

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO
DOPADO COM ALUMÍNIO

Nilson dos Santos Ferreira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Dr. Leandro José Raniero, D.Sc.

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

Prof. Marco Cremona, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2008

FERREIRA, NILSON DOS SANTOS

Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio [Rio de Janeiro] 2008

IX, 89 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Filmes finos
2. Óxido de zinco
3. Condutividade
4. Alumínio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

De tudo, ficaram três coisas:
A certeza de que estava começando,
A certeza de que era preciso continuar
E a certeza de que seria interrompido antes de terminar.
Fazer da interrupção um caminho novo.
Fazer da queda um passo de dança,
Do medo uma escada,
Do sonho uma ponte,
Da procura um encontro.

(Fernando Sabino)

AGRADECIMENTOS

À professora Renata Simão pela orientação, confiança, amizade e por seus incentivos nas diversas fases do curso.

Ao Doutor Leandro Raniero pela co-orientação, sugestões e valiosas discussões sobre óxidos condutores e transparentes.

Ao professor Carlos Achete pela sugestão do projeto de pesquisa, confiança e ajuda durante o trabalho experimental.

Ao professor Marcos Cremona pela colaboração e diversas sugestões em momentos decisivos da parte experimental deste trabalho.

Aos Doutores Alexei Kuznetov, Cristiano Legnani, Jailton Damasceno, Lídia Sena, Márcia Lucchese e Welber Gianini pelos auxílios nas diversas técnicas de caracterização que usei neste trabalho, disponibilidades e discussões.

Aos Técnicos de Laboratório Heleno Silva e Jackson Belmiro por seus empenhos, ajudas e várias horas de descontração despendidas durante esses dois anos.

Ao professor Marcelo Macêdo, meu orientador de Iniciação Científica, por ter me dado a oportunidade de acesso à pesquisa acadêmica.

Ao professor Cláudio Macêdo por sua amizade e suas visões geniais de ensino-aprendizagem de Física que me tornaram um eterno amante desta ciência.

Aos amigos Angélica Faro e Geovanio Oliveira pela amizade, cumplicidade em várias noites de estudos e pelos apoios mútuos nas adversidades enfrentadas ao longo do curso.

Aos meus amigos da graduação em Física: Ana Carolina, Emílio Fagner, Igor Fernandes, João Railson, Jorge Antônio, Patrick Oliveira, Suyan Caroline e Tadeu Martins.

Aos meus amigos Dalton Beltran, Lucas Oliva e Samuel Dantas pelos momentos de descontração, compreensão, conselhos e ajudas mútuas em todo esse tempo que moramos em Copacabana e dividimos apartamento.

Aos casais caretas: Rogério Pagano e Cristiane Rezende, Jeremias Macêdo e Michele Cardinalle que apesar de conhecê-los há pouco tempo, mostraram-se grandes amigos, estiveram sempre ao meu lado ajudando-me tanto com suas maturidades quanto com valiosas discussões acadêmicas.

Aos meus amigos da Colônia Sergipense do PEMM, Flávia, Iranildes, Isabel, Ledjane, Milena, Marília, Marcelo e Shirleny por terem acompanhado de perto meu processo de adaptação, estando sempre ao meu lado incentivando-me com uma palavra amiga.

À Lívia Ferreira, por todo seu empenho e amor que tornou um ambiente favorável à escrita desta dissertação, deixando-a menos dolorosa e mais atraente.

Aos meus familiares que me incentivaram, estiveram sempre ao meu lado, e deram-me as condições necessárias para esse objetivo ser atingido.

À Divisão de Metrologia de Materiais do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro, onde parte deste trabalho foi realizada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO

Nilson dos Santos Ferreira

Abril/2008

Orientadores: Renata Antoun Simão

Leandro José Raniero

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, filmes finos condutores e transparentes de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al) foram depositados pela técnica de pulverização catódica assistida por rádio-freqüência. Utilizou-se dois alvos diferentes para dopar os filmes por dois métodos distintos: (i) alvo de ZnO com placas de Al metálico na superfície e (ii) alvo de ZnO comercialmente dopado com 2% em massa de Al₂O₃. Para o método (i), todos os filmes apresentaram boa cristalinidade e orientação na direção (002). Quando a pressão de deposição aumentou, a energia da banda óptica proibida decresceu (3,17 - 3,36 eV), assim como a resistividade, cujo valor mínimo chegou a $5,24 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Apesar dos filmes apresentarem transparência em torno de 85%, o valor alto da resistividade mostrou que este método não apresentou uma forma eficaz para dopar os filmes condutores e transparentes de ZnO:Al. Para o método (ii), observou-se que a densidade de potência e a pressão de deposição tiveram influência na transparência óptica dos filmes de ZnO:Al, que variou em torno de 86% a 90%. Por outro lado, variando-se a pressão de deposição de 0,8 a 8,0 Pa, os tamanhos de grãos dos filmes aumentaram e a resistividade elétrica diminuiu, chegando ao menor valor de $3,83 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (8,0 Pa e $6,80 \text{ W/cm}^2$). Entretanto, notou-se um pequeno aumento na resistividade associado à redução nos tamanhos de grãos para filmes depositados a pressões maiores que 8,0 Pa.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM DOPED ZINC OXIDE FILMS

Nilson dos Santos Ferreira

April/2008

Advisors: Renata Antoun Simão

Leandro José Raniero

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Transparent conducting aluminum doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films were deposited by rf magnetron sputtering using two different targets. These targets were used to produce films doped by two different methods: (i) a ZnO ceramic target with three small aluminum plates on the surface and (ii) a commercial ceramic target ZnO mixed with 2 wt% Al₂O₃. All films doped using process (i) presented good crystallinity and a very strong preferred orientation of crystallites (texture) mostly in the (002) direction perpendicular to the substrate. When the deposition pressure was increased, the optical band gap decreased (3,36–3,17 eV) and the electrical resistivity reached its minimum value (5.24 x 10³ Ω.cm). In spite of the films have presented optic transmittance around 85%, the high electrical resistivity measured for films deposited with this method is not effective to obtain transparent conducting aluminum doped zinc oxide. By the other side, for the process (ii), it was observed that, the power density and deposition pressure influenced the optic transmittance of the films of ZnO:Al, that varied between 86% and 90% and, when the deposition pressure increased from 0.8 to 8.0 Pa, grain sizes of the films increased and the minimum electrical resistivity reached was 3.83 x 10⁻³ Ω.cm (8.0 Pa and 6.80 W/cm²). For pressures above 8.0 Pa, it was observed a small increase of the electrical resistivity and there was a light trend of grain size to decrease.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
1.1. FILMES FINOS CONDUTORES E TRANSPARENTES	2
1.2. MOTIVAÇÃO	3
1.3. OBJETIVOS DO ESTUDO	5
1.4. SUMÁRIO DOS CAPÍTULOS	6
CAPÍTULO 2	7
2.1. INTRODUÇÃO	8
2.2. INTRODUÇÃO AO ÓXIDO DE ZINCO	8
2.3. DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS CONDUTORES E TRANSPARENTES	11
2.4. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	11
2.5. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS	16
2.6. PROPRIEDADES ELÉTRICAS	16
2.7. MECANISMOS DE ESPALHAMENTO	19
2.8. PROPRIEDADES ÓPTICAS	23
2.9. CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS	26
2.10. FIGURA DE MÉRITO	28
CAPÍTULO 3	29
3.1. INTRODUÇÃO	30
3.2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO	30
3.3. PROCEDIMENTOS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE ZnO	31
3.3.1 Fluxo de Gases e Pressão de Deposição	31
3.3.2 Potência de RF	31
3.3.3 Distância do Alvo-Substrato	31
3.3.4 Dopagem dos Filmes de ZnO	32
3.3.5 Preparação e Limpeza dos Substratos	33
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZnO	33
3.4.1. Caracterizações Químicas	34
3.4.1.1 Espectroscopia de elétrons Auger (AES)	34
3.4.1.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	34
3.4.2. Caracterizações Estruturais e Morfológicas	35
3.4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	35

3.4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	36
3.4.2.3. Perfilometria	38
3.4.3. Caracterização Elétrica	38
3.4.3.1. Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)	38
3.4.3.2. Medidas de resistividade elétrica (ρ)	40
3.4.3.3. Calculo do coeficiente Hall, mobilidade e concentração de portadores	41
3.4.4. Caracterização Óptica	42
3.4.4.1. Espectroscopia óptica no UV-VIS-IV	42
CAPÍTULO 4	43
4.1. FILMES DE ZnO	44
4.2. FILMES DE ZnO DOPADO COM Al	46
4.2.1. Estudo dos Filmes Otimizados	49
4.2.1.1. Propriedades Químicas	49
4.2.1.2. Propriedades Estruturais	52
4.2.1.3. Propriedades Morfológicas	56
4.2.1.4. Propriedades Elétricas	59
4.2.1.5. Propriedades Ópticas	61
4.3. FILMES DE ZnO DOPADOS COM ALUMÍNIO	63
4.3.1. Controle da Espessura	63
4.3.2. Estudo da Resistividade	64
4.3.3. Otimização das Propriedades dos Filmes	65
4.3.3.1. Propriedades elétricas	65
4.3.3.2. Propriedades Morfológicas	68
4.3.3.3. Propriedades ópticas	70
4.3.3.4. Figura de Mérito	74
4.4. COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DOPADOS USANDO DOIS MÉTODOS DIFERENTES	75
CAPÍTULO 5	80
5.1. Filmes dopados utilizando o alvo de ZnO com placas de Al - método (i)	81
5.2. Filmes dopados utilizando alvo comercial - método (ii)	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. FILMES FINOS CONDUTORES E TRANSPARENTES

Materiais crescidos com espessura que chegam até aproximadamente $1\mu\text{m}$, sobre um substrato, através de um conjunto de técnicas de deposição, recebem o nome de filmes finos. Cada uma dessas técnicas apresentam vantagens e desvantagens levando-se em consideração o material a ser depositado (metal, semi-metal, óxidos etc) e o substrato de interesse (vidro, silício monocristalino, safira, etc).

