

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ POR EVAPORAÇÃO REATIVA.

L. Cruz, N. Dhere, I. Mattoso, R. Alves, C. Ferreira.

Instituto Militar de Engenharia - Rio de Janeiro

RESUMO:

Filmes finos de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) foram obtidos pelo método de evaporação reativa a partir de uma liga de In-Sn na presença de oxigênio ionizado. As propriedades dos filmes foram investigadas como função da temperatura do substrato. Para caracterizar as propriedades elétricas, realizou-se medidas de efeito Hall. Para a análise ótica foram feitas medidas de transmitância enquanto que a cristalinidade foi observada através da técnica de difração de elétrons.

INTRODUÇÃO:

Filmes finos transparentes e condutores tais como óxido de índio e óxido de estanho vem despertando grande interesse devido as suas características e importância tecnológica. Os métodos de obtenção destas camadas têm sido os mais diversos. O método de pulverização catódica¹ fornece filmes de excelente qualidade com a desvantagem do alto custo do equipamento. Os filmes produzidos pelo método de pirólise com spray são de boa qualidade mas possuem um alto grau de tensões internas². Recentemente vários pesquisadores^{3,4} têm obtido com êxito, filmes de In_2O_3 e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), pela técnica de evaporação reativa a vácuo. Bunshah⁵ descreveu vários processos de evaporação reativa, ativada com plasma. Em todos estes processos, o plasma possui um papel importante, ou seja, o de fornecer a energia necessária para ativar o processo. Em alguns trabalhos^{6,7} Bunshah et al. estudaram as propriedades de filmes de ITO obtidos por este método, a partir de uma liga de In-Sn. A técnica envolve essencialmente a evaporação resistiva da liga, na presença de um ambiente reativo. A reação entre as espécies evaporantes e o gás é ativada pela existência de um plasma na zona de reação. O presente trabalho visa a otimização do processo de obtenção de filmes de ITO pelo método de evaporação reativa ativada, a partir de uma liga de In-Sn.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Os filmes foram obtidos através da evaporação térmica de uma liga de In-Sn (90:10 % em peso), em um evaporador equipado com uma bomba difusora. A pressão base atingida era menor que 2×10^{-6} torr. Algumas fontes tais como tântalo e alumina foram utilizadas para evaporar a liga, porém foi observado existir uma interação do material com a fonte. Atualmente utiliza-se uma barquinha de grafite. Os substratos, de vidro, quartzo ou silício, foram montados sob um aquecedor, a 15 cm da fonte.

Atingida a pressão base, oxigênio ou uma mistura de argônio e oxigênio era introduzida na câmara, através de uma válvula agulha, elevando a pressão total para valores entre 10^{-3} e 10^{-5} torr.

A temperatura dos substratos foi variada entre a temperatura ambiente e 400°C .

A taxa de evaporação foi de aproximadamente 1 \AA/s .

As deposições foram realizadas na presença de um plasma, gerado a partir da aplicação de uma alta voltagem nos gases reagentes, e situado na zona de reação das espécies In-Sn e O_2 , ou seja entre a fonte e os substratos. A figura 1 mostra um esquema do sistema de deposição.

A caracterização dos filmes foi feita através de medidas de espessura, transmissão ótica, raios-x, microscopia de transmissão e reflexão, efeito Hall e resistência elétrica.

