

PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE ITO DEPOSITADOS A TEMPERATURA AMBIENTE POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Neelkanth Dhere*, Leila R. O. Cruz*, Ramesh Dhere e Tim Coutts.

Solar Energy Research Institute
1617, Cole Boulevard,
Golden, CO 80401, EUA

* Sob licença do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Filmes finos transparentes e condutores de óxido de índio - estanho (ITO) depositados a baixa temperatura são necessários nas células solares de ITO/InP devido a dissociação e perda do fósforo no fosfeto de índio quando este é aquecido. Foram preparados filmes de ITO, tipo-n, sobre substratos não aquecidos, pela técnica de pulverização catódica tipo magnetron a corrente contínua e a rádio frequência. Obteve-se filmes finos com resistividade mínima de $3,8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ e $2,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ e uma boa transmitância ótica pelos métodos de CC e RF, respectivamente. Os filmes apresentaram altas concentrações de elétrons (maior que $1,25 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) juntamente com altas mobilidades ($\sim 30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Filmes finos ITO - Pulverização Catódica

1 - INTRODUÇÃO:

A alta transparência ótica dos filmes de ITO na faixa visível do espectro, juntamente com sua alta condutividade elétrica, os fazem úteis em várias aplicações, como por exemplo, células solares e dispositivos optoeletrônicos.

Os filmes têm sido depositados por vários métodos e apresentam propriedades similares as quais dependem de vários parâmetros de deposição.

Neste trabalho os filmes de ITO foram depositados a temperatura ambiente pelo método de pulverização catódica tipo magnetron, a corrente contínua e rádio frequência. Os filmes foram utilizados em células solares de ITO/InP, sendo portanto necessário depositá-los a baixa temperatura devido a dissociação e perda do fósforo no InP, quando este é aquecido. Para estes filmes foi verificado existir uma grande dependência das propriedades elétricas com a pressão parcial de oxigênio do gás e com a taxa de deposição. Essa dependência pode ser atribuída ao papel das vacâncias de oxigênio as quais contribuem diretamente com a condução. Outros fatores que também influenciam na condução são por exemplo a dopagem com estanho e os mecanismos de espalhamento limitadores da mobilidade, tais como impurezas ionizadas e contorno de grão (1).

Foi também verificado existir uma variação nas propriedades óticas. Para a maioria das aplicações o máximo de transmitância ótica é requerido. A obtenção deste fator e de uma alta condutividade são desejáveis para uma camada de boa qualidade embora estas características sejam contraditórias. Esta contradição levou ao conceito de figura de mérito (2).

Em resumo, o objetivo do presente trabalho é estudar as propriedades dos filmes de ITO depositados pelo método de pulverização catódica a temperatura ambiente, em diferentes taxas e pressões parciais de oxigênio, bem como a dependência destas propriedades com estes parâmetros.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Os filmes foram depositados pelo método de pulverização catódica tipo magnetron, em um sistema fabricado pela UNIFILM.

O equipamento continha três alvos com opções para corrente contínua e rádio frequência. O alvo utilizado era composto de 91% mol. In_2O_3 e 9% mol. SnO_2 .

Inicialmente a câmara era bombeada, através de um sistema de vácuo com bomba criogênica, até uma pressão base de 10^{-8} torr.

Antes da deposição, fazia-se uma calibração da taxa de deposição, com um medidor de quartzo com ímã permanente e um microcomputador acoplado ao sistema. Esta calibração fornecia um ajuste da taxa de deposição tanto com a corrente como com a voltagem. Escolhida a taxa de deposição, fazia-se uma segunda calibração da taxa com as possíveis posições do substrato situado abaixo do alvo, o eixo central do porta-substrato coincidindo com o eixo central do alvo. Foi feita também uma outra calibração da espessura do filme, quando desejava-se fazer um modelamento das posições, com o objetivo de melhorar a uniformidade dos filmes. Verificou-se que um deslocamento no eixo do porta-substrato de 4,2 cm do eixo do alvo, proporcionava melhor uniformidade dentro de um raio de 1 polegada. No entanto, este fato não influenciou muito os resultados.

Em seguida procedia-se a deposição. Após atingir-se a pressão base, o sistema era preenchido com a quantidade desejada de O_2 , e em seguida preenchido com argônio até uma pressão final de 1×10^{-2} torr para corrente contínua e 5×10^{-3} torr para rádio frequência. De posse dos parâmetros fornecidos pela calibração,

fazia-se uma pré-pulverização do alvo, em uma posição sem substratos durante 5 minutos nas mesmas condições em que seriam feitas as deposições.