Os filmes condutores e transparentes são amplamente utilizados na microeletrônica, seja como camada que absorve radiação em dispositivos, como contatos elétricos, etc. Entretanto, os contatos elétricos frontais utilizados em dispositivos como, por exemplo, células solares e monitores de cristal líquido, precisam ser simultaneamente condutores elétricos e transparentes à radiação visível. Nesta classe de filmes, destacam-se: os filmes metálicos (com espessura $<100\text{ \AA}$) e os filmes de óxidos semicondutores.

Uma combinação de condutividade e transparência em alto grau de sincronismo é observada em óxidos metálicos dopados com metais, assim como em óxidos multicomponentes (MINAMI, 2005). Deste modo, todos os óxidos que apresentam estas propriedades são denominados de óxidos condutores e transparentes – TCO (*Transparent Conducting Oxide*). Os TCOs têm como característica principal uma elevada banda proibida, que está situada entre o orbital parabólico $2p$ do oxigênio e a banda ns do metal, formando a banda de valência e condução, respectivamente. A coexistência de transparência ($\sim 90\%$) nestes semicondutores é possível desde que a banda óptica proibida seja elevada o suficiente para evitar a absorção da luz visível ($\sim 3\text{eV}$) (SHAN, YU, 2004).

Já a baixa resistividade elétrica ($\sim 10^{-3} - 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$) destes materiais é influenciada por mecanismos de espalhamento, que são fortemente relacionados à sua elevada concentração de portadores de cargas ($10^{20} - 10^{21}\text{ cm}^{-3}$). Todas as contribuições eletrônicas dos espalhamentos, juntas, limitam a mobilidade dos portadores para valores baixos ($5-50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) e determinam o limite de condutividade para estes semicondutores do tipo-n, resultando num sistema degenerado de elétrons.

Os TCOs têm sido investigados há mais de um século e tiveram sua primeira publicação cientificamente reconhecida em 1907, quando Badeker relatou que filmes finos de cádmio depositados por descarga de plasma, seriam capazes de tornarem-se transparentes quando oxidados e manterem-se ao mesmo tempo eletricamente condutores (BÄDEKER, 1907). Embora só mais tarde, em 1940, este material foi estudado detalhadamente e, apenas em 1951, as aplicações tecnológicas do CdO tornaram-se evidentes. Daí em diante, houve grandes avanços em investigações neste campo e cinco anos mais tarde, comportamento similar foi observado no óxido de índio dopando com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), comumente conhecido como ITO. Com estes resultados, houve grandes esforços em pesquisas centradas neste material, resultando-se em filmes com excelentes propriedades elétricas e ópticas de modo que as aplicações tecnológicas deste material tornaram-se possíveis em aproximadamente uma década mais tarde (GRANQVIST, HULTAKER, 2002). Estes filmes tiveram suas primeiras aplicações como recobrimentos refletores de radiação infravermelha em pára-brisas de aviões, durante a Segunda Guerra Mundial.

Atualmente, com o progresso das técnicas de deposição dos filmes, assim como o entendimento fundamental de suas estruturas físicas e químicas aliado ao desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia, tem-se observado na literatura inúmeros trabalhos reportando avanços significativos na produção de filmes finos dos diversos óxidos semicondutores. Tais estudos fizeram os filmes condutores e transparentes serem amplamente aplicados em diversos campos da indústria optoeletrônica atualmente.

1.2. MOTIVAÇÃO

Os filmes finos de óxidos condutores e transparentes são amplamente usados na indústria de dispositivos eletrônicos, nas aplicações em forma de eletrodo condutor e transparente, em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (JIANG, WONG *et al.*, 2003) e em células solares (BEYER, HUPKES *et al.*, 2007), bem como na forma de transistores transparentes em interconexões de circuitos eletrônicos (JU, FACCHETTI *et al.*, 2007). Para esta última aplicação, tem-se usado, atualmente, filmes finos de óxidos multicomponentes, tais como óxidos de zinco e estanho (WANG, YOON *et al.*,

2007), que é uma evolução dos transistores comuns de ZnO (KIM, DU AHN *et al.*, 2008).

Os circuitos eletrônicos transparentes apresentam-se como um campo de grande interesse, pois poderão ser utilizados para desenvolver sistemas totalmente inovadores. Dentre eles, destaca-se o papel eletrônico, que poderá ser aplicados como telas e monitores em óculos, pára-brisas de automóveis e vitrine para anúncios comerciais, onde o usuário poderá acessar correios eletrônicos, ler ofertas em centros de compras, etc (LIM, KWON *et al.*, 2008).

Atualmente, o ITO ainda é o material mais utilizado pela indústria, especialmente quando se deseja aplicações em grandes áreas. No entanto, o aumento progressivo do consumo mundial de dispositivos optoeletrônicos restringe o uso do ITO, pois se estima que o índio, principal elemento do ITO, tornar-se-á escasso em 20 anos.

A oferta anual do índio está em torno de 200 toneladas métricas por ano, sendo que mais da metade é usada na fabricação de eletrodos condutores e transparentes por indústrias asiáticas, como se pode observar na Figura 1.1. Isto faz o preço do índio ser instável e elevado no mercado mundial, em consequência, o ITO dificilmente será um material elegível pela indústria optoeletrônica nas próximas décadas.

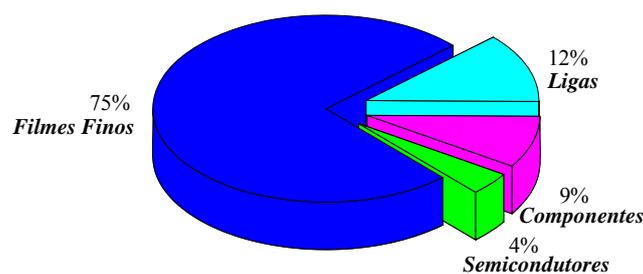


Figura 1.1 Consumo mundial do elemento químico índio nos últimos três anos. Figura baseada em dados de Pesquisa de Mercado da *AIM Specialty Materials, Cranston, Rhode Island, USA*.

Portanto, o desenvolvimento de TCOs alternativos e de baixo custo vem sendo amplamente estudado por diversos pesquisadores, que estão motivados a resolver esta

questão. O óxido de zinco dopado tem sido mencionado como o candidato a TCO, de aplicação comercial, mais promissor por possuir algumas vantagens quando comparado ao ITO (JIN, HAMBERG *et al.*, 1988). Isto porque este material não é tóxico e suas reservas minerais são abundantes. Além disso, o ZnO apresenta facilidade em incorporar impurezas aceitadoras em sua rede, tal fato deve-se por ele ser um semicondutor do tipo-n. Com intuito de diminuir a resistividade elétrica deste material, tem-se usado diferentes tipos de dopantes dos grupos III e IV, tais como: B, Ge, Ti, Al, Ga, In. Dentre estes, o mais comumente usado é o alumínio por ser um metal abundante na natureza. Da literatura, sabe-se que o íon trivalente do Al substitui o íon bivalente do Zn na rede do ZnO, recombina-se com os defeitos nativos existentes ou mesmo com outras impurezas já existentes no material (contaminações), aumentando o número de portadores de carga. Consequentemente, estas vantagens fazem do ZnO dopado com Al o material de estudo escolhido neste estudo.

1.3. OBJETIVOS DO ESTUDO

Pretende-se neste trabalho, estudar sistematicamente a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos de ZnO dopado com alumínio (ZnO:Al) para serem utilizados em dispositivos transparentes da optoeletrônica, tais como OLEDs e células solares.

Este trabalho aprofundará o conhecimento em três partes distintas: (i) crescimento dos filmes finos; (ii) dopagem dos filmes finos; (iii) caracterização e análises rigorosas dos resultados obtidos. A técnica de pulverização catódica assistida por plasma de rádio-freqüência será utilizada para depositar os filmes de ZnO (dopados e sem dopantes), que crescerão em substratos de vidro e silício monocristalino a temperatura ambiente. Neste trabalho, também será abordada uma nova forma de dopagem do óxido de zinco com alumínio, que será realizada através de placas de Al dispostas simetricamente sobre o alvo cerâmico de ZnO. Esta forma de dopagem foi escolhida porque possibilita a variação da quantidade de dopante nos filmes, dependendo da área do alvo recoberta, sem a necessidade de utilizar diversos alvos com diferentes níveis de dopagens.

1.4. SUMÁRIO DOS CAPÍTULOS

Este trabalho de pesquisa descreve nos seus capítulos seguintes a deposição de filmes finos em substratos de vidro e silício monocristalino pela técnica de pulverização catódica assistida por plasma de rádio-freqüência, tendo como materiais a serem investigados o ZnO e o ZnO:Al, ambos do tipo-n.

No Capítulo 2, é feita uma breve revisão dos aspectos fundamentais dos óxidos condutores e transparentes, com particular ênfase às propriedades elétricas e ópticas do ZnO, bem como a descrição sucinta da técnica de pulverização catódica e a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes de ZnO:Al, baseando-se em diversos trabalhos publicados na literatura.

