

MICROESTRUTURA DE FILMES DE $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA COM RÁDIO-FREQÜÊNCIA: INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓTICAS

C. Legnani¹; I.G. Mattoso²; L.R.O. Cruz^{2*}

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ

² Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio 80, Urca, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ

Recebido: August 3, 2004; Revised: May 16, 2005

Palavras-chave: pulverização catódica, óxidos transparentes, microestrutura.

RESUMO

Filmes finos transparentes de óxido de índio dopados com estanho foram depositados à temperatura ambiente por pulverização catódica com rádio-freqüência assistida por campo magnético, usando-se diferentes pressões e potências. Os filmes foram recozidos em vácuo (10^{-6} Torr) na faixa de 473 K a 573 K. A microestrutura dos filmes foi avaliada a fim de investigar sua relação com os parâmetros de processo, tais como pressão, potência e temperatura de recozimento. Correlações entre a microestrutura e as propriedades eletro-ópticas foram estabelecidas. Filmes crescidos em baixas pressões são cristalinos e têm resistência superficial menor que a dos filmes depositados em pressões elevadas. Filmes depositados em altas pressões são amorfos, mas podem ser cristalizados após recozimento. Com a cristalização, a concentração de portadores destes filmes aumentou, o que ocasionou um decréscimo na resistência superficial e um alargamento da banda proibida.

ABSTRACT

Indium tin oxide thin films were deposited at room temperature by RF magnetron sputtering, under different power and pressures, and annealed in vacuum (10^{-6} Torr) in the 473-573 K temperature range. The microstructure of the films was analyzed in order to investigate its dependence on deposition pressure, deposition power and annealing temperature. A correlation between microstructure and electro-optical properties was also established. Films produced at low pressures are crystalline and have lower sheet resistance than films deposited at high pressures. Films produced at high pressures are amorphous, but can be crystallized by annealing. With the increase in crystallinity, a bandgap broadening and a resistance decrease, attributed to an increase in carrier concentration of these films, were observed.

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) são transparentes à radiação visível e possuem boa condutividade elétrica. Estas proprie-

dades os classificam como um excelente material para aplicações optoeletrônicas. Em células solares, por exemplo, este material é usado como contato frontal, onde se procura uma camada condutora e seletiva que transmita no visível e reflita no infravermelho próximo. Os filmes de ITO se comportam dessa maneira, deixando passar apenas a radiação visível. Os contatos transparentes mais utilizados em células solares são os filmes de óxido de estanho (SnO_2) e óxido de índio (In_2O_3). Devido ao elevado valor da banda proibida, esses materiais seriam definidos como isolantes, servindo especificamente para conversão térmica. No entanto, as vacâncias de oxigênio os tornam semicondutores do tipo n. Para aumentar a condutividade, os óxidos de estanho e de índio são produzidos em estados dopados, incorporando-se, respectivamente, antimônio no sítio do estanho ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) e estanho no sítio do índio ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$).

As propriedades elétricas e óticas de filmes de ITO depositados por pulverização catódica são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição, em especial, da potência de pulverização, da pressão de deposição e da pressão parcial de oxigênio no gás de trabalho [1-3]. Outros parâmetros como temperatura do substrato e temperatura de recozimento também afetam estas propriedades [4-6]. Isto ocorre basicamente porque estes parâmetros controlam a microestrutura do filme de ITO. Por exemplo, a cristalinidade do filme pode ser controlada pela pressão de deposição e pela temperatura de recozimento, como será mostrado neste estudo. Por sua vez, o estado de oxidação do filme de ITO e a quantidade de dopante introduzida (características que determinam a sua condutividade via mudança na concentração de portadores) variam em função da cristalinidade do filme [6]. Este trabalho descreve a microestrutura de filmes de ITO depositados por pulverização catódica com rádio-freqüência (RF) e sua relação com os parâmetros de deposição. Correlações entre a microestrutura e as propriedades eletro-ópticas foram estabelecidas.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Os filmes de ITO foram depositados sobre vidro em um sistema de pulverização catódica com RF assistida por um campo magnético constante, construído no próprio Laboratório de Filmes Finos do IME. Detalhes sobre o equipamen-

