

## FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADOS COM ESTANHO (ITO): CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO

A. Lourenço, R. Assumpção, A. Gorenstein\*, M.C.A. Fantini\*\*

Faculdade de Eng. Mecânica/DEMA/Unicamp, CEP 13083-970, Campinas (SP).

\*Instituto de Física/DFA/Unicamp, CP 6165, CEP 13083-970 Campinas (SP).

\*\*Instituto de Física/USP, CP 20516, CEP 01452-990 São Paulo (SP).

### RESUMO

Filmes finos de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  foram preparados por sputtering-RF reativo, variando-se o fluxo de oxigênio na câmara de deposição e a temperatura do substrato durante o crescimento do filme. Através de análises por difração de raios-X, foram determinadas mudanças na estrutura do material, decorrentes das variações nos parâmetros de deposição, as quais foram correlacionadas com as propriedades elétricas (resistência de folha, resistividade, densidade de portadores e mobilidade Hall) e ópticas (transmitância e refletância espectral). Sob condições otimizadas, foram obtidos filmes com baixa resistividade ( $1,23 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ), alta transmitância visível (cerca de 87%) e alta refletividade na região do infra-vermelho próximo (ao redor de 80%). As análises por difração de raios-X mostraram a presença do  $\text{In}_2\text{O}_3$  policristalino com estrutura cúbica de corpo centrado, com orientação preferencial de crescimento paralela ao plano (222) e tamanho de grão variável.

### INTRODUÇÃO

Materiais denominados eletrocondutores transparentes, são materiais que conduzem eletricidade e ao mesmo tempo mostram-se transparentes à luz visível. Estas propriedades podem ser alcançadas em filmes ultra-finos metálicos ou por introdução controlada de impurezas não estequiométricas e/ou dopantes apropriados em materiais óxidos. Filmes de óxido de índio dopados com estanho (ITO), apresentam alta condutividade elétrica e alta transparência visível e são potencialmente mais estudados devido a uma grande quantidade de aplicações, por exemplo no campo da opto-eletrônica e particularmente na construção de dispositivos electrocrômicos [1,2,3].

Estes filmes podem ser depositados através de uma série de métodos, sendo que neste trabalho utilizamos a técnica denominada sputtering-RF reativo [4,5,8]. Esta técnica apresenta vantagens sobre as demais pelo fato de não requerer tratamento térmico pós-deposição das amostras, além das altas taxas de deposição alcançadas com alvos metálicos, ao invés de alvos óxidos. Portanto, este trabalho visa a produção e caracterização de filmes finos de ITO, onde procuramos determinar as mudanças na estrutura do material decorrentes das variações nos parâmetros de deposição (fluxo de oxigênio e temperatura de crescimento do filme), e procuramos correlacionar estes resultados com as propriedades eletro-ópticas. Estudos detalhados destas propriedades encontram-se nas referências 8 e 9.

### EXPERIMENTAL

Utilizamos o sistema BAE250-Balzers [8,9,10]. As condições gerais de deposição estão resumidas no quadro abaixo:

#### Condições Gerais de Deposição

Alvo.....	liga metálica In90%+Sn10%
Diâmetro do alvo.....	2 Polegadas
Distância alvo/substrato.....	210mm
Atmosfera de deposição.....	Ar+O <sub>2</sub>
Pressão de trabalho.....	$7,0 \times 10^{-3}$ mbar
Potência.....	50Watts
Substrato utilizado.....	vidro cornig 7059

O procedimento de deposição consistiu basicamente em um período inicial de aquecimento e estabilização da pressão e temperatura do substrato

(cerca de 2hs), a realização do sputtering e, finalmente, um período (também de cerca de 2hs) para resfriamento da amostra sob ambiente de vácuo.

Para as medidas ópticas, utilizou-se um espectrofotômetro de duplo feixe (Lambda9-Perkin Elmer) onde foram realizadas medidas de transmitância e refletância espectral na faixa de 300 a 2500nm. Para a caracterização elétrica foi medida a resistência de folha ( $R_s$ ), e através do método Van der Paw [11], determinou-se a resistividade, a densidade de portadores e a mobilidade de Hall. Para as medidas de espessura, utilizou-se o equipamento Alpha-Step200-Tencor.