No Capítulo 3, os detalhes experimentais e os vários passos seguidos durante a deposição dos filmes são descritos em detalhes. Descrever-se-á, também nesse capítulo, as técnicas de caracterização usadas. As técnicas utilizadas neste estudo foram: (i) Espectroscopia de elétrons Auger (AES); (ii) Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS); (iii) Espectroscopia óptica no UV-VIS-IV; (iv) Difração de raios-X (DRX); (v) Microscopia de força atômica (AFM); (vi) Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM); (vii) Medidas de resistividade pelo método de Van der Paw e efeito Hall; (viii) Perfilometria.

Além destas técnicas principais de caracterização, foram utilizadas, de modo auxiliar, as técnicas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).

No Capítulo 4, os resultados experimentais obtidos na pesquisa estão apresentados e discutidos detalhadamente. Finalmente, as considerações finais estão apresentadas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. INTRODUÇÃO

A maioria dos artigos publicados sobre TCOs está focada no estudo detalhado das propriedades elétricas e ópticas desses materiais, bem como nas suas aplicações em dispositivos, tais como células solares e sensores de gás. No entanto, o entendimento minucioso dos aspectos fundamentais dos TCOs faz-se necessário para a análise dos dados obtidos experimentalmente no decorrer deste trabalho.

Esta seção está dividida em duas partes cujo intuito é fornecer um conhecimento teórico sólido a respeito dos semicondutores de elevada banda proibida ($\sim 3,2 - 3,4$ eV). A primeira parte apresenta uma revisão sucinta do material e da técnica utilizada para deposição. A segunda está reservada para discutir as propriedades elétricas, ópticas, estruturais e morfológicas, assim como a correlação destas propriedades com o material e o método de deposição, citados anteriormente. Durante toda a seção, as considerações ilustrativas serão feitas usando o ZnO como exemplo e algumas vezes o ITO, por se tratar de um TCO bastante estudado.

2.2. INTRODUÇÃO AO ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO), também conhecido com Zincita é um material básico e de grande importância para muitas aplicações nos diversos campos da ciência. Possui uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita (ZnS) com parâmetros de rede $a = 0,3296$ nm e $c = 0,52065$ nm, conforme ilustrado na Figura 2.1. Esta estrutura pode ser descrita por um grande número de planos compostos por íons O^{2-} e Zn^{2+} coordenados tetraedricamente e orientados em uma só direção de maneira alternada (WANG, 2004). A coordenação tetraédrica garante que a estrutura do ZnO apresente uma configuração central e assimétrica que, por sua vez, faz do ZnO o único dentre todos óxidos funcionais que exhibe propriedades duais de piroeletricidade e piezoeletricidade (VANDEPOL, 1990).

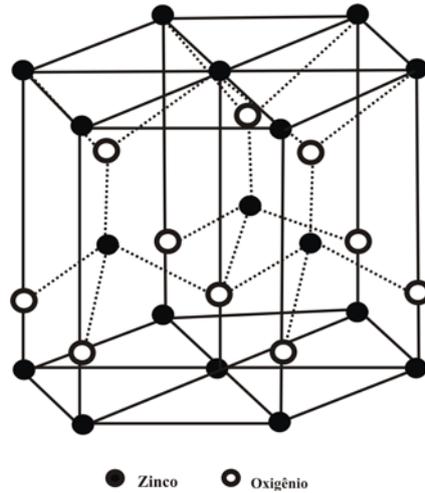


Figura 2.1. Esquema da célula unitária do ZnO.

Por possuir uma estrutura relativamente aberta, o óxido de zinco apresenta facilidade em incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, o que acaba ocasionando defeitos. Estes também podem ser formados por processo de migração de átomos do próprio composto para os interstícios do reticulado cristalino, sendo desta maneira, denominados de defeitos intrínsecos. Estes defeitos intrínsecos presentes na estrutura cristalina do óxido de zinco caracterizam-no como um semiconductor do tipo-n com excesso de metal com energia da banda proibida entre 3,1 e 3,5 eV (OZGUR, ALIVOV *et al.*, 2005).

Entretanto, a não estequiometria deste material pode ser gerada tanto pela presença de impurezas na rede cristalina quanto por defeitos intrínsecos originados pela perda de oxigênio com a formação de vacâncias de oxigênio (V_O). Ou pela migração de zinco (Zn_i) para o interstício do retículo cristalino, deixando em seu lugar uma vacância de zinco, conforme Figura 2.2. No entanto, não se tem, ainda, uma discussão consensual na literatura sobre qual destes defeitos é predominante, visto que alguns autores consideram a vacância de oxigênio e outros o zinco intersticial (LOOK, 2001).

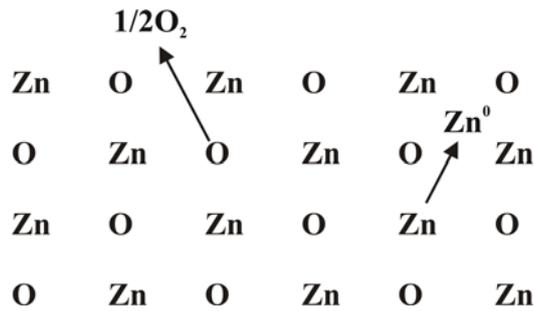


Figura 2.2. Esquema da formação de defeitos intersticiais e vacâncias de oxigênio no óxido de zinco.

A dopagem do ZnO pode ser feita com elementos do grupo IIIA, tais como B, Ga, In, F e do grupo VA como, por exemplo, Sb e Bi. Entretanto, íons de Al^{3+} (0,54Å) e Ga^{3+} (0,76 Å) são considerados os melhores dopantes por possuírem raios iônico próximos do raio do íon Zn^{2+} (0,74 Å).

O processo de dopagem substitutiva do ZnO com átomos de alumínio está esquematizado na Figura 2.3. O Al substitui o Zn na rede hexagonal ou segrega para uma região não cristalina no contorno de grão e forma ligações Al-O. Acredita-se que a maior quantidade destes átomos é capaz de ionizar-se até Al^{3+} e substituir o Zn^{2+} , dessa forma, grande parte dos átomos de alumínio participa da rede como íon substitutivo, contribuindo para a formação de um elétron livre para cada átomo de Al. A ocupação intersticial destes átomos é muito pequena e leva à formação de defeitos eletricamente neutros (YU, MA *et al.*, 2005).

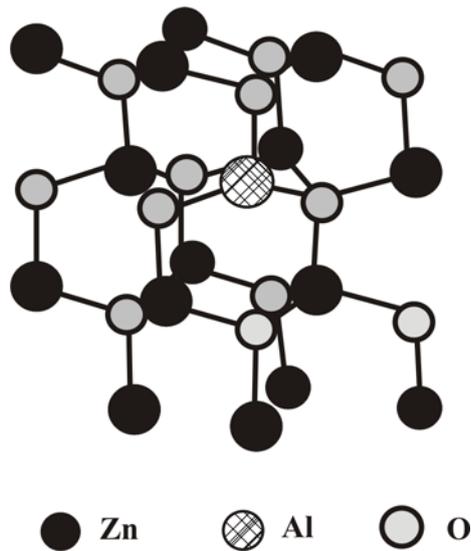


Figura 2.3. Esquema da estrutura cristalina do ZnO dopado com alumínio.

2.3. DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS CONDUTORES E TRANSPARENTES

Um dos passos mais importantes na formação de filmes finos de ZnO é a escolha da técnica de deposição, pois esta é de vital importância nas propriedades dos filmes, principalmente se for possível otimizar parâmetros fundamentais, tais como transparência, condutividade, tamanho de grão e composição do filme por meio da técnica escolhida. Há uma grande variedade de técnicas de deposição para crescer filmes finos de TCO, dentre elas, são três as mais comumente usadas:

- (i) Deposição química a partir da fase de vapor, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), onde os filmes são formados pela reação química de espécies na superfície do substrato aquecido. Este processo geralmente envolve altas temperaturas (~ 400 °C)
- (ii) Deposição física a partir da fase de vapor, conhecido como PVD (*Physical Vapor Deposition*), onde as espécies que irão formar o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (pulverização catódica). Em seguida, estas espécies deslocam-se até o substrato onde se condensam na forma de um filme, conseqüentemente, o ambiente de processo deve ser mantido à baixa pressão.

(iii) Deposição a partir de líquidos, conhecidos como Sol-Gel, onde neste processo as espécies, em forma líquida, são gotejadas e centrifugadas sobre o substrato para formar o filme. Entretanto, as propriedades elétricas e ópticas destes filmes são adquirida após um tratamento térmico (~ 400 °C), onde a fase orgânica é queimada.

Comparando estes métodos de deposição, a pulverização catódica satisfaz os parâmetros mais importantes exigidos para obter excelentes filmes condutores e transparentes (FU, ZHUANG *et al.*, 2004). Esta eficácia está baseada nas seguintes vantagens: temperatura do substrato relativamente baixa; boa adesão de filmes ao substrato; alta taxa de deposição; bom controle e estabilidade do processo em longo prazo; método de deposição relativamente de baixo custo; cobertura homogênea de grandes áreas (ELLMER, 2000). Isto faz da pulverização catódica uma técnica promissora que permite a deposição de filmes a baixas temperaturas com boas propriedades óticas e elétricas.