* leilacruz@ime.eb.br

to podem ser obtidos na literatura [7]. Neste sistema foi instalado um canhão com magnetos (catodo) de 3'' da US'GUN. Um alvo cerâmico de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (90:10 wt.%, 99,99%) da Kurt J. Lesker foi utilizado. A distância entre o alvo e substrato foi de 5 cm. A taxa de deposição foi monitorada utilizando um sensor especialmente desenvolvido pela INFICON para utilização em sistemas de pulverização catódica. Após a montagem dos substratos o sistema era bombeado até uma pressão base de 10^{-6} Torr. Para isto o sistema contou com uma bomba turbomolecular da Balzers. Argônio foi utilizado como gás de trabalho. Após o sistema alcançar a pressão base, argônio era injetado até se atingir a pressão de trabalho desejada. Os filmes foram depositados à temperatura ambiente, com potências de pulverização na faixa de 10 a 40 W. A pressão de trabalho foi variada entre 10^{-2} e 10^{-3} Torr. Após a deposição, um conjunto selecionado de amostras foi tratado termicamente em vácuo (10^{-6} Torr), com temperaturas que variavam na faixa de 473–573 K, durante 60 min. As amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX), utilizando-se um difratômetro Siemens, modelo D5000, e por microscopia de força atômica (MFA), empregando um equipamento da Digital Instruments, modelo Dimension 3100. As medidas ópticas foram realizadas em um espectrofotômetro da Varian, modelo Carry 500. As propriedades elétricas foram medidas pela técnica de quatro pontas em um sistema de efeito Hall da Bio-Rad, modelo HL5500. A espessura dos filmes foi medida em um interferômetro da Varian, modelo 980-4000.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades elétricas de filmes de ITO depositados com diferentes potências (P) e sob diferentes pressões (p) são mostradas respectivamente nas Tabelas A e B. Todos os filmes selecionados para esta análise foram fabricados com a mesma espessura (3000 Å), que foi facilmente controlada utilizando-se o sensor de taxa de deposição e um shutter. Além das características elétricas (μ = mobilidade; n = concentração de portadores; R_s = resistência da superfície), as Tabelas A e B também mostram os valores da taxa de deposição (r) obtidos nas diferentes condições de pressão e potência. Os filmes produzidos com diferentes potências, mostrados na Tabela A, foram depositados com uma pressão de $0,32 \times 10^{-2}$ Torr. Os filmes produzidos sob diferentes pressões, mostrados na Tabela B, foram depositados com uma potência de 40 W. Uma primeira observação a ser destacada é sobre o comportamento da taxa de deposição, a qual aumenta com o aumento da potência de pulverização e com o decréscimo da pressão. Este comportamento é bem conhecido em processos de pulverização catódica. Um outro fato a ser ressaltado é que, a despeito de a taxa de deposição variar significativamente (Tabela A), as propriedades elétricas de filmes de ITO depositados em diferentes potências permaneceram inalteradas. Na Tabela B, variações bem menores na taxa de deposição, ocasionadas pela mudança na pressão, levaram a grandes variações nas características elétricas dos filmes. Isto mostra que as propriedades de filmes de ITO depositados por pulverização catódica devem ser controla-

das pela potência e pela pressão, uma vez que a taxa de deposição é afetada por ambos os parâmetros.

A Tabela A mostra que as características elétricas dos filmes de ITO produzidos neste trabalho não dependem da potência de pulverização. Este comportamento difere do reportado por outros autores [2] que observaram uma variação na mobilidade dos portadores de carga nos filmes de ITO produzidos por pulverização catódica com RF quando a potência variou entre valores semelhantes aos deste trabalho. Ressalta-se que os filmes produzidos por estes autores foram depositados sobre substratos aquecidos. Assim, é provável que a faixa de potência investigada neste trabalho tenha sido estreita o suficiente para não se observar variações importantes nas propriedades elétricas.

