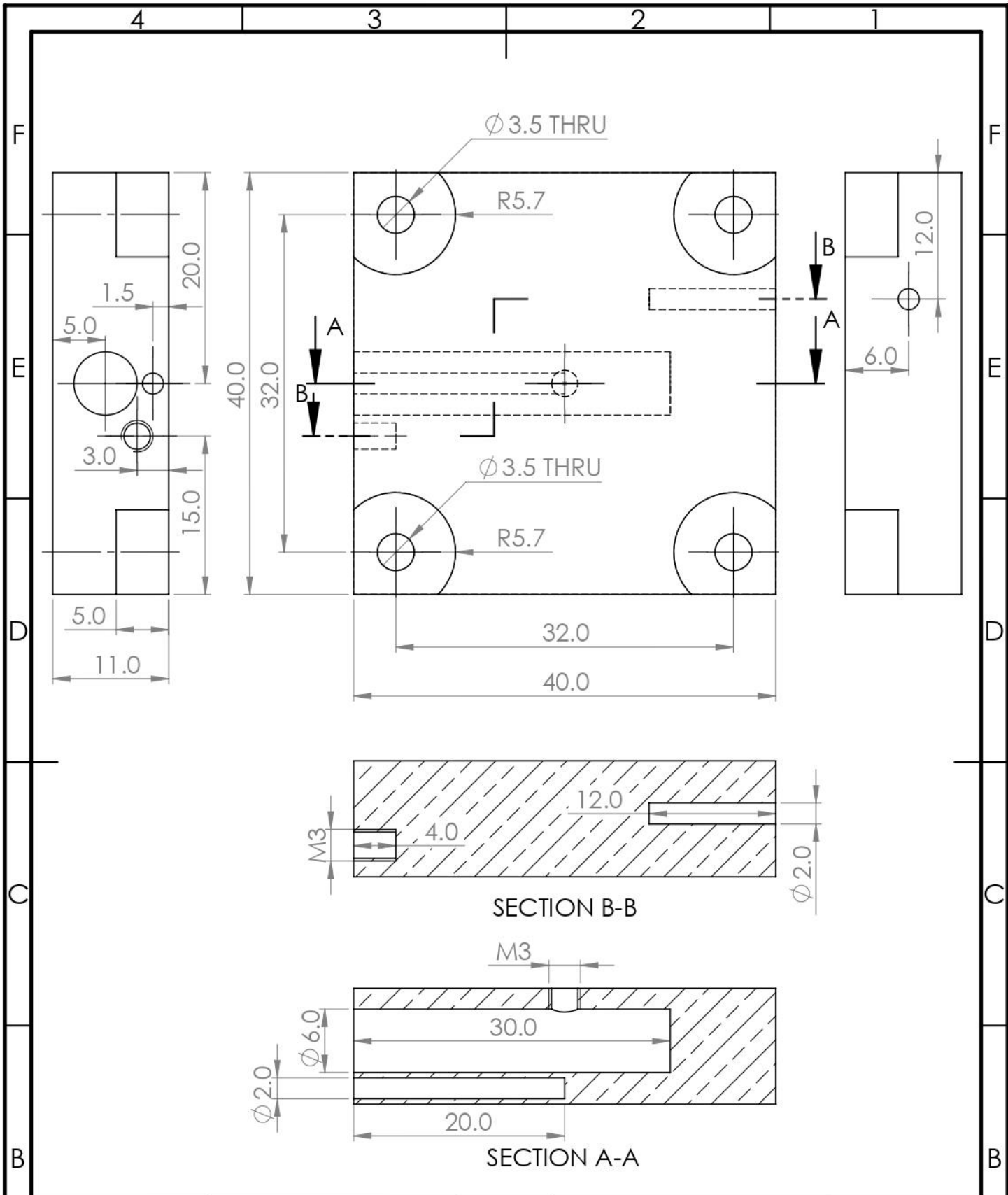
REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN	Leonor G.	<i>Leonor G.</i>	6/2022
CHK'D			
APPV'D			
MFG			
Q.A			