2.4. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

O fenômeno de pulverização catódica (*sputtering*) foi observado no final do século XIX por vários pesquisadores e foi inicialmente aplicado como processo de deposição de filmes em 1877. Os equipamentos de deposição consistiam de uma montagem de duas placas paralelas (como as de um capacitor) em uma câmara de alto vácuo contendo um gás nobre, geralmente argônio. Estes equipamentos passaram por diversas modificações e sucessivas implementações em suas estruturas, principalmente nas últimas três décadas do século passado. Dentre estas implementações, sem dúvidas, as mais significativas foram a aplicação de campos magnéticos e a de fontes de rádio-freqüência, tendo a finalidade de aumentar a ionização.

O fenômeno físico *sputtering* ocorre quando se aplica uma descarg elétrica a um gás inerte confinado em uma câmara a baixa pressão, gerando íons energéticos que bombardearão mecanicamente a superfície de um sólido, causando “desprendimentos” de átomos ou moléculas dessa superfície. Os átomos liberados do alvo deslocam-se no estado gasoso até a superfície de trabalho denominada substrato, onde se condensarão dando assim origem a um filme.

Este processo de erosão da superfície (alvo) ocorre como resultado da transferência de momento dos íons incidentes para os átomos/moléculas do material, de modo os átomos/moléculas adquirem energia suficiente para escapar do alvo. A eficiência deste processo é caracterizada quantitativamente por um parâmetro denominado rendimento ou *yield* (átomos liberados/íons incidentes). O máximo de energia transferida entre duas partículas que colidem é determinada pela diferença de suas massas como é mostrado na Equação 1 (OHRING, 1991):

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \theta \quad (1)$$

Os termos E_1 e E_2 referem-se à energia das partículas separadas em uma colisão binária, m_1 e m_2 são as massas das partículas e θ refere-se ao ângulo de colisão. A Equação 1 representa a máxima energia que pode ser transferida de um átomo gasoso ionizado que atinge o alvo para os átomos da superfície do alvo. A energia mínima necessária para liberar um átomo do alvo é relacionada com a energia de ligação (E_b) desse átomo. Já a Equação 2, expressa uma relação entre o rendimento (S), a energia transferida que foi expressa na Equação 1, a energia de ligação do átomo na superfície (E_b), a energia cinética dos íons (E_1) e o termo que descreve a eficiência de transferência de momento entre os íons e os átomos de superfície (α) (OHRING, 1991).

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E_1}{E_b} \quad (2)$$

A Equação 2 é válida somente para íons com energia $E \leq 1KeV$. O rendimento (S) é também influenciado pelo ângulo de incidência dos íons, pois as colisões em cascata, que são as principais responsáveis pelos desprendimentos dos átomos do alvo, são fortemente influenciadas por este fator.

Um dos benefícios desta técnica na produção de filmes finos é a alta energia cinética do material depositado ($\sim 5eV$) quando comparado às fontes térmicas de deposição que têm energia em torno de 100 meV (OHRING, 1991). Este alto valor de energia aumenta a mobilidade dos átomos adsorvidos à superfície do substrato, permitindo-lhes um melhor rearranjo, melhorando as propriedades do filme. Por outro

lado, esta eficiência pode ser limitada por uma série de fatores que influenciam diretamente a taxa de deposição desta técnica. Tais fatores são:

(i) A pressão de deposição, que influencia a densidade do plasma e também o espalhamento dos átomos desprendidos do alvo. Pela teoria cinética dos gases, um átomo estará mais susceptível a sofrer espalhamentos inelásticos a altas pressões. Isto será uma desvantagem se o material depositado perder energia colidindo com a fase gasosa durante do deslocamento até o substrato.

(ii) A distância do alvo ao substrato, que pode afetar também o grau de espalhamento das espécies desprendidas do alvo neste trajeto. Se a distância que os átomos viajam através do gás ambiente aumenta, mais espalhamento ocorre. Adicionalmente, acréscimos na distância do alvo ao substrato aumentarão a distribuição angular do fluxo e, conseqüentemente, diminuirá a taxa de deposição.

(iii) A temperatura do substrato, que é outro parâmetro de grande importância, influencia na mobilidade dos átomos adsorvidos ao substrato, o processo de dessorção e a direção das forças termodinâmicas que, por sua vez, afetarão a estabilidade da fase e o fenômeno de crescimento e nucleação.

De modo conclusivo, podemos aludir que a taxa de deposição e a morfologia do filme são funções diretas do rendimento (S), do fluxo dos íons que atingem o substrato, do fluxo das espécies gasosas que serão depositadas no substrato e da razão entre átomos desprendidos e todos os íons incidentes.

São várias, as modalidades dos equipamentos experimentais para pulverização catódica. Que dependem da excitação elétrica empregada, dos gases inertes ou reativos e das geometrias das fontes em uso. Existem duas geometrias mais usuais para fontes planares nos dispositivos de descarga luminescente: (i) o tipo diodo e (ii) o tipo magnéton, podendo utilizar-se corrente contínua (CC) ou rádio-freqüência (RF). O nome diodo vem das características do plasma formado que é similar a um diodo. Já o termo magnéton foi empregado originalmente para designar válvulas geradoras de microondas, cujo funcionamento baseia-se no aprisionamento de elétron por campos magnéticos e elétricos ortogonais. De modo que os dispositivos de pulverização catódica baseiam-se no mesmo princípio.

Os sistemas de pulverização catódica do tipo magnéton envolvem a aplicação de um campo magnético nos magnétons que servem de suporte ao alvo, ocasionando um confinamento magnético do plasma. Quando um campo magnético é aplicado a uma descarga, a força que age sobre o elétron é dada pela soma da força elétrica e magnética e, o efeito da componente magnética induz os elétrons a descreverem órbitas helicoidais, devido às linhas de campos criadas. Esta trajetória espiralada aumenta o livre caminho médio do elétron originando, por sua vez, um aumento significativo na probabilidade de ocorrência de colisões entre os elétrons e os átomos do gás de trabalho, com posterior ionização. Nestas colisões, os elétrons perdem velocidade e antes de atingir o alvo são novamente acelerados por ação de um campo elétrico que possibilita o percurso helicoidal descrito anteriormente (OHRING, 1991). A Figura 2.4 ilustra um esquema do sistema de pulverização catódica do tipo magnéton.

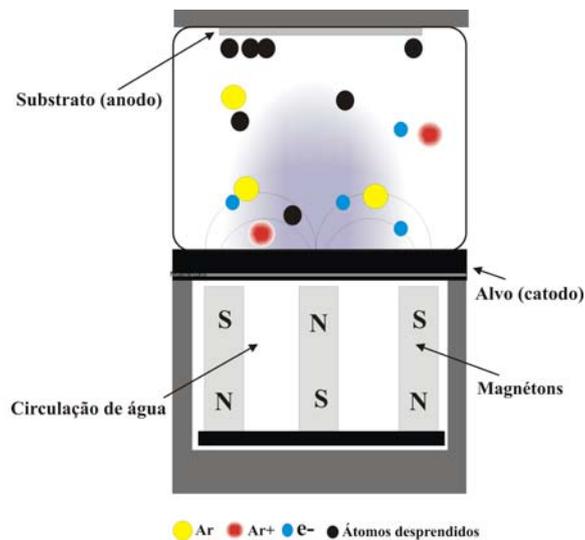


Figura 2.4. Dispositivo para pulverização catódica.

Outra classe importante de aparato experimental para pulverização catódica consiste em utilizar no lugar da fonte de tensão um gerador de rádio-freqüência cuja freqüência varia tipicamente entre 5,0 e 30,0 MHz, sendo o de 13,56 MHz o valor utilizado pela indústria. Este gerador é acoplado ao eletrodo-alvo que pode ser também baseado em diodos ou magnétons. Neste caso, tem-se o eletrodo-alvo isolado eletricamente do resto do sistema. O uso de fontes de RF surgiu com a necessidade de utilizar-se alvos não condutores, pois ao aplicar-se um potencial negativo em um alvo metálico, este deve polarizar-se negativamente para acelerar o íon Ar⁺ e provocar o choque. No entanto, quando se tem um alvo isolante este processo não ocorre, pois a

carga positiva do íon de argônio acumular-se-á na superfície. Em seguida, o potencial de superfície aumentará com subsequente extinção de carga impedindo o choque e, conseqüentemente, o desprendimento de átomos.

A polarização alternada imposta ao alvo consiste numa solução para tal problema, por permitir durante o ciclo negativo que o catodo atraia os íons que o polarizam positivamente. E durante o ciclo positivo, os elétrons são atraídos para o alvo descarregando-o. Como a mobilidade dos elétrons é superior a dos íons, mais elétrons que íons serão atraídos em direção ao alvo durante suas respectivas meia-ondas, resultando num potencial negativo no alvo. A razão principal pela qual, os íons são atraídos para o alvo deve-se mais ao potencial negativo induzido do que ao potencial de rádio-freqüência propriamente dito.

2.5. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

Os TCOs depositados por pulverização catódica, na sua grande maioria, têm uma estrutura policristalina. A correlação entre a estrutura de grão e a morfologia da superfície é descrita na literatura pelo modelo de estruturas por zona. Para camadas depositadas por pulverização catódica, o modelo é baseado na descrição de Thornton (THORNTON, 1974). Este modelo explica o crescimento da estrutura de grão em quatro zonas diferentes que dependem da pressão de deposição e da razão entre a temperatura do substrato e o ponto de fusão do material. A evolução das camadas é dependente de vários processos físicos, tais como condensação, difusão e bombardeamento na superfície. Todos os processos são energeticamente governados pela energia de ativação para difusão na superfície, a energia de sublimação do material e a energia cinética das espécies que bombardeiam o substrato. Distingue-se, separadamente, zonas distintas de crescimento em que diferentes processos são dominantes. Para melhor entendimento desse processo, todas as zonas serão explicadas e ilustradas, detalhadamente, na Figura 2.5.