Foram utilizados 4 sustratos em cada deposição: para as análises elétricas e óticas foram usados substratos de vidro comum e quartzo, respectivamente. Para análises de elipsometria, os substratos utilizados foram de silício monocristalino. Na preparação das células, eram utilizados substratos de InP.

Os substratos de vidro eram limpos em ultra-som, em tricloroetileno, acetona e isopropanol. A secagem era feita com gás nitrogênio imediatamente antes da montagem do sistema. A limpeza do silício era similar a do vidro, seguida de mergulho em solução de 50 % de ácido fluorídrico e 50 % de água deionizada de 18M Ω . A limpeza do InP consistia em polimento com pasta de alumina fina e ataque suave com 1 % de bromo em metanol.

Foram feitas deposições utilizando-se várias taxas e várias pressões parciais de oxigênio.

Para evitar o bombardeamento intenso do substrato foi colocado uma grade aterrada de 0,1 mm de diâmetro e 5 mm de espaçamento. Verificou-se que o plasma ficou contido entre a grade e o alvo, diminuindo o bombardeamento indesejado.

As análises de espessura foram realizadas em um elipsômetro Rudolf.

Para a caracterização elétrica, foi utilizada a técnica de Van der Paw. Os contatos utilizados foram o de pressão com fio de ouro.

Um espectrofotômetro Beckmann (modelo 5240), foi usado para medidas de refletância e transmitância. Através destas medidas, foram obtidas as constantes óticas (partes real e imaginária do índice de refração), na faixa de interesse (250 nm - 2500nm). Através da curva do produto $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, a variação da banda proibida com a concentração de portadores foi estudada.

Após as análises os filmes foram recozidos a 300 °C em uma atmosfera de 90% de N_2 e 10% de H_2 durante 5 minutos e caracterizados eletricamente.

3 - RESULTADOS:

As figuras 1a e 1b mostram a variação das propriedades elétricas dos filmes de ITO com a pressão parcial de oxigênio, depositados

a uma taxa de 50 A°/min., a rádio frequência e a corrente contínua, respectivamente. Nos dois casos, observa-se um comportamento similar da concentração de portadores, ou seja, um sucessivo decréscimo para maiores valores de pressões de O₂, o que pode ser explicado com base no papel das vacâncias de oxigênio, as quais agem como dopantes contribuindo com elétrons para a condução. Consequentemente um aumento na pressão de O₂, reduz o número de portadores. Observa-se que os valores obtidos de concentração estão acima do valor máximo fornecido pelos átomos de estanho, que é de aproximadamente $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, se todo o estanho estiver ionizado (1). Isto comprova que parte substancial do valor da concentração de portadores é devido as vacâncias de oxigênio.

A princípio, filmes depositados a uma pressão de O₂ tal que estes sejam estequiométricos, possuem uma baixa concentração de portadores, a qual é devido somente aos átomos de estanho substitucionais. Os átomos de oxigênio em excesso atuam como aceitadores compensando alguns dos portadores negativos e reduzindo a concentração. A mobilidade aumenta até um certo valor de pressão, devido à redução das vacâncias de oxigênio, a partir da qual começa a decrescer provavelmente devido ao excesso de oxigênio atuando como centro espalhador. Esta redução também é devido a outros mecanismos de espalhamento, tais como defeitos e impurezas. Como resultado do comportamento destas duas propriedades, a resistividade comporta-se conforme é mostrado nos gráficos. Nota-se que as resistividades mínimas foram de $2,4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ e $3,8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, para filmes depositados a rádio frequência e a corrente contínua, respectivamente, na taxa de 50 A° / min.

Os gráficos também mostram os valores dos mesmos parâmetros após o recozimento. A concentração de portadores aumentou em toda a faixa de dopagem, possivelmente devido à ativação do estanho, substituindo o índio. É também provável que alguns átomos de oxigênio que estavam localizados nos contornos de grão atuando como armadilhas, tenham migrado para as vacâncias permitindo o crescimento do grão. O efeito destas modificações seria um filme mais ordenado com uma concentração de portadores maior.

Consideremos agora o comportamento da mobilidade após o recozimento. Inicialmente, quando os filmes são deficientes de oxigênio, a mobilidade apresenta uma grande melhora

possivelmente devido a eliminação de algumas vacâncias de oxigênio, que atuavam como centros espalhadores e também devido a eliminação de defeitos. O mesmo acontece com os filmes depositados em altas pressões, onde o excesso de O_2 nos contornos foi removido. Para pressões intermediárias, observa-se um decréscimo nos valores da mobilidade. Uma possível explicação seria a dominância do espalhamento devido ao estanho ativado.