TITLE:
Proteção de Aquecimento

DWG NO. A4

SCALE: 2:1 SHEET 1 OF 1



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

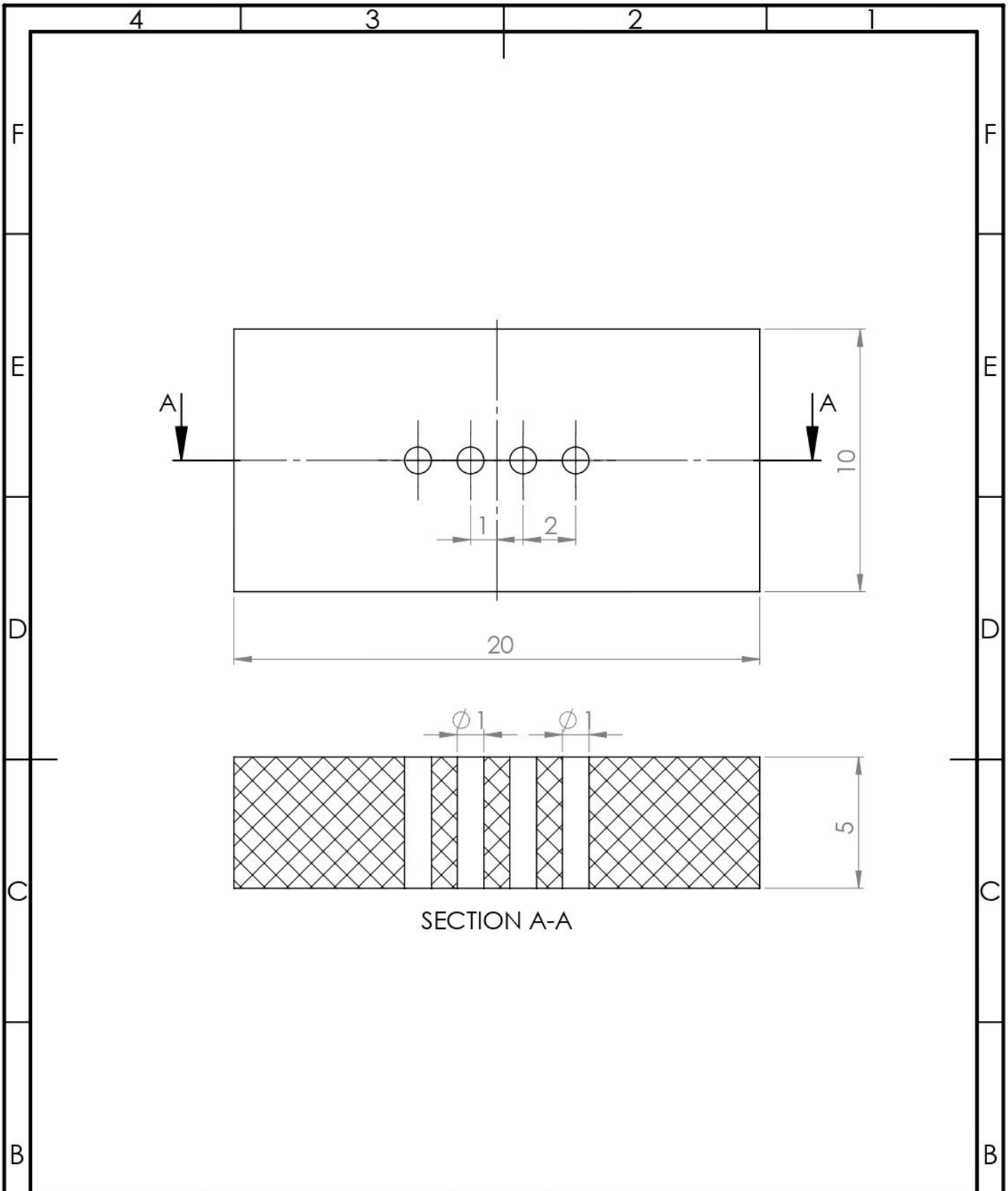
DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