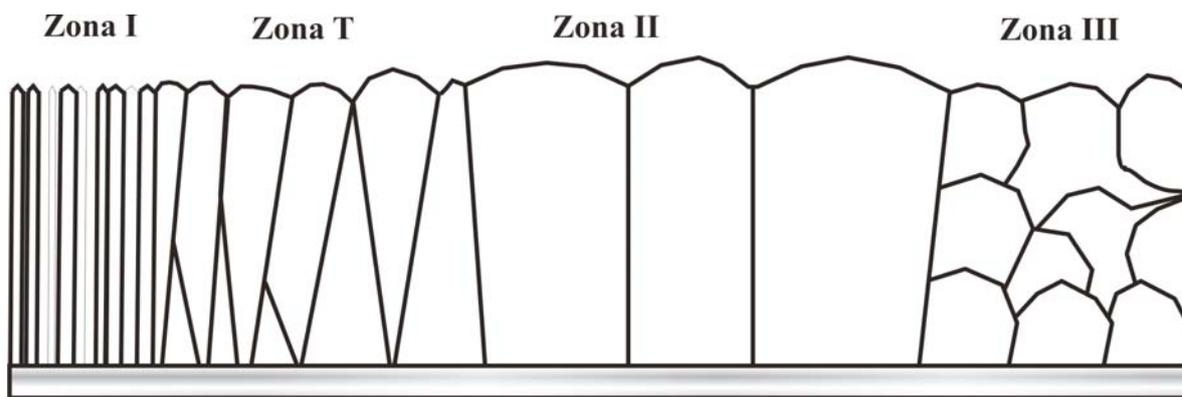


Figura 2.5. Modelo de estrutura de zonas.

(i) A Zona I corresponde a um intervalo de temperaturas muito baixas, $0 < T_s / T_m < 0,2$, onde T_s e T_m são a temperatura do substrato e o ponto de fusão do material que se deseja depositar, respectivamente. Neste intervalo, a difusão de átomos na superfície é negligenciada e estruturas colunares são desenvolvidas. A evolução da estrutura com a espessura do filme é homogênea.

(ii) Num intervalo de maior temperatura, é desenvolvida uma região de transição denominada zona T, $0,2 < T_s / T_m < 0,4$. A difusão na superfície é aumentada e os grãos apresentam um estágio inicial de aglomeração formando pequenas ilhas. A evolução do crescimento dos filmes é heterogênea e os grãos têm forma de V. A orientação preferencial é reforçada com o aumento da temperatura.

(iii) A Zona II é caracterizada pela alta temperatura do substrato $T_s / T_m > 0,4$ onde o efeito de migração dos contornos de grãos começa a ser dominante. O crescimento na zona II pode acontecer de duas maneiras distintas: crescimento normal e anormal do grão (LONGWORTH, THOMPSON, 1991). A situação energeticamente mais favorável é quando os grãos maiores crescem à custa dos menores e seguem uma orientação preferencial. Neste caso, o filme será composto por uma estrutura colunar de cristais de mesma orientação.

(iv) A Zona III consiste de grãos esféricos, devido ao bloqueio contínuo do crescimento dos cristais e o desenvolvimento sucessivo de sítios de nucleação. Esta zona geralmente pertence à região de altas temperaturas. Dependendo da concentração de impurezas no

substrato, o tipo de crescimento da zona III pode ser mudado para a zona T ou zona II. A altas concentrações, todos os grãos são completamente bloqueados e o filme será composto de grãos globulares orientados aleatoriamente.

Filmes finos de ZnO dopado com alumínio depositados pela técnica de pulverização catódica possuem uma elevada textura cristalográfica do tipo wurtzita. Os grãos apresentam orientação preferencial ao longo do eixo-c na direção (002). Esta orientação pode ser entendida pelo modelo da “sobrevivência do mais rápido” proposto por Drift (YU, MA *et al.*, 2005). Segundo este modelo, núcleos com várias orientações poderão formar-se em um estágio inicial de deposição, e cada núcleo compete entre si para crescer, mas somente núcleos que possuam a maior taxa de crescimento podem sobreviver, isto é, somente núcleos com eixo-c paralelo à normal da superfície do substrato crescerão. SONG *et al.* (2002) estudaram a estrutura das superfícies de filmes de ZnO dopado com alumínio baseados no modelo de estrutura de zonas proposto por Thornton. Eles reportaram que seus filmes quando depositados a baixas pressões (0,2 - 1,0 Pa) apresentaram estrutura fibrosa com grãos altamente empacotados e superfícies onduladas correspondentes à zona T. Com o aumento da pressão de Ar (1,0 - 3,2 Pa), houve um aumento da rugosidade da superfície e, conseqüentemente, transferência da zona T para zona I consistindo de cristalitos separados por vazios.

2.6. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

De acordo com a lei de Ohm, a condutividade elétrica (σ) é uma constante de proporcionalidade que mensura a facilidade a capacidade de um material conduzir corrente elétrica quando se aplica uma diferença de potencial. Este fenômeno é predito de maneira plausível pela teoria clássica da condução de elétrons livres em metais, desenvolvida por Drude em 1900 (DRUDE, 1900). A condutividade elétrica, neste contexto, é representada pelo produto do número de portadores de carga n de certo material, da mobilidade destes portadores (μ), vezes a carga elementar do elétron (e). A resistividade elétrica (ρ) é uma recíproca da condutividade e, está expressa na Equação 3:

$$\sigma = ne\mu = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

A banda de valência dos TCOs é formada principalmente por bandas $2p$ e a banda de condução é composta de uma simples banda metálica s . Por dopagem substitucional, bem como por doadores catiônicos ou vacâncias aniônicas, pode-se alterar a estrutura da banda eletrônica destes materiais. De modo que o aumento da densidade de doadores induz os doadores a migrem juntos com a banda de condução até certa densidade crítica n_c que pode ser estimada pelo critério de Mott, representado pela Equação 4 (ROTH, WEBB *et al.*, 1982):

$$n_c^{1/3} a_0^* \approx 0,25 \quad (4)$$

Sendo a_0^* o raio de Bohr que é dado por (PERGAMENT, 2003):

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_d}{\pi e^2 m_0^*} \quad (5)$$

Onde ϵ_d é a constante dielétrica estática da rede hospedeira e vale aproximadamente 8,49 para o ZnO. A massa efetiva do elétron na banda de condução é $m_0^* = 0,27m_e$ para o ZnO (PERGAMENT, 2003). Usando esses números, determina-se $a_0^* = 1,16\text{nm}$ e a densidade crítica $n_c = 9,38 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. No entanto, tem-se reportado na literatura densidades de portadores de carga da ordem de 10^{21}cm^{-3} para o ZnO dopado. Acima do limite crítico de densidade espera-se o comportamento de elétrons livres, ou seja, os estados doadores migram com a banda de condução e o semiconductor é dito degenerado, de modo que a energia de Fermi determina o estado de mais alta ocupação da banda de condução (LU, FUJITA *et al.*, 2007).

2.7. MECANISMOS DE ESPALHAMENTO

Como já descrito anteriormente, o mecanismo de condução nos TCOs é influenciado pelas forças de repulsão e atração que causam uma resistência ao movimento dos portadores de cargas nestes materiais sob ação de um campo externo,

dando origem ao termo “espalhamento”. Esta resistência é refletida na mobilidade que pode ser expressa pela Equação 6:

$$\mu = \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*} = \frac{e\lambda_{lcm}}{V_F m^*} \quad (6)$$

O tempo de relaxação τ depende da velocidade de deslocamento V_F e do livre caminho médio λ_{lcm} dos portadores de cargas. Estes parâmetros são afetados pelo espalhamento dos elétrons em regiões como (CHEN *et al*, 2000): (i) contornos de grãos; (ii) na proximidade de impurezas ionizadas; (iii) na proximidade de impurezas neutras. A mobilidade total pode ser expressa pela Equação 7:

$$\frac{1}{\mu_t} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (7)$$

Em filmes de TCOs policristalinos o mecanismo de espalhamento dominante é de impurezas ionizadas. De modo geral, todos os outros mecanismos de espalhamento têm pequeno efeito e podem ser negligenciados (HAMBERG, GRANQVIST, 1986).

(i) Espalhamento por contorno de grão

Os contornos de grãos têm uma estrutura atômica com alto grau de desordem e ligações incompletas formando uma região com um grande número de defeitos. O mecanismo de condução elétrica dos TCOs é fortemente influenciado por estas regiões que funcionam como uma barreira de potencial ao movimento dos elétrons, fato que causa decréscimo na mobilidade dos portadores livres.

SETO (1975) demonstrou que uma barreira com espessura d é consideravelmente menor que o tamanho do grão L . Além disso, os contornos de grão possuem cargas presas Q_t por centímetro cúbico que apresentam energia acima do nível de Fermi. Os contornos de grãos podem ser descritos com barreiras que possuem energia E_b descrita pela Equação 8:

$$E_b = \frac{q^2 Q_t^2}{8\epsilon_0 \epsilon_r N_d}, \text{ com } N_d = n + \frac{Q_t}{d} \quad (8)$$

Onde N_d e ϵ_r são o número total de doadores ionizados e a frequência relativa de baixa permissividade. Este modelo foi aplicado para filmes policristalinos de ZnO (ELLMER, 2001) e tem mostrado que a altura da barreira para ZnO é de aproximadamente 0,01 eV (WEISSENRIEDER, MULLER, 1997).