Nota-se também que o recozimento foi mais eficaz nas amostras depositadas a corrente contínua visto que a radio frequência já fornece parte da ativação necessária para o processo.

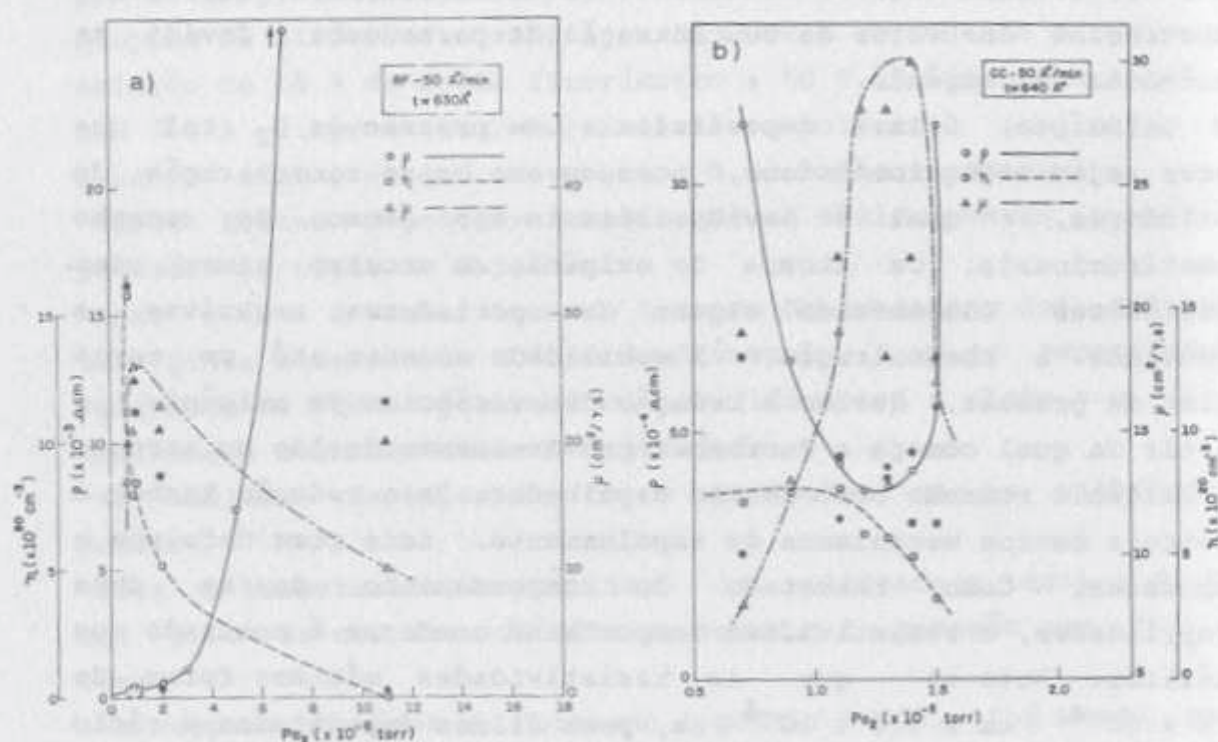


Fig. 1 - Variação das propriedades elétricas de filmes depositados a uma taxa de 50 Å/min. com a pressão parcial de oxigênio: a) rádio frequência b) corrente contínua. Os pontos cheios referem-se a medidas realizadas após o recozimento.

As figuras 2a e 2b mostram as propriedades elétricas de amostras depositadas em diferentes taxas.

A figura 3 mostra a dependência do coeficiente de absorção, obtido através dos dados de transmitância, espessura e partes real e imaginária do índice de refração, com a energia do fóton. Sabendo-se que o coeficiente de absorção, para transições diretas