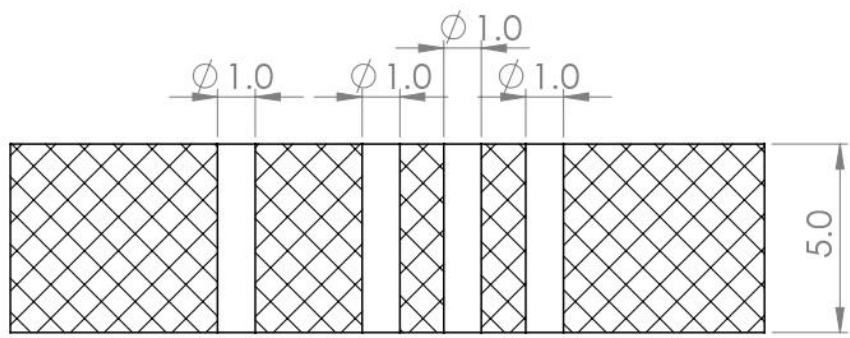
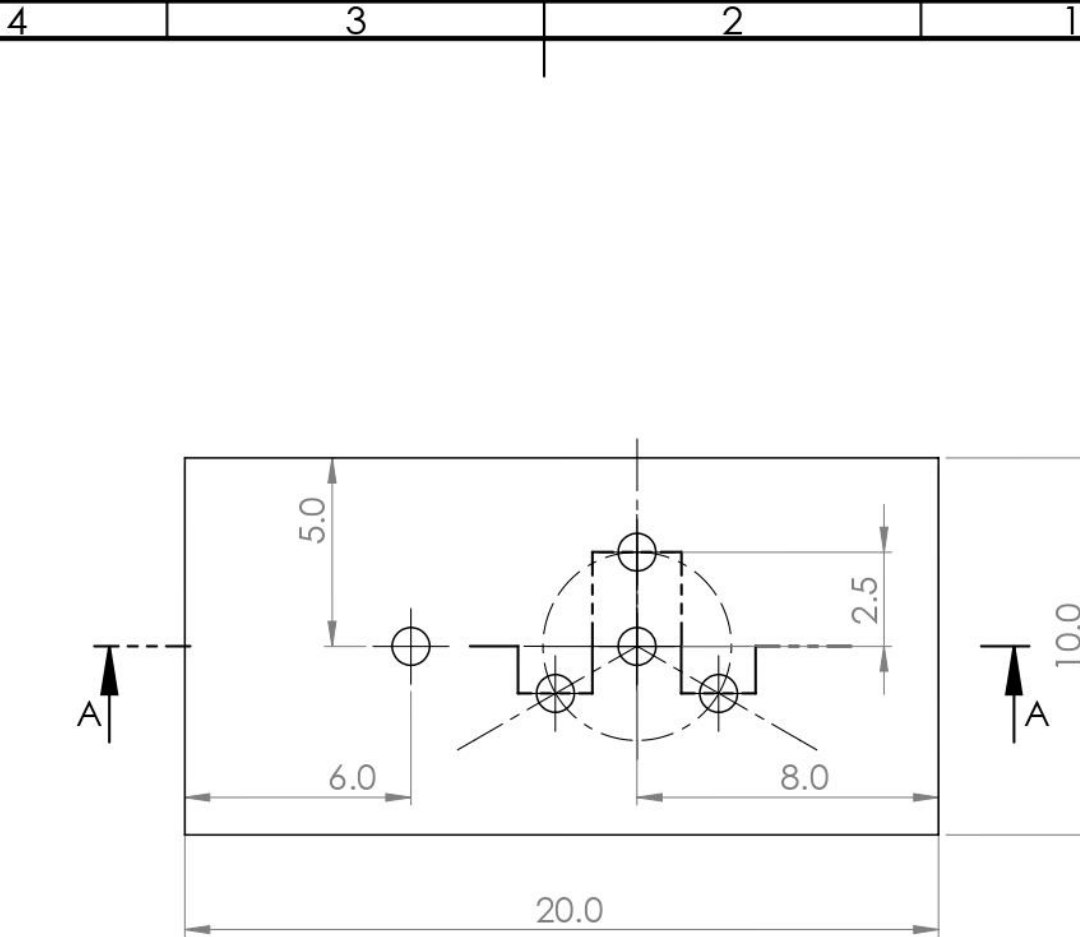
NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN Leonor G.	<i>Leonor G.</i>	6/2022
CHK'D		
APP'VD		
MFG		
QA		
MATERIAL: Latão		
WEIGHT:		