A Tabela B mostra que a pressão influencia diretamente a resistência dos filmes. Filmes produzidos a baixas pressões possuem resistências menores. O decréscimo da resistência da superfície com a pressão é devido ao aumento da mobilidade e da concentração de portadores. Para melhor compreender este comportamento, uma investigação da morfologia e da estrutura cristalina dos filmes será feita.

A Figura 1 mostra os espectros de DRX dos filmes de ITO depositados sob pressões de $1,50 \times 10^{-2}$ Torr e $0,32 \times 10^{-2}$ Torr. Observa-se que o filme depositado na pressão mais elevada é amorfo ou nanocristalino, enquanto que o filme depositado na pressão mais baixa apresenta os 4 picos de difração mais intensos do ITO (JCPDS no. 06-0416), indicando que o filme é cristalino. Outra observação a ser destacada é que o filme produzido com a pressão mais baixa cresceu com uma orientação preferencial [400]. Imagens da superfície destas amostras, obtidas por MFA, são mostradas na Figura 2. O filme depositado na pressão mais elevada possui grãos bem pequenos (< 200 Å). Já o filme depositado na pressão mais baixa possui grãos maiores, com tamanho da ordem de 1500 Å.

Tabela A - Propriedades elétricas de filmes de ITO depositados com $p = 0,32 \times 10^{-2}$ Torr em diferentes potências

P (W)	r (Å/s)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	n (10^{20} cm^{-3})	R_s (Ω / \square)
20	0,9	26,2	2,5	31
30	1,5	27,5	2,9	29
40	2,0	26,9	2,7	29

Tabela B - Propriedades elétricas de filmes de ITO depositados com P = 40 W em diferentes pressões

p (10^{-2} Torr)	r (Å/s)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	n (10^{20} cm^{-3})	R_s (Ω / \square)
1,50	1,5	13,3	0,7	205
0,78	1,6	22,0	1,6	57
0,32	2,0	26,9	2,7	29

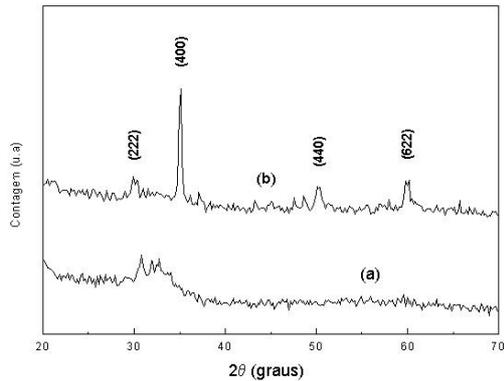


Figura 1 - Difratogramas de raios X de filmes de ITO depositados a: (a) $1,50 \times 10^{-2}$ Torr; (b) $0,32 \times 10^{-2}$ Torr.