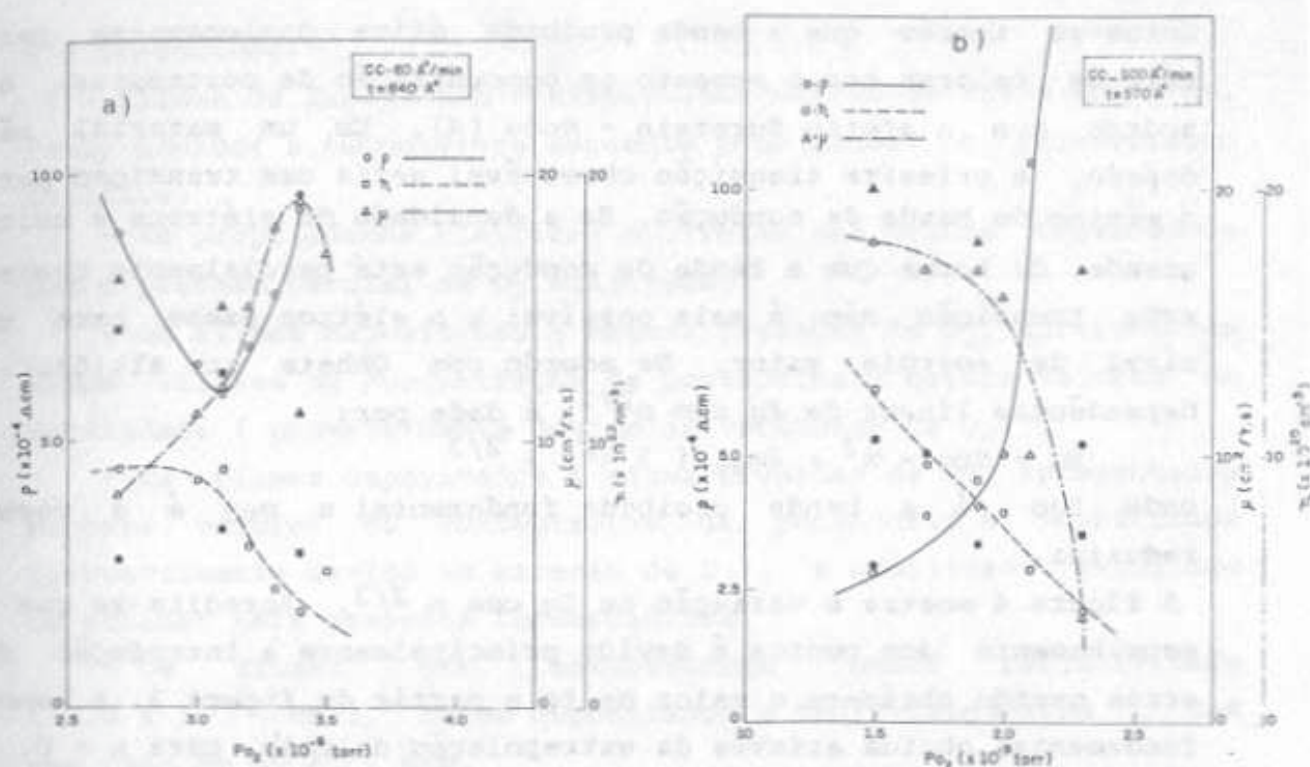


Fig. 2 - Variação das propriedades elétricas de filmes depositados a corrente contínua. a) $80 \text{ A}^\circ / \text{min}$. b) $100 \text{ A}^\circ / \text{min}$.

pode ser descrito como uma função da energia do fóton (3),

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2}$$

pode-se obter o valor da banda proibida, extrapolando-se a região linear do gráfico para $\alpha = 0$.

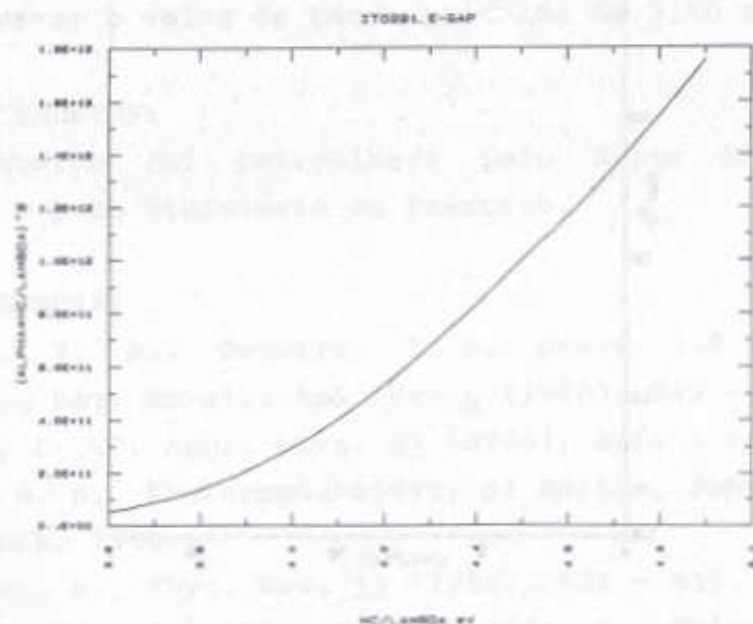


Fig. 3 - Variação do coeficiente de absorção com a energia do fóton.