TITLE: Bloco de Aquecimento
DWG NO. A4
SCALE: 2:1
SHEET 1 OF 1



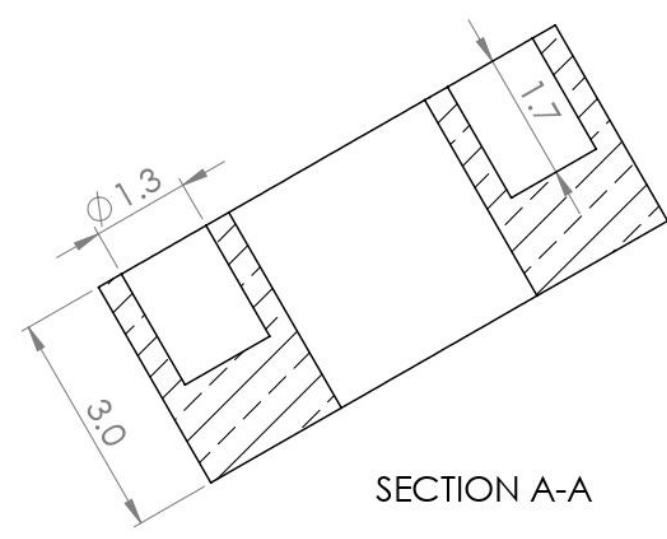
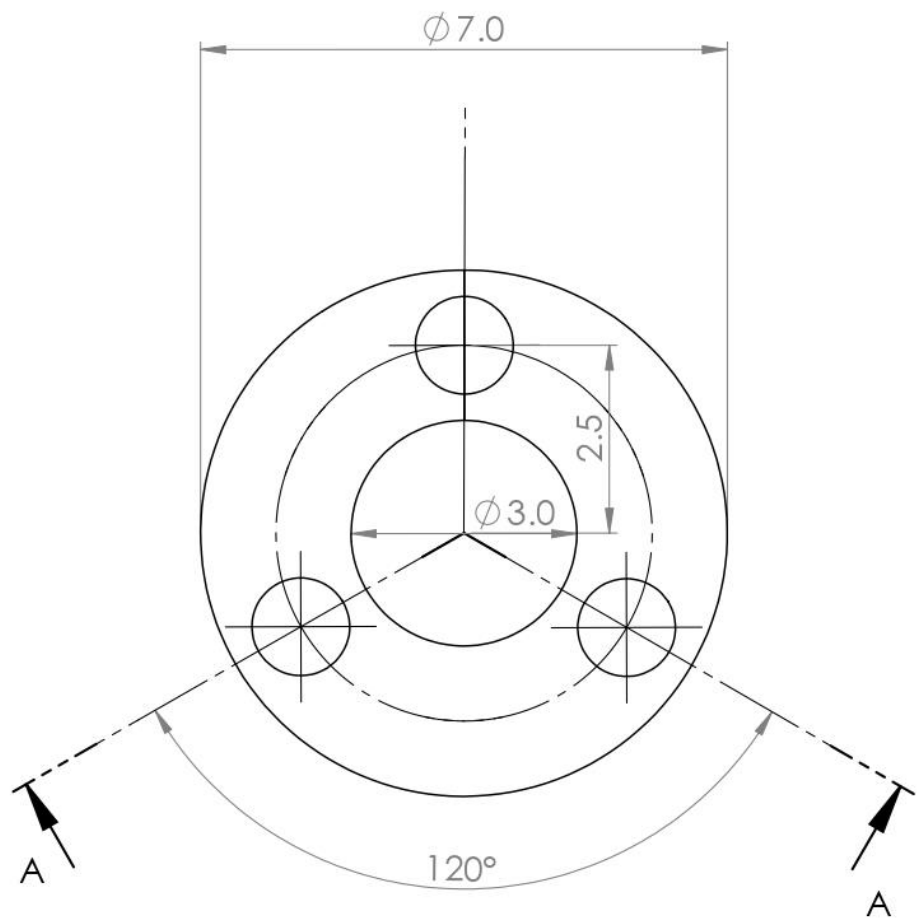
SECTION A-A

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DRAWN		NAME		SIGNATURE		DATE		TITLE:	
CHK'D		Leonor G.		<i>Leonor G.</i>		6/2022		Bloco para Medições em Superfície	
APP'VD									
MFG								DWG NO.	
Q.A									
						MATERIAL:		A4	
						Nylon			
						WEIGHT:		SCALE: 5:1	
								SHEET 1 OF 1	



SECTION A-A

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:			FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION		
DRAWN			SIGNATURE		DATE		TITLE:				
Leonor G.			<i>Leonor</i>		6/2022		Bloco para Medições em Volume				
CHK'D											
APPV'D							MATERIAL:				
MFG							Nylon				
Q.A							DWG NO.				
							A4				
							SCALE: 5:1				
							SHEET 1 OF 1				



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN	Leonor G.	<i>Leonor</i>	6/2022
CHK'D			
APPV'D			
MFG			
Q.A			