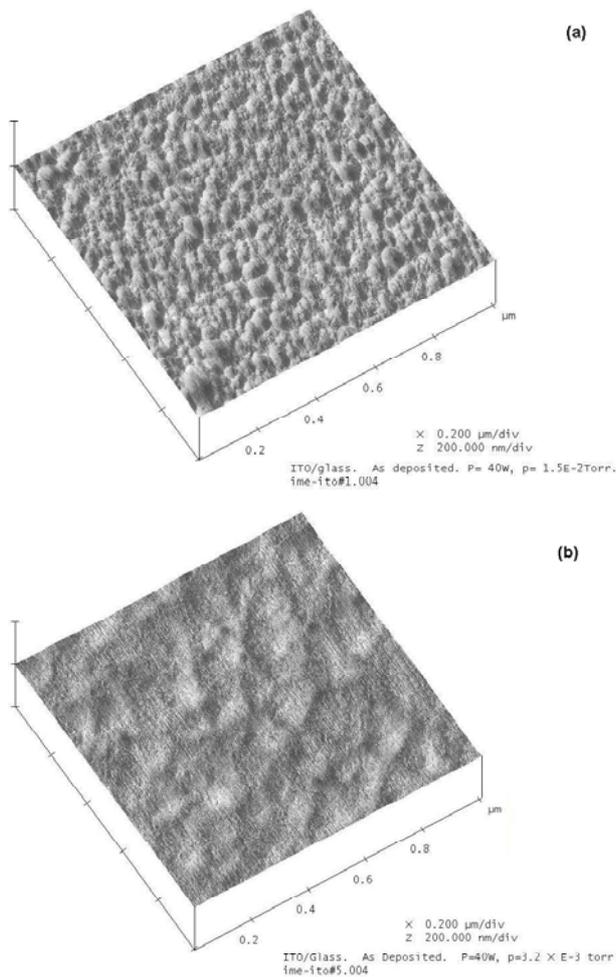


Figura 2 – Imagens obtidas por MFA da superfície de filmes de ITO depositados a: (a) $1,50 \times 10^{-2}$ Torr; (b) $0,32 \times 10^{-2}$ Torr.

A presença de uma estrutura cristalina pode facilitar a incorporação do dopante Sn nos sítios do In e contribuir para o aumento da concentração de portadores. Além disso, o maior tamanho de grão obtido em filmes crescidos em baixas pressões pode ter contribuído para o aumento da mobi-

lidade dos portadores através da redução do mecanismo de espalhamento pelos contornos de grão. Variações na cristalinidade de filmes de ITO obtidos por pulverização catódica são relacionadas com a energia das moléculas que atingem o substrato durante o processo [2, 3]. Esta energia pode ser modificada variando-se a potência ou a pressão. Como os filmes produzidos neste trabalho foram crescidos em substratos mantidos à temperatura ambiente, a mobilidade dos átomos adsorvidos na superfície do substrato era bem baixa. Ao diminuir a pressão de deposição, a energia das partículas pulverizadas aumentou e a difusão dos átomos adsorvidos foi maior, contribuindo para a cristalização do filme.

As propriedades óticas dos filmes de ITO foram investigadas a partir das medidas de absorção ótica. Os espectros de transmitância, na região do visível e do infravermelho próximo, de filmes de ITO depositados sob pressões de $1,50 \times 10^{-2}$ Torr e $0,32 \times 10^{-2}$ Torr são comparados na Figura 3. A transmitância dos filmes na região do visível está em torno de 90% e não depende da pressão de deposição. Os dados de transmitância e refletância na região de absorção foram utilizados para calcular o valor do coeficiente de absorção dos filmes (α) através da equação [8]:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T_{f,s}(1 - R_s)}{T_s(1 - R_{f,s})} \quad (1)$$

onde: t é a espessura do filme; $T_{f,s}$ é a transmitância do conjunto filme/substrato; T_s é a transmitância do substrato; $R_{f,s}$ é a refletância do conjunto filme/substrato; R_s é a refletância do substrato. Os valores de α^2 em função da energia do fóton são mostrados na Figura 4 para filmes depositados sob pressões de $1,50 \times 10^{-2}$ Torr e $0,32 \times 10^{-2}$ Torr. Nota-se que o coeficiente de absorção não foi afetado pela pressão de deposição. A partir deste gráfico, obteve-se a banda proibida dos filmes, E_g , extrapolando-se a região linear da curva para o eixo $\alpha^2 = 0$ [9]. O valor encontrado, $E_g = 3,50$ eV, está dentro da faixa reportada na literatura [2] e é aproximadamente o mesmo para os dois filmes, indicando que este parâmetro não depende da pressão.