O espalhamento por contornos de grão tem efeito na mobilidade total dos portadores de cargas, somente se, o tamanho de grão for aproximadamente da mesma ordem do livre caminho médio dos portadores de carga ($L \sim \lambda_{lcm}$). O livre caminho médio pode ser calculado para mobilidades e densidades de portadores conhecidas usando o modelo de gás altamente degenerado (KITTEL, 1986). Neste caso, a velocidade do elétron V_F é dada pela Equação 9:

$$V_F = (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \right) n^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Por substituição de V_F na Equação 10, tem-se a seguinte expressão para o livre caminho médio:

$$\lambda_{lcm} = (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\hbar^2 k_F}{e} \right) n^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

(ii) Espalhamento por impurezas ionizadas

O espalhamento por impurezas ionizadas envolve interação de Coulomb entre átomos ionizados (doadores) e elétrons livres oriundos de uma fonte de espalhamento, que é intrínseca, para o material dopado. As impurezas ionizadas formam um “conjunto uniforme” de cargas imóveis e, por conseqüência, causam espalhamento das cargas móveis (elétrons ou buracos). Este espalhamento é modelado como um potencial coulombiano e pode ser analisado usando a mecânica quântica. Quanto maior a concentração de impurezas ionizadas, maiores serão as interações e, conseqüentemente, a mobilidade diminui. Esta relação é baseada na distribuição de Maxwell-Boltzmann e, para semicondutores dopados e altamente degenerados, deve-se usar também a distribuição de Fermi-Dirac. Esta correlação descreve o modelo da banda de condução não-parabólica. De acordo com esse modelo, a massa efetiva do elétron para filmes de elevada banda proibida altamente degenerados pode ser expressa pela Equação 11(SINGH, MEHRA *et al.*, 2004):

$$m^* = m_0^* \left\{ 1 + 2C \frac{\hbar^2}{m_0^*} (3\pi n_e)^{\frac{2}{3}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Onde m_0^* é a massa efetiva abaixo da banda de condução e C é uma constante usada para fitar dados experimentais.

A mobilidade próximo ao nível de Fermi (E_F), é dependente da concentração dos portadores de carga e da massa efetiva do elétron e pode ser elucidada pela Equação 12 (PEI, SUN *et al.*, 2001):

$$\mu_H = \mu(E_F) = \left(\frac{2}{m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon_s^{\frac{1}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}}{\pi Z^2 e^3 N_i} \frac{1}{\ln \left(1 + \frac{\varepsilon_s E_F}{N_i^{\frac{1}{3}} Z e^2} \right)^2} \quad (12)$$

Onde ε_s é a constante dos dielétricos à baixa frequência e N_i a concentração de íons carregados. Neste caso, assume-se que todas as impurezas são ionizadas, isto é, $n_e = N_i$, que é uma suposição justificada à temperatura ambiente (ELLMER, 2001). SINGH *et al.* (2004) estudaram o efeito de espalhamento por impurezas ionizadas para filmes de ZnO com diferentes quantidades de Al. Seus resultados experimentais mostraram que somente pode acontecer espalhamentos por transportadores de carga livres presentes na rede do ZnO quando um átomo de Zn for substituído por um átomo de Al. E isto aconteceu apenas para filmes dopados com concentração de Al entre 1 e 3 mols%.

(iii) Espalhamento por impurezas neutras

Este espalhamento resulta quando portadores de cargas são espalhados em pontos defeituosos não ionizados. Os óxidos semicondutores tendem a apresentar pureza excepcional sendo necessário introduzir-se muitos átomos em sua rede para dopá-los. No entanto, a solubilidade sólida destes dopantes não é uma constante uma vez que pode ser bastante alta para uns e baixa para outros. Quando se tem concentrações de dopantes excedendo o limiar de um material, grande parte do dopante permanece inativa e pode formar uma variedade de complexos neutros. Conseqüentemente, deve-se considerar espalhamentos por impurezas neutras. A

contribuição desse espalhamento na mobilidade dos transportadores de carga pode ser dada pela Equação 13 (ERGINSOY, 1950):

$$\mu_N = \frac{m^* e^3}{20 \epsilon_o \epsilon_r n_N \eta^3} \quad (13)$$

Onde n_N é a concentração de impurezas neutras. Este valor é geralmente estimado da diferença entre a concentração de portadores e as densidades dos portadores. No entanto, impurezas ionizadas e espalhamentos nos contornos de grãos mostram também uma correlação direta com a concentração de portadores de carga n . O limite da solubilidade sólida do Al em ZnO é 2 mols%, isto é, $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ (YOON, LEE *et al.*, 2002). Este valor é relativamente alto, quando comparado ao valor da solubilidade sólida do Ga no ZnO (0,5 mols%), mas bastante pequeno quando relacionada à quantidade de Sn no ITO (6 mols%) (NADAUD, LEQUEUX *et al.*, 1998). SHUKLA *et al.* (2006) reportaram para filmes de ZnO dopados com concentração Al maior que 2 mol% que a resistividade começa a aumentar drasticamente devido ao excesso de alumínio. Eles atribuíram esse aumento à introdução de defeitos, como a formação de óxido de alumínio não estequiométrico que exerce função de capturador de elétrons, além de espalhamentos de fônons e impurezas ionizadas resultantes de desordens na rede cristalográfica.

2.8. PROPRIEDADES ÓPTICAS

As propriedades ópticas de filmes de ZnO dependem da interação da luz com os elétrons e também da estrutura física dos filmes. Deste modo, pretende-se minimizar estas interações para que a transmissão da luz seja maximizada. O processo de interação envolvendo elétrons inclui: (i) a largura da banda de absorção e (ii) efeitos na ressonância do plasma (absorção e reflexão) (COUTTS, YOUNG *et al.*, 2000). Já os processos baseados na estrutura física dos filmes incluem: (iii) interferência óptica e espalhamento da luz (SATO, MINAMI *et al.*, 1994). Cada um desses efeitos e suas influências nas propriedades de filmes de ZnO serão discutidos a seguir.

(i) Um fóton pode ser absorvido para promover um elétron da banda de valência para banda de condução de um semiconductor. Esta absorção só ocorre se o fóton tiver

energia maior que a energia da banda óptica proibida do material $\lambda_f < \lambda_g$. SINGH *et al.* (2004) observaram que há um deslocamento no limiar da absorção em direção a menores comprimentos de onda para filmes de ZnO dopados com alumínio. Este comportamento é comumente observado para filmes condutores que têm concentração de portadores de carga maior que a densidade crítica de Moss, isto é, $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e pode ser explicado pelo, bem conhecido, efeito de Burstein-Moss (BURSTEIN, 1954) que terá enfoque no tópico 2.9 desta seção.

(ii) Um segundo efeito considerado é a reflexão eletrônica da luz. Esse fenômeno é observado para elevados valores de comprimento de onda, no infravermelho próximo e infravermelho onde não se tem luz transmitida devido à ressonância do plasma. O termo plasma refere-se à mobilidade dos portadores de carga, no caso do ZnO, os elétrons na banda de condução. Os transportadores podem ser acelerados pela componente do campo elétrico da radiação eletromagnética e seu movimento pode ser modelado como osciladores de Lorentz (KITTEL, 1986). Este comportamento pode ter melhor elucidção pela teoria clássica do elétron livre em metais (DRUDE, 1900). Os resultados para os TCOs são similares aos dos metais, e mostram que os portadores de cargas podem entrar em ressonância com radiação eletromagnética em uma frequência conhecida como frequência de ressonância do plasma ω_p . Esta frequência corresponde ao comprimento de onda do plasma λ_p e tem valor entre 1-4 μm para os TCOs. A interação dos elétrons livres com o campo eletromagnético influencia a permissividade relativa ε do material, que pode ser expressa como o número complexo (DRESSEL, 2002):

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \quad (14)$$

Onde parte real n é o índice de refração e a imaginária, k , é o coeficiente de extinção. Estes parâmetros determinam a refletância e absorbância de um material. Exatamente na frequência natural do plasma, as propriedades dos materiais mudam drasticamente. Na região do infravermelho, abaixo do valor crítico $\omega < \omega_p$ (ou $\lambda_f > \lambda_p$), onde ω representa a frequência angular da luz incidente, a parte imaginária da Equação (14) é maior e a intensidade da onda cai exponencialmente. A parte real é negativa e o material tem refletância quase unitária. Para $\omega > \omega_p$ (ou $\lambda_f < \lambda_p$) a parte imaginária tende a zero, e a absorção passa a ser pequena (FOX, 2001). Os TCOs comportam-se como

um dielétrico e apresenta transparência na região para $\omega > \omega_p$. Entre essas duas regiões há uma janela de transmissão, onde a luz é transmitida ($k^2 \ll n^2$) e pode ser expressa como (FOX, 2001):

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha t) \quad (15)$$

Onde R é o zero grau de incidência refletida, t é a espessura do filmes, α o coeficiente de absorção que é dependente do comprimento de onda de acordo com Equação 16:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (16)$$

A refletância é zero para λ_g e o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda pode ser expressos pela Equação 17 (FOX, 2001):

$$\alpha = K(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_g a energia da banda óptica proibida para transições diretas permitidas e K é uma constante dependente do índice de refração do material, massa efetiva do elétron e a velocidade da luz no vácuo. Esta equação é usual para o cálculo da banda óptica proibida a partir de dados obtidos por espectroscopia óptica. Traçando-se um gráfico $[\alpha(h\nu)]^2$ em função da energia incidente ($h\nu$) e extrapolando a parte linear até interceptar o eixo da energia ($h\nu$) é possível determinar o valor da banda óptica proibida quando $\alpha(h\nu) = 0$. SHUKLA *et al.* (2006) determinaram, para filmes de ZnO intrínseco e dopado com 2% de Al_2O_3 , depositados por spray, valores de 3,27 e 3,67 eV, respectivamente.