TITLE:
Anel de Guarda

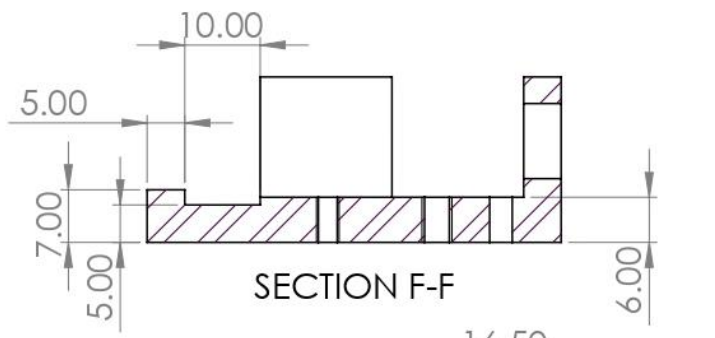
MATERIAL:
 Latão

DWG NO. A4

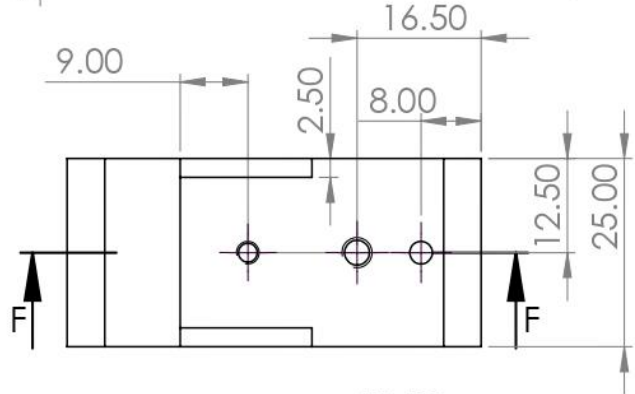
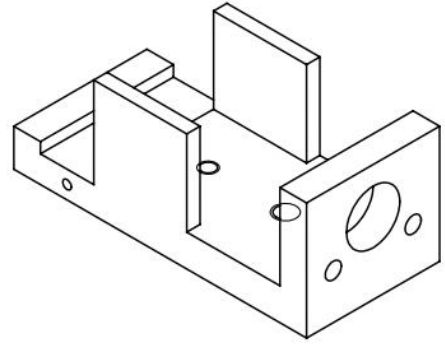
SCALE: 10:1

SHEET 1 OF 1

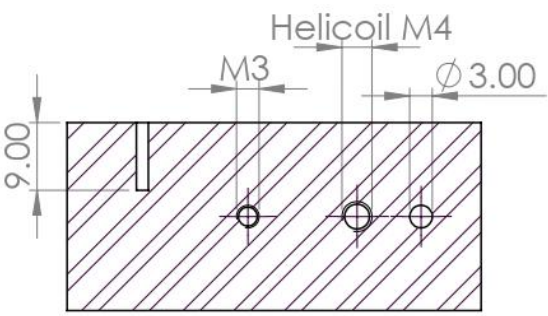
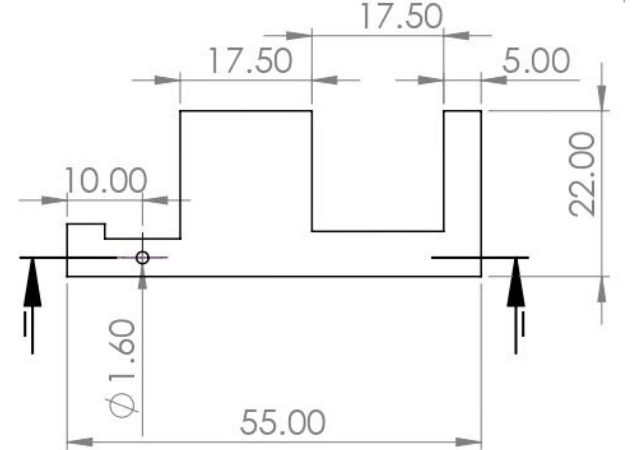
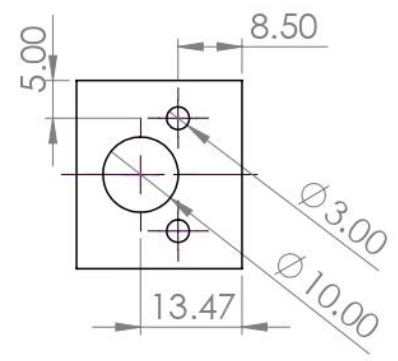
A.2 Porta-amostras criogénico



SECTION F-F



SECTION I-I



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
SURFACE FINISH:
TOLERANCES:
LINEAR:
ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
BREAK SHARP
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