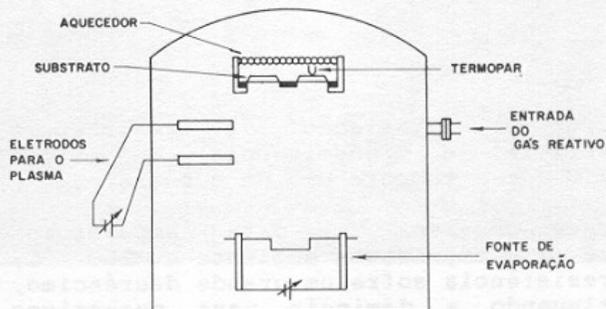


Figura 1 - Sistema de deposição utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A pressão parcial de oxigênio foi variada entre 10^{-3} e 10^{-5} torr. Em algumas deposições foi utilizada uma mistura de argônio e oxigênio. Os filmes depositados com pressões de oxigênio da ordem de 10^{-5} torr eram totalmente metálicos, não sofrendo oxidação. Aqueles depositados a uma pressão parcial de 10^{-3} torr apresentaram os melhores resultados. A figura 2 mostra a variação da resistência superficial de filmes de ITO, de aproximadamente 700 \AA de espessura, depositados na presença de plasma e com uma pressão de oxigênio de 10^{-3} torr, como função da temperatura do substrato.

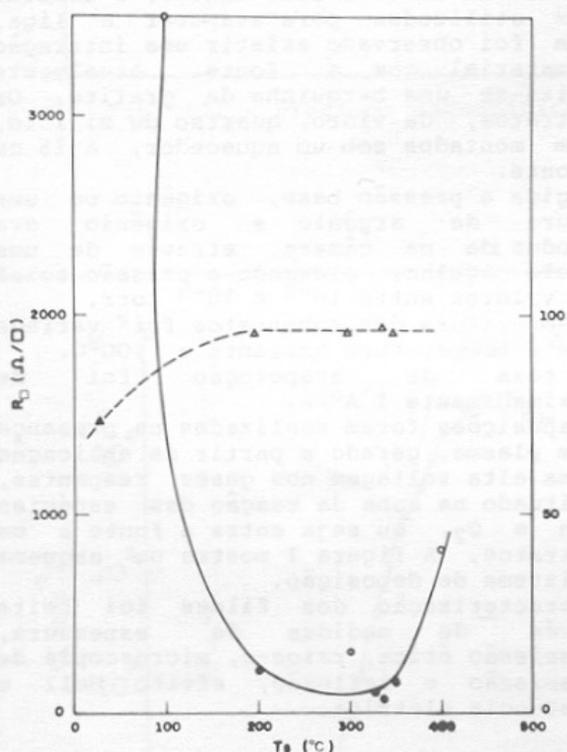


Figura 2 - Variação da resistência superficial e transmitância de filmes de ITO com a temperatura do substrato.

Pode-se observar que para temperaturas entre a temperatura ambiente e $200 \text{ }^\circ\text{C}$, a resistência sofre um grande decréscimo, continuando a diminuir para sucessivos aumentos de temperatura. Esta dependência da temperatura de deposição pode ser explicada com base nas vacâncias de oxigênio. Temperaturas de deposição baixas, levam a filmes estequiométricos e portanto, de alta resistência.

Temperaturas mais elevadas proporcionam filmes deficientes de oxigênio. Sabe-se, de acordo com a literatura², que essas vacâncias são as responsáveis pela condução nestes filmes.

A transmitância dos filmes também é mostrada nesta figura. Nota-se que ao contrário da resistência, a transmitância não é influenciada pela temperatura do substrato entre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Alguns filmes foram depositados por evaporação na ausência de plasma. Por exemplo, os filmes depositados a $330 \text{ }^\circ\text{C}$, sem plasma, apresentaram resistência de superfície da ordem de $1 \text{ K } \Omega / \square$. Este valor é uma ordem de grandeza maior do que aquele obtido quando o plasma foi utilizado, na mesma temperatura.

As medidas de efeito Hall mostraram que os filmes são do tipo n. Os melhores filmes, aqueles depositados a $330 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram valores de mobilidade da ordem de $30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e concentração de portadores de aproximadamente 10^{20} cm^{-3} . O efeito da temperatura de deposição na cristalinidade dos filmes pode ser observado na figura 3, que mostra as figuras de difração de elétrons por reflexão, de filmes depositados nas diversas temperaturas. A partir da temperatura ambiente, já é possível observar as reflexões mais intensas do ITO, tais como (222), (440) e (622) e variações na cristalinidade. Observa-se também uma certa orientação nas temperaturas mais baixas assim como a existência de alguns defeitos, provavelmente maclas⁸, identificados como pontos duplos, como por exemplo, nos filmes depositados a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Acima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, alguns anéis começam a se formar, até que, em $400 \text{ }^\circ\text{C}$, pode-se observar claramente vários planos do ITO, tais como, (211), (222), (411), (440) e (622).