(iii) Os dois efeitos descritos a seguir estão baseados na estrutura dos filmes e no índice de refração n , que para o ZnO puro é 2,1 (OHRING, 1991). Para filmes com espessuras da ordem do comprimento de onda da luz visível, múltiplas reflexões internas ocorrem. O efeito de interferência pode ocorrer dependendo do comprimento de onda da luz incidente, ângulo de incidência e índices de refração do filme e do substrato. Este efeito é citado em toda a literatura consultada e pode ser claramente observado nos gráficos de espectroscopia óptica para filmes de ZnO e dopado com alumínio. MALINOVSKA *et*

al. (1998) estudaram a transmitância destes filmes em função da espessura e verificaram que, para filmes com espessura da ordem do comprimento da luz visível, não houve o aparecimento de franjas de interferência no espectro. Entretanto, as franjas tornaram-se evidentes para filmes com espessura superior a 800 nm e, em maiores quantidades sempre para filmes cada vez mais espessos.

Outro efeito de fundamental importância que deve ser entendido é o espalhamento da luz. Espalhamentos podem ocorrer na superfície do filme e resultam tipicamente da rugosidade ou do volume do filme. Neste último caso, resulta-se de heterogeneidades nos índices de refração, que pode resultar de defeitos prolongados como contornos de grão, tensão da rede cristalina, rachaduras, dentre outros (OHRING, 1991). Estudos feitos por MANDAL *et al.* (2008) para filmes de ZnO dopado com alumínio mostraram que o espalhamento superficial da luz diminui quando a rugosidade média quadrática (RMS) aumenta. Este efeito causa deslocamentos na banda óptica proibida para menores comprimentos de onda, e pode ter como explicação o confinamento quântico resultante do aumento de tensão ao longo do eixo-c destes filmes.

2.9. CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS

A transmitância óptica dos TCOs é afetada pelas propriedades elétricas do material. Como mencionado anteriormente, a frequência do plasma não é um valor fixo e varia com a concentração dos portadores de carga. Na região do infravermelho, os TCOs se comportam como metal e são altamente refletivos. No visível, são altamente transparentes e seu espectro se comporta como os dielétricos. Denomina-se de frequência de plasma, a frequência que passa entre esses dois intervalos e pode ser expressa pela Equação 18:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_0^*}} \quad (18)$$

Onde ϵ_∞ é a constante dos dielétricos de alta-frequência.

Os óxidos semicondutores altamente dopados apresentam um alargamento da banda óptica proibida para valores de maior energia quando a densidade de elétrons aumenta. Este fenômeno é conhecido como efeito Burstein-Moss (BURSTEIN, 1954). Quando a concentração de portadores aumenta, a energia de Fermi move-se para dentro da banda de condução formando uma “cauda da banda” que resulta na ocupação completada dos estados abaixo da banda de condução. Desta forma, transições opticamente estimuladas para estes estados podem ocorrer e a banda óptica proibida do material aumenta. Este processo está elucidado na Figura 2.6.:

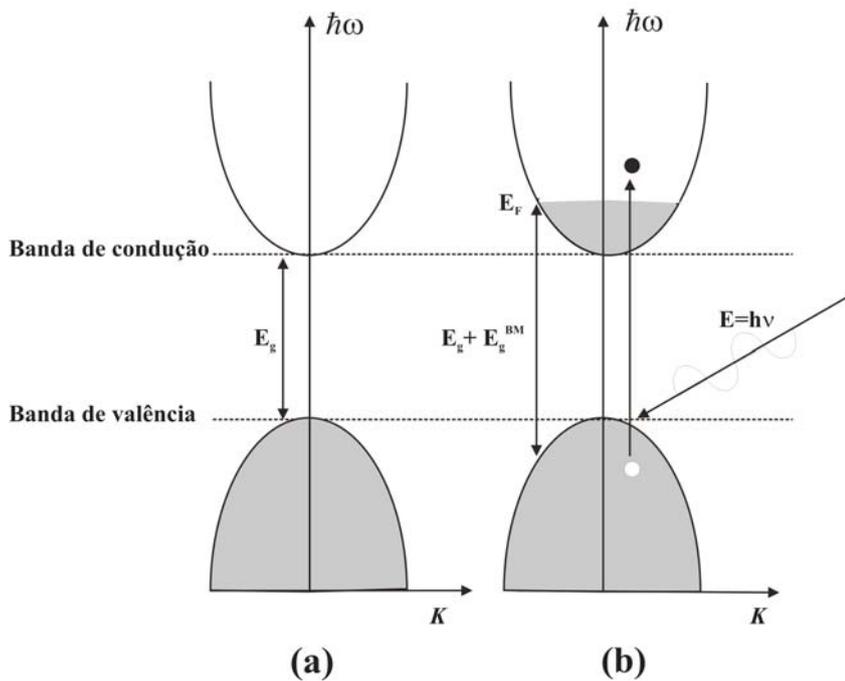


Figura 2.6. Esquema representativo da estrutura de banda de semicondutores: (a) não dopado, (b) dopado. As áreas cinza denotam os estados ocupados.

A área vertical mostra as transições permitidas da banda de valência para a banda de condução abaixo da energia de Fermi. O deslocamento é descrito em função da concentração de dopante, da densidade de estados e da massa efetiva do elétron na banda de condução ou valência m_0^* como está mostrado na Equação 19 (LU, FUJITA *et al.*, 2007):

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m_0^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Moss e Burstein reportaram que esta mudança no nível de Fermi originada do preenchimento da banda de condução ocorre devido ao espalhamento de impurezas doadoras (SERNELIUS, BERGGREN *et al.*, 1988).

Os valores da banda óptica proibida do ZnO variaram entre 3,2 e 3,3 eV (MINAMI, NANTO *et al.*, 1985; KIM, PARK *et al.*, 1997) para filmes intrínsecos, sendo que, estes valores aumentam para filmes dopados. QU *et al.* (1993) apresentaram em seus estudos que os filmes de ZnO:Al (2 mol%) apresentam uma variação na banda óptica proibida de 3,2 a 3,6 eV de acordo com a concentração de portadores de carga. Este incremento na banda óptica proibida é reportado de forma geral como uma consequência do efeito Burstein-Moss.

2.10. FIGURA DE MÉRITO

Nos últimos anos, têm-se publicado um grande número de trabalhos cujo foco é o melhoramento das propriedades elétricas e ópticas dos TCO, em especial do ZnO dopado com Al. As primeiras Figuras de Mérito (FM) foram propostas por Haacke (HAACKE, 1976), no entanto, várias Figuras de Mérito bastante apropriadas têm sido propostas para representarem as condições ótimas para deposição de TCOs com propriedades elétricas e ópticas otimizadas. Uma destas Figuras de Mérito está representada pela Equação 20 (HAMBERG, GRANQVIST, 1986):

$$\sigma = (-R \ln T) \alpha \quad (20)$$

Onde σ é a condutividade elétrica, α o coeficiente de absorção, R a resistência de folha em Ω/\square e T é a transmitância média de 400 a 800 nm.

No entanto, não há um consenso universal sobre a eficácia das FM, visto que as propriedades elétricas e ópticas são fortemente dependentes dos métodos de deposição e dos materiais utilizados.

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUÇÃO

Descreveremos, neste capítulo, as técnicas e os procedimentos utilizados para desenvolver a parte experimental da pesquisa apresentada nesta dissertação. Nas primeiras seções, serão descritos o sistema utilizado para depositar os filmes finos, os materiais utilizados e os procedimentos de preparo e limpeza dos substratos. Na seção subsequente, serão apresentados os métodos usados para caracterizar as propriedades elétricas, ópticas, morfológicas, estruturais e composicionais dos filmes finos.

As técnicas utilizadas na caracterização do filmes foram: espectroscopia por dispersão de Raios-X (EDS), espectroscopia de elétrons Auger (AES), espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS), espectroscopia Raman, espectroscopia óptica UV-VIS-IV, difração de Raio-X (XRD), microscopia de força atômica (AFM), microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM), perfilometria e medidas de resistividade pelo método de Van der Paw e Efeito Hall.

3.2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

O sistema de deposição utilizado neste trabalho foi construído no Laboratório de Filmes Finos do PEMM-COPPE e tem uma configuração do tipo alinhado (*on-axis*). O sistema de alto vácuo é composto de duas bombas, uma rotatória (Edwards, modelo E2M-18) fazendo pré-vácuo para o funcionamento da difusora (Edwards, modelo 160 MM DIFFSTAR), chegando a um vácuo da ordem de $2,0 \times 10^{-4}$ Pa na câmara de deposição.

A geometria da câmara e a configuração das posições do canhão e porta-substrato obedecem à configuração chamada de *sputter down*. O canhão de deposição utiliza alvos cerâmicos de ZnO e ZnO:Al de 7,62 cm de diâmetro, onde a escolha do alvo será comentada ao longo deste trabalho.