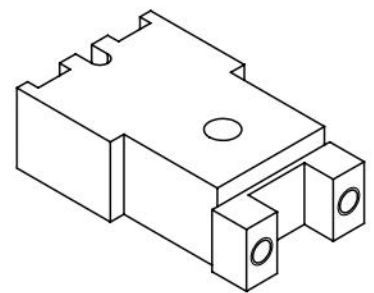
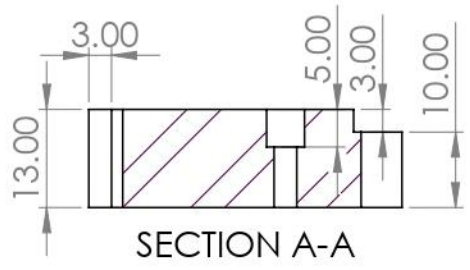
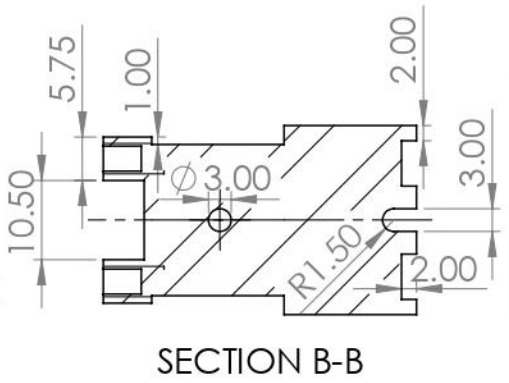
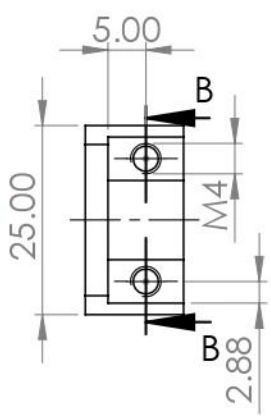
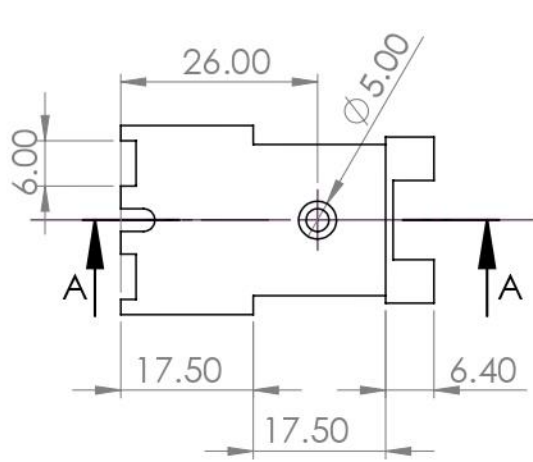
NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN Leonor G./Daniel S.	<i>Leonor</i>	6/2022
CHK'D		
APP'VD		
MFG		
Q.A		
MATERIAL:		
Alumínio		
WEIGHT:		