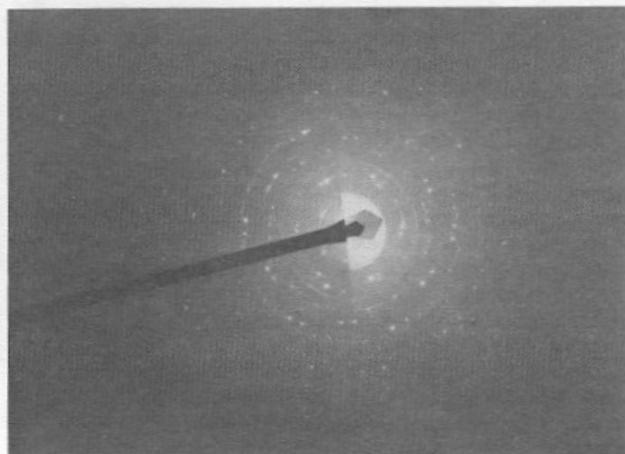


Figura 3a

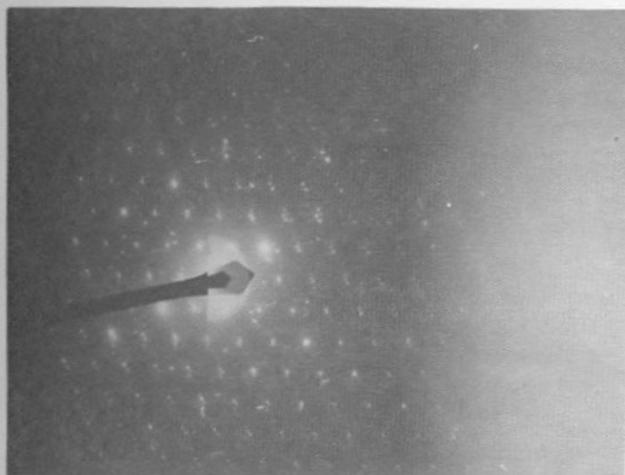


Figura 3.b

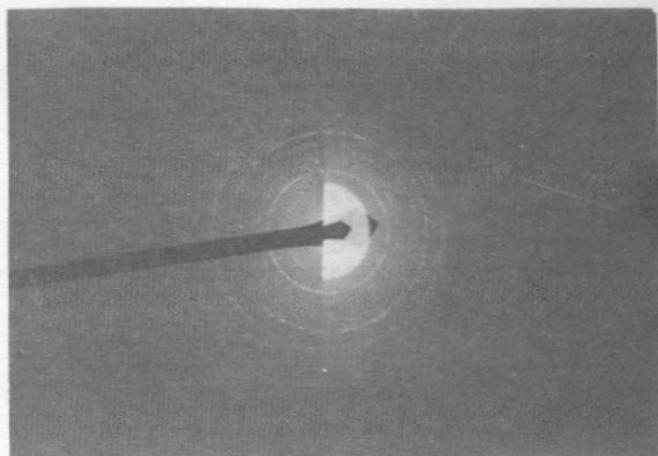


Figura 3.e



Figura 3.c

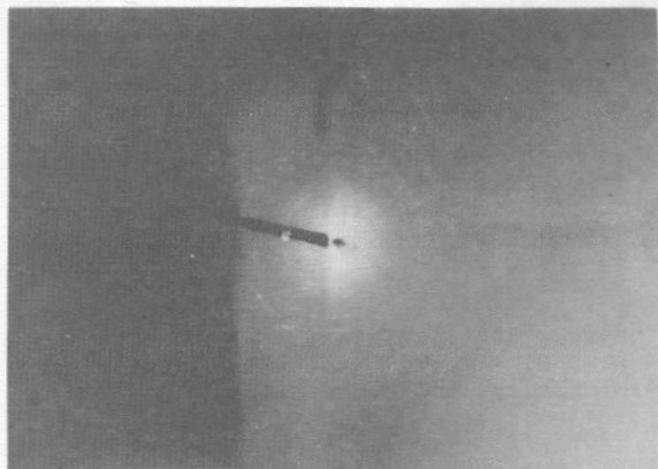


Figura 3.f

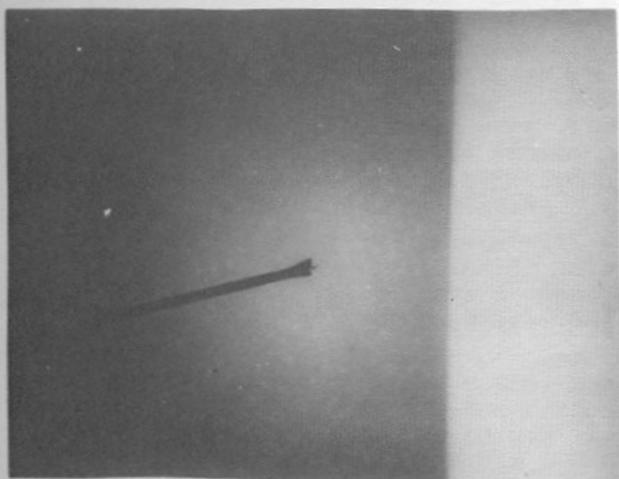


Figura 3.d

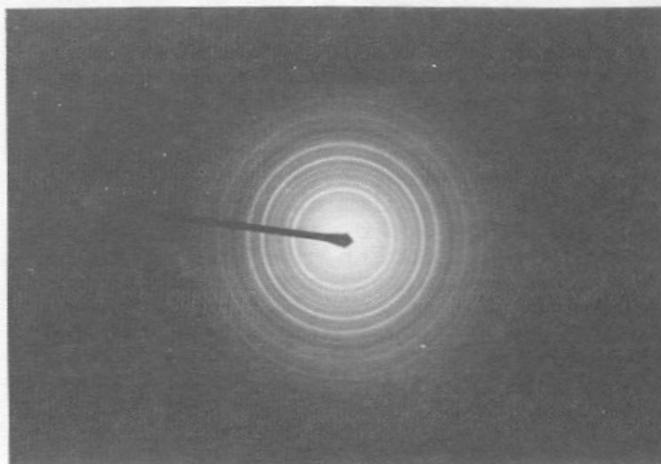


Figura 3.g

Figura 3 - Figuras de difração de elétrons por reflexão de filmes depositados a temperaturas de: a) 25°C b) 100°C c) 100°C , visto sob outra inclinação d) 200°C e) 330°C f) 350°C g) 400°C (difração de elétrons por transmissão).

CONCLUSÃO:

Mostrou-se que a técnica de evaporação reativa ativada com plasma apresenta-se adequada para a obtenção de filmes finos de boa qualidade em temperaturas na faixa de 350 °C. As propriedades elétricas e estruturais dependem fortemente da temperatura de deposição e provavelmente da concentração de dopante. Portanto, espera-se obter futuramente, filmes com resistências menores, variando-se a quantidade de estanho na liga.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao Prof. R. Pascual pelas figuras e análises no Microscópio de Transmissão.

BIBLIOGRAFIA:

- 1 - E. Giani e R. Kelly, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 394.
- 2 - J. L. Vossen, Phys. Thin Films, 9.
- 3 - M. Mizuhashi, Thin Solid Films, 70 (1980) 91.
- 4 - S. Noguchi e H. Sakata, J. Phys. D: Appl. Phys., 13 (1980) 1129.
- 5 - R. F. Bunshah, Thin Solid Films, 107 (1983) 21.
- 6 - P. Nath and R. F. Bunshah, Thin Solid Films, 69 (1980) 63.
- 7 - P. Nath and R. F. Bunshah, Thin Solid Films, 72 (1980) 463.
- 8 - L. E. Murr, Electron and Ion Microscopy and Micronalysis, 1.