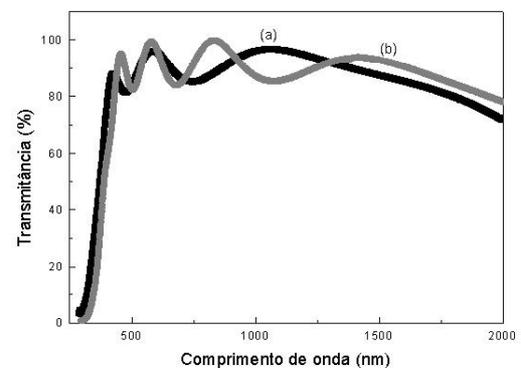


Figura 3 – Espectros de transmitância de filmes de ITO depositados a: (a) $1,50 \times 10^{-2}$ Torr; (b) $0,32 \times 10^{-2}$ Torr.

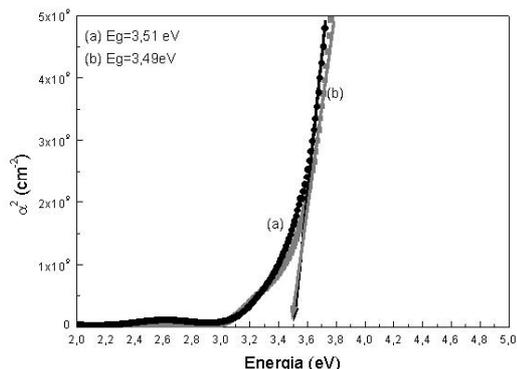


Figura 4 – Gráfico do quadrado do coeficiente de absorção versus energia do fóton para obtenção da banda proibida de filmes de ITO depositados a: (a) $1,50 \times 10^{-2}$ Torr; (b) $0,32 \times 10^{-2}$ Torr.

O efeito do tratamento térmico nas propriedades dos filmes de ITO foi investigado nas amostras com maior resistência de superfície, ou seja, aquelas depositadas a 40 W, sob pressão de $1,50 \times 10^{-2}$ Torr, conforme mostrou a Tabela B. Esta escolha foi feita para que as possíveis variações na resistência e na microestrutura decorrentes do tratamento fossem mais facilmente observadas, uma vez que estes filmes eram amorfos ou nanocristalinos. A Tabela C mostra as propriedades elétricas dos filmes tratados nas diversas temperaturas. Os valores da banda proibida, obtidos pelo método mostrado na Figura 4, são também apresentados. Todos os filmes apresentaram um decréscimo na resistência após o tratamento, sendo que os filmes tratados a 523 K e 573 K apresentaram menor resistência. Este decréscimo deve-se ao aumento da concentração de portadores e da mobilidade. Os filmes tratados nestas temperaturas apresentaram propriedades elétricas semelhantes, indicando que todos os mecanismos dependentes de temperatura já tinham sido ativados a 523 K. Para entender este comportamento é interessante observar as variações estruturais e morfológicas ocorridas após o tratamento.

A Figura 5 mostra os espectros de DRX dos filmes de ITO tratados nas diversas temperaturas. O filme tratado a 473 K é amorfo ou nanocristalino, apresentando um espectro semelhante ao do filme sem tratamento, mostrado na Figura 1a. Já os filmes tratados a 523 K e 573 K são cristalinos. O decréscimo ocorrido na resistência de filmes tratados a 473 K foi unicamente devido à melhora na mobilidade, uma vez que a concentração de portadores permaneceu inalterada. Interessante observar que o aumento da concentração de portadores somente ocorreu após a cristalização. Este resultado é um forte indicador de que o dopante (Sn) somente é ativado após cristalização, quando então ele ocuparia os sítios do In. Resultados semelhantes têm sido observados na literatura [5, 6].