TITLE:
Base Porta Amostras Criogénico

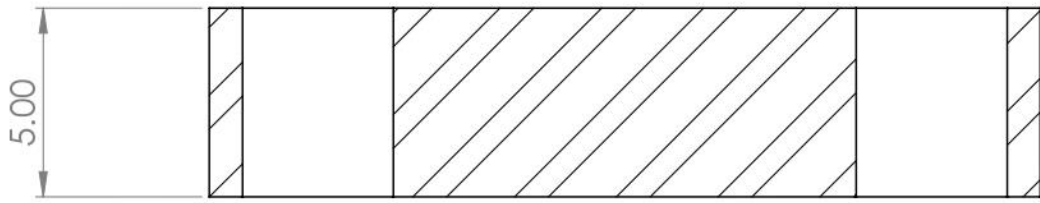
DWG NO. A4

SCALE: 1:1

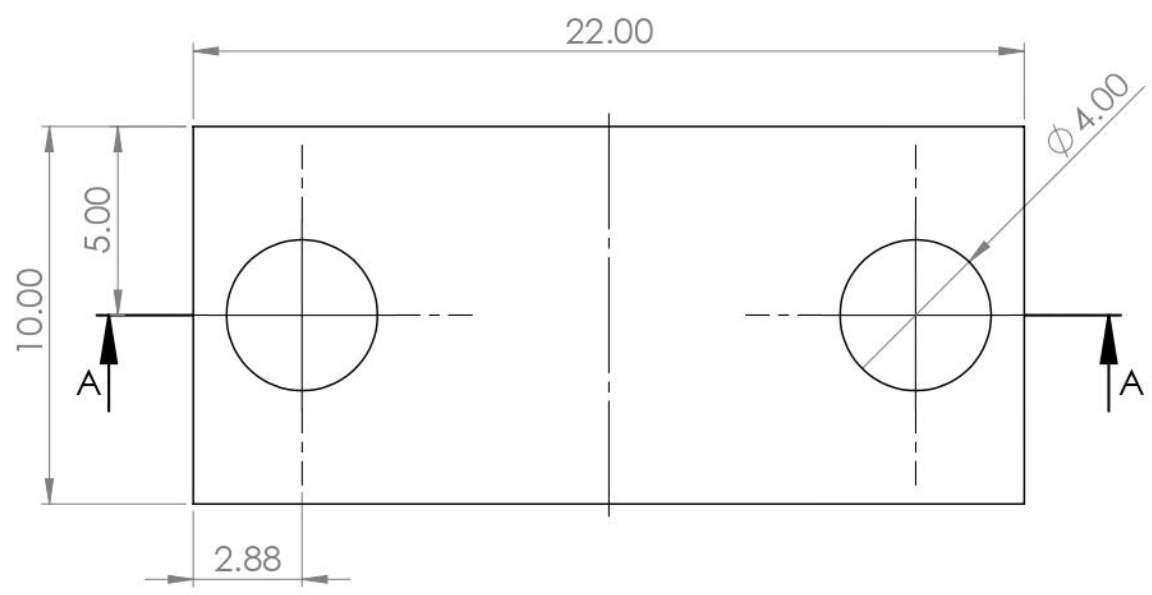
SHEET 1 OF 1



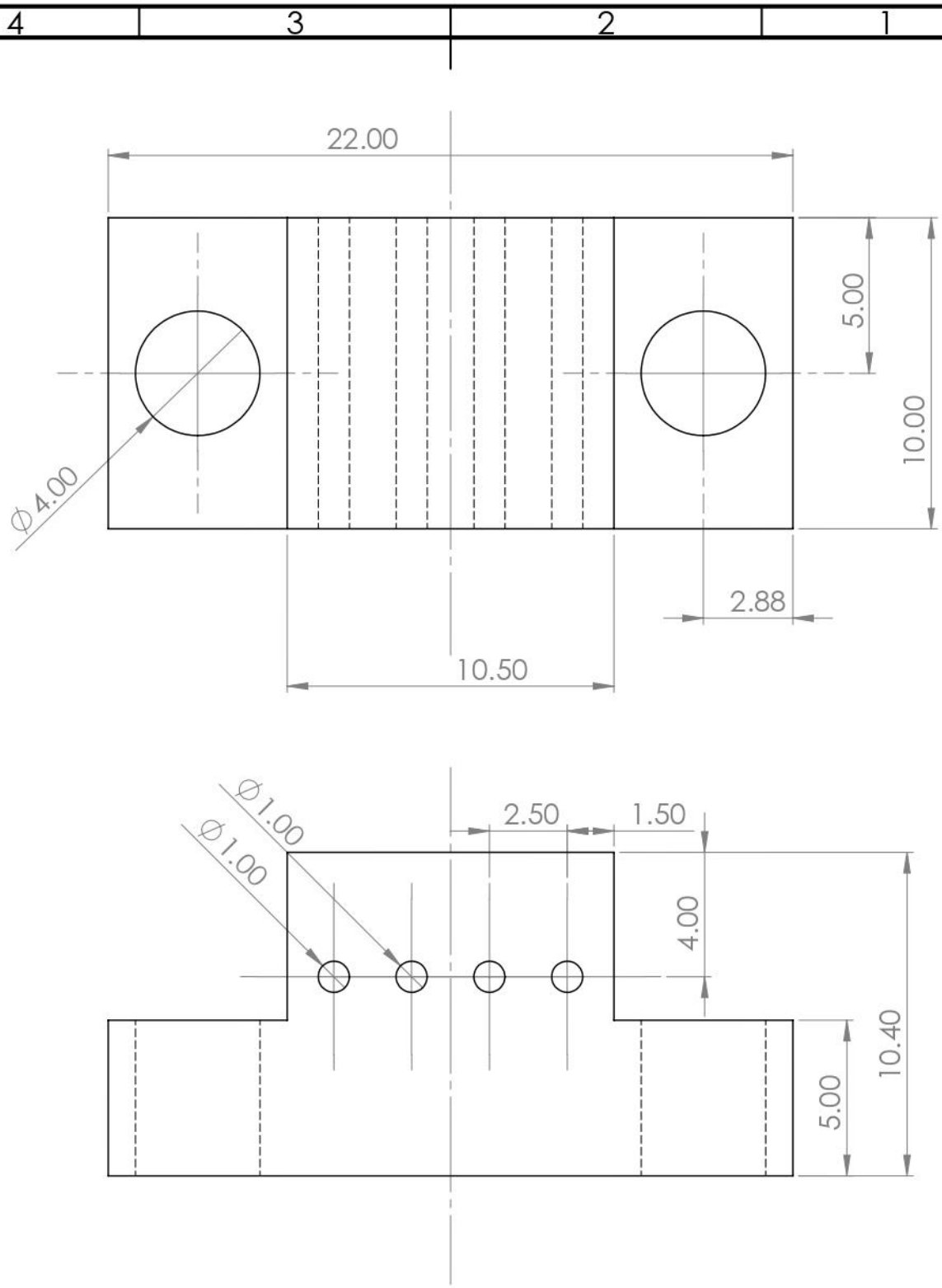
UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:			FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DRAWN: Leonor G./Daniel S.			SIGNATURE: <i>Leonor</i>		DATE: 6/2022		TITLE: Topo Porta Amostras Criogénico			
CHK'D:										
APP'VD:										
MFG:										
Q.A:										
			MATERIAL:		Alumínio		DWG NO.:		A4	
			WEIGHT:				SCALE: 1:1		SHEET 1 OF 1	



SECTION A-A



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:			FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION		
DRAWN Leonor G./Daniel S.			SIGNATURE <i>[Signature]</i>		DATE 6/2022		TITLE: Suporte multi blocos de pontas				
CHKD							MATERIAL: Alumínio				
APPVD							DWG NO.				
MFG							A4				
Q.A							WEIGHT:				
							SCALE: 5:1				
							SHEET 1 OF 1				