Notou-se também que a banda proibida ótica deslocava-se para maiores valores com o aumento na concentração de portadores, de acordo com o efeito Burstein - Moss (4). Em um material não dopado, a primeira transição observável seria uma transição para o mínimo da banda de condução. Se a densidade de elétrons é muito grande, de forma que a banda de condução está parcialmente cheia, esta transição não é mais possível e o elétron passa para um nível de energia maior. De acordo com Ohhata et al.(5), a dependência linear de E_g com $n^{2/3}$, é dada por:

$$E_g - E_{g0} = \hbar^2 / 2m_{VC} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

onde E_{g0} é a banda proibida fundamental e m_{VC} é a massa reduzida.

A figura 4 mostra a variação de E_g com $n^{2/3}$. Acredita-se que o espalhamento dos pontos é devido principalmente à introdução de erros quando obtém-se o valor de E_g a partir da figura 3. A banda fundamental obtida através da extrapolação da reta para $n = 0$, é $E_g = 3,68$ eV, a qual está em perfeita concordância com os valores obtidos por outros grupos (5,6).

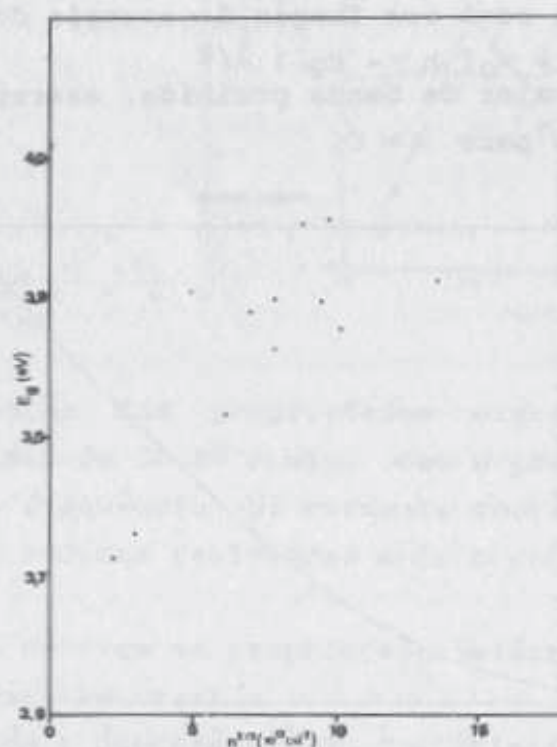


Fig. 4 - Variação da banda proibida ótica com a densidade de portadores.

4 - CONCLUSÕES:

1 - Filmes de In_2O_3 , com resistividade mínima de $2,4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, foram obtidos a temperatura ambiente pelo método de pulverização catódica.

2 - As propriedades elétricas mostraram uma grande dependência com a pressão parcial de O_2 utilizada.

- Os filmes depositados a baixas pressões de O_2 , apresentaram altos valores de concentração de portadores e baixos valores de mobilidade (provavelmente devido as vacâncias de O_2).

- Os filmes depositados a altas pressões de O_2 apresentaram menores valores de concentração de portadores e mobilidade (provavelmente devido ao excesso de O_2), a mobilidade atingindo um patamar para pressões intermediárias.

- Os filmes que apresentaram menor resistividade ($2,4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$), foram depositados a rádio-frequência, com uma taxa de $50 \text{ Å}^\circ / \text{min}$.

3 - As propriedades elétricas variaram após o recozimento.

- A concentração de portadores aumentou e a mobilidade aumentou para baixas e altas pressões de oxigênio, diminuindo para pressões intermediárias.

- A resistividade melhorou em toda a faixa de pressão.

4 - Foi verificado existir uma variação da banda proibida com a concentração de portadores. Através da dependência de E_g com $n^{2/3}$, obteve-se o valor da banda proibida de 3,68 eV.

5 - AGRADECIMENTOS:

Este trabalho foi patrocinado pelo Solar Energy Research Institute e pelo Ministério do Exército.

6 - BIBLIOGRAFIA:

1 - Coutts, T. J., Gessert, T. A., Dhere, R.G., Nelson, A.J., Aharoni, H., Rev. Brasil. Apl. Vac. 6 (1986), 289 - 315.

2 - Haacke, G., J. Appl. Phys. 47 (1976), 4086 - 4089.

3 - Bube, R. H., Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1960.

4 - Burstein, E., Phys. Rev. 93 (1954), 632 - 633.

5 - Ohhata, Y., Shinoki, F. e Yoshida, S., Thin Solid Films 59 (1979) 255 - 261.

6 - Weiher, R. L. e Ley R. P., J. Appl. Phys. 37 (1966) 299 - 302.