A Figura 6 mostra imagens de MFA da superfície de filmes de ITO tratados a 473 K e 573 K. A análise das micrografias do filme tratado a 473 K mostra que os grãos não estão uniformemente distribuídos e sim dispostos em aglomerados de

pequenos grãos (~ 200 Å). Quando a temperatura de tratamento aumenta para 573 K, a quantidade destes aglomerados diminui consideravelmente, dando lugar a uma distribuição de grãos lisos, com tamanho médio de 300 Å. É importante ressaltar que, embora o aumento da temperatura de tratamento tenha sido eficiente para o desaparecimento dos aglomerados de grãos, o mesmo não foi eficaz para aumentar o tamanho médio dos grãos. Isto significa que o fenômeno que governa o decréscimo da resistência de filmes de ITO tratados acima de 473 K é, de fato, a cristalização.

Tabela C - Propriedades de filmes de ITO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

T (K)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	n (10^{20} cm^{-3})	Rs (Ω/\square)	Eg (eV)
sem tratamento	13,3	0,7	205	3,51
473	20,6	0,8	122	3,48
523	17,0	3,9	31	4,14
573	17,3	4,0	30	4,09

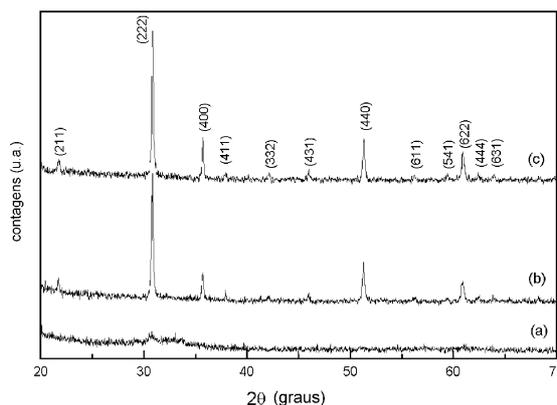


Figura 5 – Espectros de DRX de filmes de ITO tratados termicamente a: (a) 473 K; (b) 523 K; (c) 573 K.

A Tabela C também mostra que o valor da banda proibida dos filmes de ITO varia com a temperatura do tratamento térmico. A energia da banda permanece constante para filmes recozidos até 473 K. Nesta faixa de temperatura, a concentração de elétrons também permanece constante. Acima de 473 K, o tratamento promove um aumento na energia da banda proibida. Este alargamento da banda, comum em semicondutores degenerados, é conhecido como efeito Burstein-Moss [10] e é devido ao aumento na concentração de elétrons livres existentes no semicondutor. Estes elétrons preenchem parcialmente os níveis mais baixos da banda de condução, bloqueando a transição para estes níveis e deslocando a banda proibida para maiores valores. Conforme discutido anteriormente, o tratamento a 473 K não provocou nenhuma modificação estrutural no filme amorfo. Esta é a razão pela qual a concentração de portadores e a banda pro-

ibida permanecem inalteradas após tratamento nesta temperatura.