A microestrutura das amostras foi analisada por Difração de Raios-X (DRX), utilizando um gerador modelo IRIS e difratômetro modelo URD-6 (Zeiss-Jema), e radiação  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) filtrada por níquel. A indexação dos picos foi obtida por comparação com micro-fichas da JCPDS.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos filmes de ITO são inter-relacionadas e dependem marcadamente das condições de deposição: (i) do tempo de deposição (que resulta na espessura do filme), (ii) da temperatura do substrato e (iii) do processo de oxidação que ocorre durante a deposição.

Todas as amostras analisadas por DRX mostraram ser compostas de  $In_2O_3$  policristalino, com estrutura cúbica de corpo centrado e orientação preferencial de crescimento paralela ao plano (222). As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas de amostras depositadas em diferentes fluxos de oxigênio e diferentes temperaturas de substrato, respectivamente.

O tamanho de grão foi determinado utilizando-se a fórmula de Scherer [12], tendo-se como base a largura a meia altura dos picos de difração. As Figuras 3 e 4 mostram o comportamento do tamanho de grão em função do fluxo de oxigênio e da temperatura do substrato, respectivamente.

Como podemos observar através da Fig. 3, a curva apresenta um maior tamanho de grão em um intervalo de fluxo de  $O_2$  entre 1,6 e  $1,7\text{cm}^3/\text{min}$ . Em trabalhos recentes [8,9], discutimos as propriedades eletro-ópticas de filmes finos de ITO em função desse parâmetro, onde neste mesmo intervalo de fluxo encontramos amostras com melhores propriedades

eletro-ópticas. Deduzimos portanto que o aumento da cristalinidade e tamanho de grão observado neste intervalo, propiciou um aumento na mobilidade dos portadores de carga principalmente pelo aumento do livre caminho médio e pela diminuição de centros espalhadores localizados nas regiões de contorno de grãos.

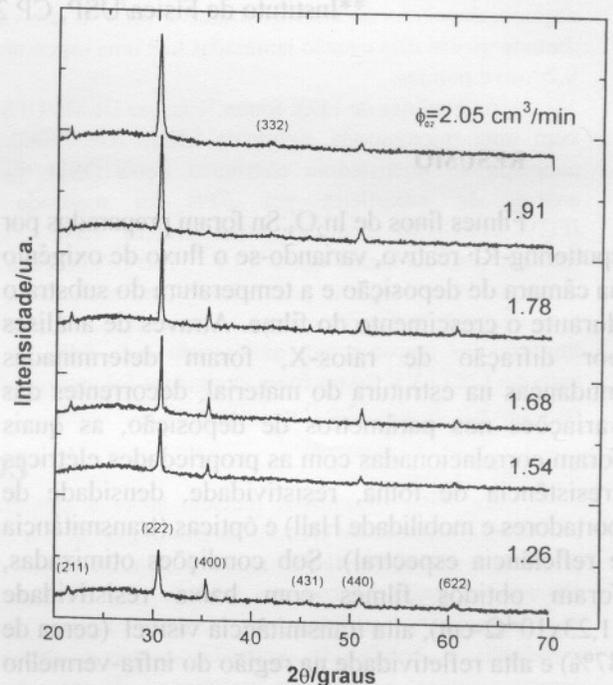


Figura 1: Difratogramas de amostras depositadas em diferentes fluxos de oxigênio.

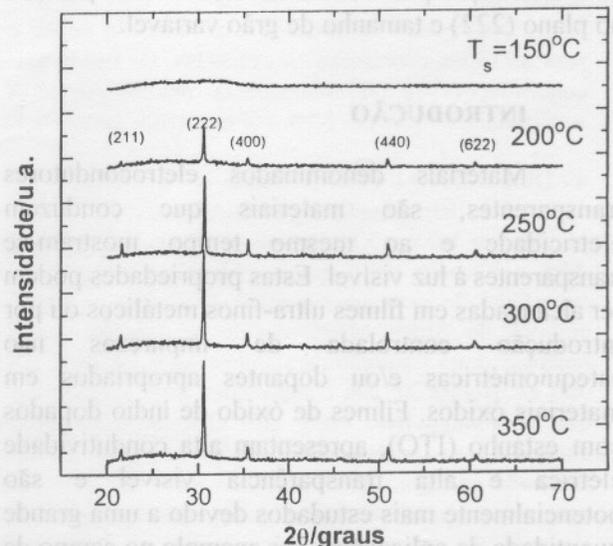


Figura 2: Difratogramas de amostras depositadas em diferentes temperaturas.