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN	Leonor G./Daniel S.	<i>Leonor</i>	6/2022
CHKD			
APPVD			
MFG			
Q.A			

TITLE:
**Suporte de pontas
 criogénico para medidas
 em superfície**

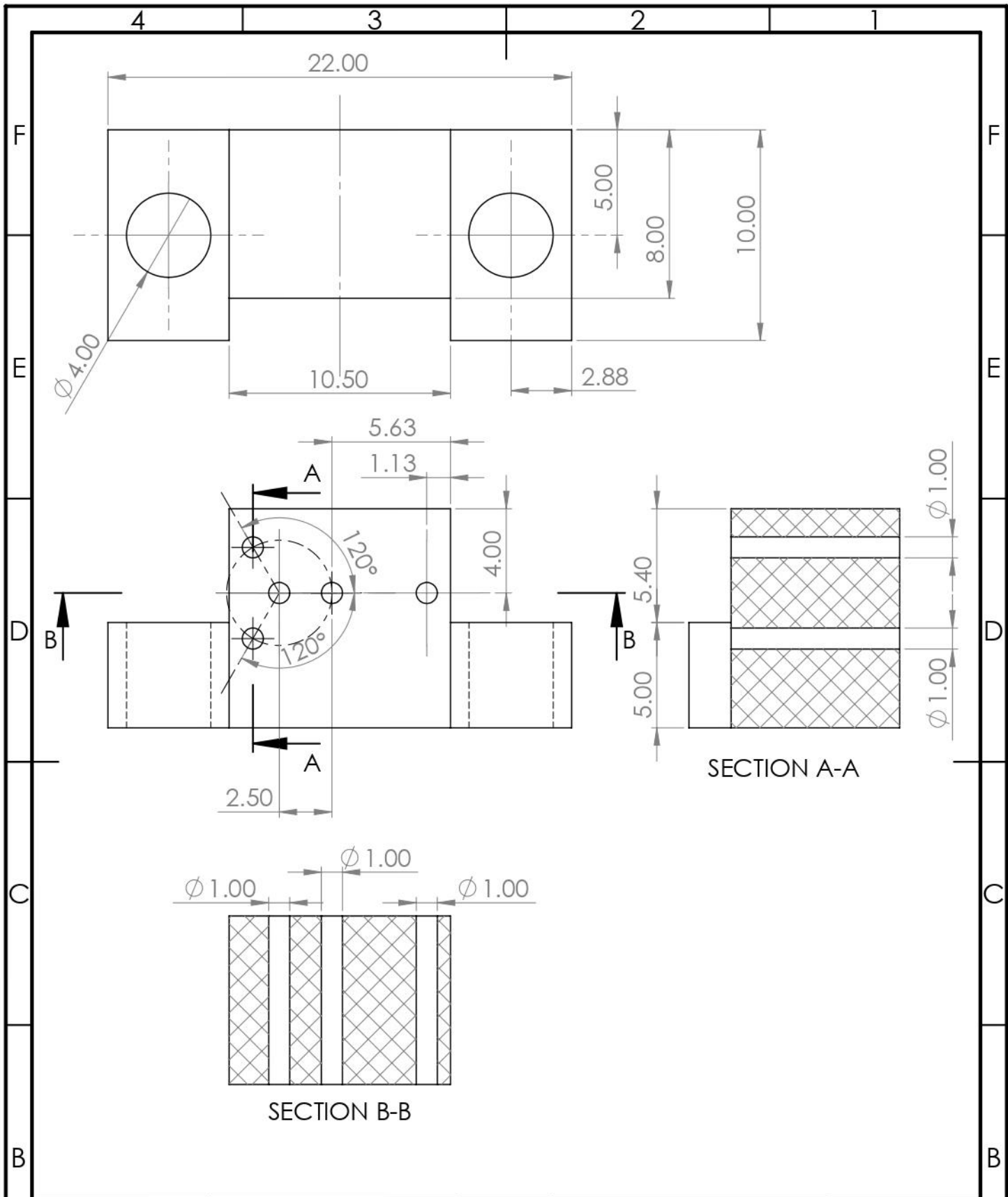
DWG NO. A4

MATERIAL:
 Nylon

WEIGHT:

SCALE: 5:1

SHEET 1 OF 1



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DRAWN		SIGNATURE		DATE		TITLE:			
Leonor G./Daniel S.		<i>Leonor</i>		6/2022		Suporte de pontas criogénico para medidas em volume			
CHKD									
APPVD						DWG NO.			
MFG						A4			
Q.A						MATERIAL:			
						Nylon			
						WEIGHT:			
						SCALE: 4:1			
						SHEET 1 OF 1			



2022

LEONOR GABOLEIRO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS DE
FILMES FINOS