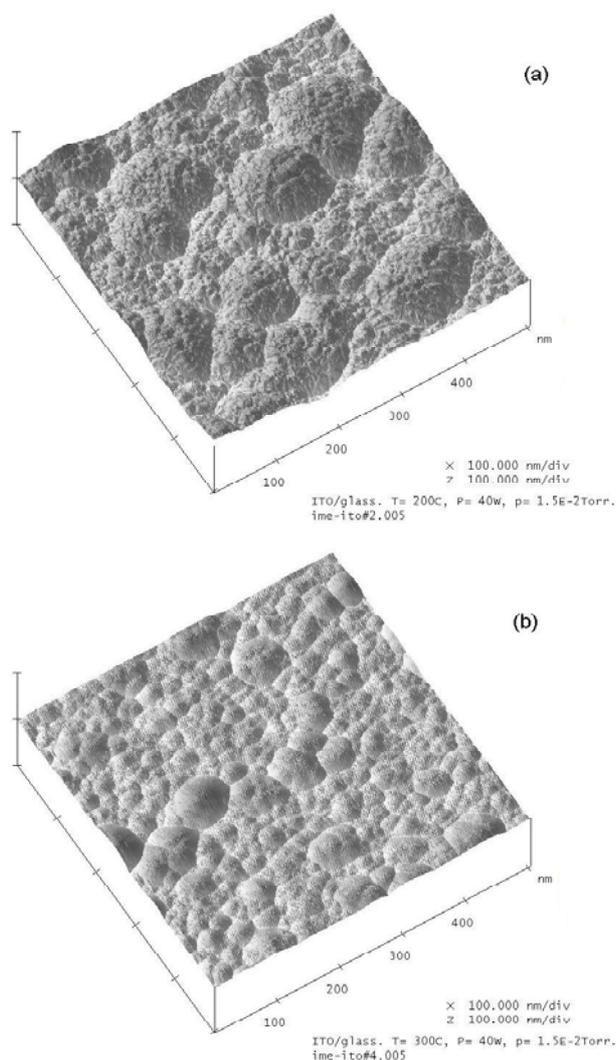


Figura 6 – Imagens obtidas por MFA da superfície de filmes de ITO tratados termicamente a: (a) 473 K; (b) 573 K.

4. CONCLUSÕES

Não foram observadas variações importantes nas propriedades elétricas de filmes de ITO com a potência de pulverização, provavelmente devido à faixa de potência investigada neste trabalho, a qual ficou limitada a 40 W. Por outro lado, as propriedades elétricas mostraram ser fortemente influenciadas pela pressão de deposição. Filmes depositados em baixas pressões são cristalinos e possuem tamanho de grão

maior que os filmes amorfos depositados em pressões elevadas. Esta melhora nas características microestruturais explica as propriedades elétricas superiores observadas nos filmes depositados em baixas pressões. A microestrutura de filmes depositados em pressões elevadas foi afetada pelo tratamento térmico acima de 473 K, faixa na qual os filmes de ITO tornaram-se cristalinos. Esta cristalização explica a melhora observada nas propriedades elétricas de filmes recozidos em altas temperaturas. As propriedades do melhor filme produzido neste trabalho (ver Tabela B), resistência de $29 \Omega/\square$ e transmitância no visível em torno de 90%, são adequadas para utilização destes filmes como contatos frontais de células solares. A resistência deste filme provavelmente ainda poderá ser decrescida, pois a Figura 1b sugere que a cristalinidade dos filmes depositados em baixas pressões possa ser melhorada através de tratamento térmico. Estudos adicionais estão sendo feitos para confirmar esta hipótese.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, pelo apoio financeiro, a Ronaldo Pedro da Silva, do DCMm da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pelos espectros de raios X, a Hélio Moutinho, do National Renewable Energy Laboratory – EUA, pelas imagens de MFA e ao Instituto Nacional de Tecnologia, pelos espectros de absorção ótica.

6. BIBLIOGRAFIA

1. BAÍA, I.; QUINTELA, M.; MENDES, L.; NUNES, P.; MARTINS, R., *Thin Solid Films* 337 (1999) 171.
2. TERZINI, E.; THILAKAN, P.; MINARINI, C., *Materials Science and Engineering B* 77 (2000) 110.
3. THILAKAN, P.; MINARINI, C.; LORETI, S.; TERZINI, E., *Thin Solid Films* 388 (2001) 34.
4. MENG, L.; DOS SANTOS, M.P., *Thin Solid Films* 322 (1998) 56.
5. MORIKAWA, H.; FUJITA, M., *Thin Solid Films* 339 (1999) 309.
6. MORIKAWA, H.; FUJITA, M., *Thin Solid Films* 359 (2000) 61.
7. LEGNANI, C., *Propriedades de filmes finos de óxido de índio-estanho produzidos por pulverização catódica com radio-frequência assistida por um campo magnético constante*. Dissertação de Mestrado (2002). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
8. PANKOVE, J.J., *Optical Process in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 1971.
9. BUBE, R.H., *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, 1960.
10. BURSTEIN, E., *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.