Com relação à temperatura de deposição, melhores propriedades eletro-ópticas são obtidas com temperaturas ao redor de 350°C [8,9]. No entanto, observamos na Fig. 4 um decréscimo no tamanho de grão com o aumento da temperatura. Estes resultados podem ser explicados se assumirmos que a razão material cristalino/material amorfo é menor para filmes crescidos a mais baixas temperaturas, apesar do maior tamanho de grão. A mobilidade dos portadores de carga é em geral menor em regiões amorfas devido à presença de defeitos.

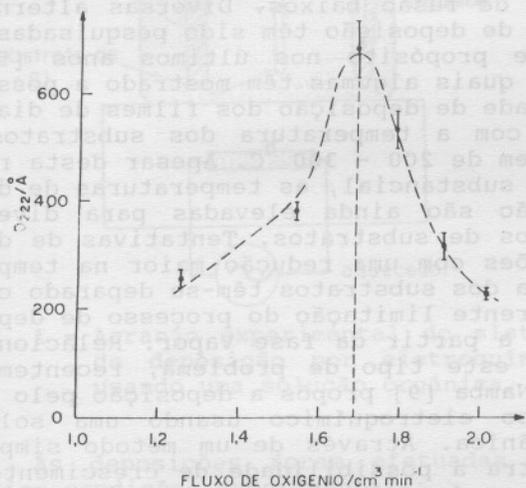


Figura 3: Tamanho de grão em função do fluxo de oxigênio.

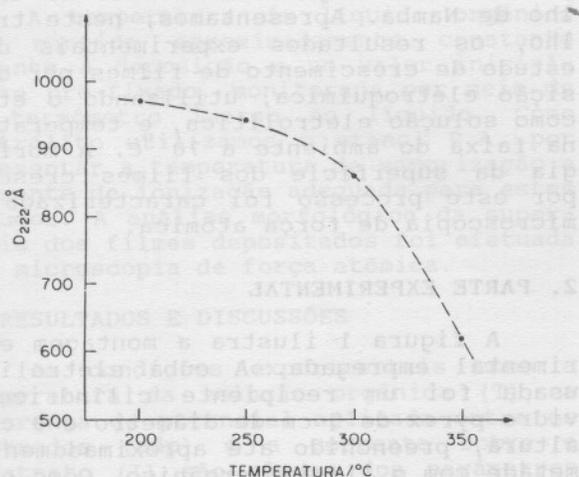


Figura 4: Tamanho de grão em função da temperatura de deposição.

### CONCLUSÕES

- As propriedades eletro-ópticas e estruturais dos filmes de ITO são inter-relacionadas e dependentes das condições de deposição.

- O tamanho de grão e o grau de cristalinidade são dependentes do fluxo de oxigênio e da temperatura, e afetam os valores da mobilidade dos portadores nas diferentes amostras analisadas.

- A temperatura de cristalização situa-se entre 150 e 200°C, dentro das nossas condições experimentais.

- Sob ótimas condições de deposição, foram obtidos filmes com uma resistência de folha de 4,2Ω/□, resistividade elétrica de 1,23x10<sup>-4</sup>Ω-cm, com uma transmitância visível de 87% (0,55μm) e refletividade infravermelha ao redor de 80% (2,5μm).

### REFERÊNCIAS

- [1]- Chopra K.L., Major S. and Pandya D.K., Thin Solid Films; **102**(1983)1.
- [2]- Vossen J.L., Phys. of Thin Films; **9**(1977)1.
- [3]- Manificier J.C., Thin Solid Films; **90**(1982)297.
- [4]- Vossen J.L. and Kern W., Thin Films Processes II, Acad. Press, S. Diego (1991).
- [5]- Granqvist C.G., Thin Film Tech., Chalmers Univ. of Tech., Sweden (1992).
- [6]- Frank G., Kostlin H., Appl. Phys.; **A27**(1982)197.
- [7]- Frank G., Kauer E. and Kostlin H., Thin Solid Films; **77**(1981)107.
- [8]- A. Lourenço, "Óxido de Índio-Estanho (ITO) - Preparação e Caracterização", Tese de Mestrado FEM/UNICAMP, (1993).
- [9]- A. Lourenço, R. Assumpção e A. Gorenstein, Anais X CBECIMAT; (1992)1091.
- [10]- A. Lourenço, R. Assumpção e A. Gorenstein, Rev. Bras. de Apl. de Vácuo, **11**(1992)50.
- [11]- Paw V. D., Phys. Res. Repts.; **13**(1958)1.
- [12]- Cullity B.D., Addison-Wesley Pub. Co. (1956).