Este canhão está acoplado a uma caixa de “impedâncias” (Advanced Energy Inc, modelo 3155026-001B) que por sua vez encontra-se conectada a um controlador (Advanced Energy Inc, modelo RF RFX 600A da) e em série com uma fonte de RF na frequência de 13,56 MHz (Advanced Energy Inc, modelo M/N 3155026-001B).

A admissão de gases (Ar e O₂) na câmara durante o processo foi controlada através de dois controladores de fluxos (Mass Flow Controller, modelo 247C).

Enquanto a pressão da câmara foi monitorada através de dois medidores de pressão, um do tipo pirani (Balzers, modelo TPR 250) para baixo vácuo e outro do tipo catodo frio (Balzers, modelo IKR 250) para alto vácuo.

3.3 PROCEDIMENTOS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE ZnO

3.3.1 Fluxo de Gases e Pressão de Deposição

As séries de filmes foram depositadas em atmosfera de argônio com a pressão variando numa faixa de 0,1 Pa até 10 Pa. A câmara sempre foi evacuada até atingir-se a pressão de $8,0 \times 10^{-4}$ Pa antes das deposições para minimizar a quantidade de contaminantes no sistema. O fluxo de argônio foi fixado em 16,9 sccm para todas as condições de deposições porque possibilitou um plasma estável e, conseqüentemente, filmes de melhor qualidade.

3.3.2 Potência de RF

Os valores de potência de RF utilizados para depositar os filmes foram variados em uma ampla faixa (50 W até 500 W). Nossa meta foi obter filmes de espessura fixa e igual a 300 ± 60 nm com boa cristalinidade e propriedades elétricas e ópticas otimizadas, depositando-se filmes com valores de potência de RF variando em passos de 50 W.

3.3.3 Distância do Alvo-Substrato

Teve-se como meta estudar filmes depositados variando-se a pressão de deposição e a potência de RF, mantendo-se fixa a distância alvo-substrato. Baseando-se em experimentos já realizados no laboratório e na revisão bibliográfica, fixou-se esta distância em 5,0 cm, uma vez que o trabalho se tornaria extremamente extenso se todos os parâmetros variassem para cada distância estudada.

3.3.4 Dopagem dos Filmes de ZnO

Utilizaram-se dois alvos diferentes, ambos com dimensões de 7,62 cm de diâmetro e 0,63 cm de espessura, para dopar os filmes por dois processos distintos:

(i) Alvo de ZnO com placas de Al metálico na superfície

Para este processo de dopagem, utilizou-se um disco cerâmico de ZnO da US Inc, com pureza de 99,999%, com pequenas placas de alumínio metálico, de pureza 99,99%, dispostas simetricamente sobre a superfície do disco cerâmico. A geometria das placas de alumínio sobre o alvo de ZnO está representada na Figura 3.1. Esta forma de dopagem em filmes finos é bastante diferente das encontradas na literatura, e permitiu variar-se com facilidade a concentração de dopantes no filme.

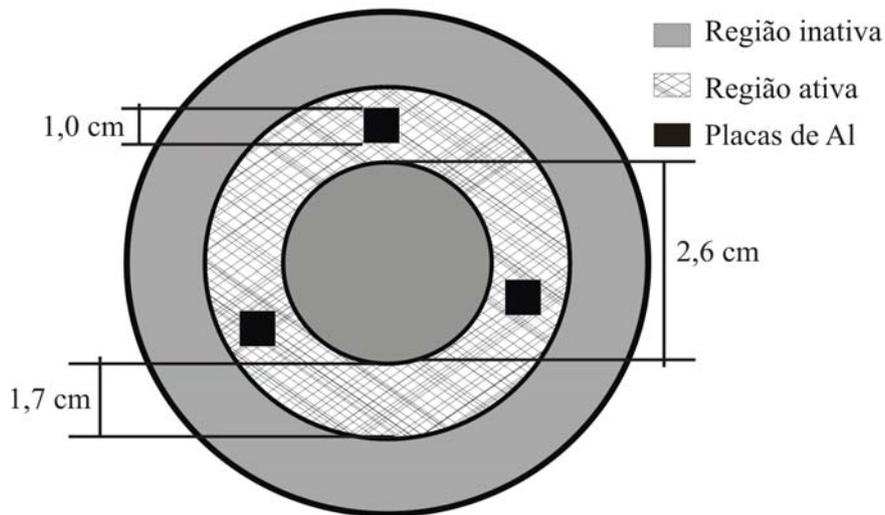


Figura 3.1. Esquema que ilustra o alvo pulverizado e a disposição das placas de alumínio metálico sobre sua superfície.

A região ativa da superfície do alvo, ou seja, a região desbastada pelos íons de argônio teve 2% de sua área recoberta com placas de alumínio, para se depositar filmes com concentração de 1,5 a 2,0% em massa de alumínio.

(ii) Alvo de ZnO comercialmente dopado com 2% Al₂O₃

Este processo de dopagem consiste no uso de um alvo comercial da Plasmaterials composto de uma mistura de 98% de ZnO e 2% de Al₂O₃ em peso com pureza de 99,99%.

Este processo de dopagem está bem estabelecido na literatura devido às boas qualidades dos filmes obtidos. Baseando-se nesta confiabilidade, utiliza-se os filmes de ZnO dopado com alumínio depositados a partir do alvo comercial como um padrão de comparação para os filmes depositados com o alvo manufacturado (i).

3.3.5 Preparação e Limpeza dos Substratos

Utilizou-se três tipos de substrato: (i) vidro comercial Bioslide CAT No 7102, (ii) silício monocristalino (111) do tipo-p da Scheibe Poliert e (iii) vidro especial com baixo teor de ferro, para medidas de transmitância. Os substratos de vidro e silício foram cortados em tamanhos padrões de 9 mm x 25 mm e 9 mm x 9 mm, respectivamente. Antes de serem postos na câmara de deposição, ambos os substratos foram limpos quimicamente em duas etapas distintas. A primeira etapa consiste na retirada de resíduos inorgânicos e orgânicos e a segunda consiste na retirada do óxido formado na etapa anterior.

Os substratos de silício foram limpos no ultra-som com acetona [CH₃(CO)CH₃] durante 15 minutos e em seguida secos com jato de nitrogênio (N₂). Para os substratos de vidro, utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) numa proporção volumétrica de 4:1 respectivamente. Os substratos foram imersos nesta solução durante 30 minutos à temperatura ambiente e depois enxaguados em água destilada e deionizada a 100 °C e, logo em seguida, expostos a um jato de nitrogênio para que se retire pequenas gotas líquidas.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZnO

Os filmes depositados foram analisados segundo suas propriedades elétricas, estruturais, morfológicas, ópticas e químicas, através de diferentes técnicas de

caracterização que serão descritas a seguir.

3.4.1. Caracterizações Químicas

3.4.1.1 Espectroscopia de elétrons Auger (AES)

A espectroscopia de elétrons Auger (AES) é uma técnica para análise de superfícies com excelente resolução que permite determinar centésimos de camadas atômicas em profundidade. A espectroscopia Auger envolve a análise das características dos elétrons, chamados de elétrons Auger, que são emitidos de um sólido sem o processo de radiação através de um feixe de elétrons primários que são incididos no átomo no nível de caroço.

Os espectros Auger são apresentados como o número de elétrons com uma determinada energia $N(E)$ em função da energia cinética (E) dos elétrons emitidos. Geralmente, para aumentar a sensibilidade da análise, o espectro integral é apresentado pela diferenciação eletrônica $[dN(E)/dE] \times E$. Onde a altura pico a pico é proporcional a concentração atômica do elemento estudado.

Neste trabalho, a AES foi utilizada para analisar a quantidade de alumínio nos filmes de ZnO:Al. Os espectros foram adquiridos com sensibilidade de 2 a $3,4 \times 10^{24}$ at/cm³ e com resolução em energia $(\Delta E/E)=0,06\%$ onde este valor permanece constante durante a aquisição dos dados. As medidas foram realizadas por uma microsonda de varredura Auger da Physical Instruments, modelo PHI-SBM590, utilizando um feixe de elétrons primários de 2 KV e com um feixe de íons de Ar⁺ de 2 KV.

3.4.1.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) é usada para identificar qualitativa e semi-quantitativamente a composição elementar dentro de um volume micrométrico. O sistema de EDS funciona acoplado a um microscópio eletrônico de varredura permitindo que a análise seja realizada numa região específica, selecionando-se uma determinada área da imagem. Esta técnica baseia-se na emissão de raios-X quando um feixe de elétrons primários incide em um dado material. Este feixe pode interagir com os elétrons das camadas mais internas dos átomos do material e causar sua ionização, deixando vacâncias na camada. Neste caso, o átomo fica em um estado

excitado e tende a minimizar sua energia através de uma série de transições permitidas dos elétrons das camadas mais externas para preencher o vazio das camadas internas. Tanto a energia dos elétrons nas camadas quanto a diferença de energia nas transições representam um valor característico da espécie atômica. A análise de EDS é capaz de identificar elementos que estão na faixa de números atômicos do boro ao urânio. De modo que, os resultados dessas análises são dispostos na forma de um espectro em que a intensidade de emissão é dada em função do comprimento de onda dos raios-X.

Neste trabalho, o EDS foi utilizado para analisar a quantidade de alumínio nos filmes de ZnO. As análises foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta 200 da FEI Company acoplado a um detector de espectroscopia por dispersão de energia (EDS, EDAX).

3.4.2. Caracterizações Estruturais e Morfológicas

3.4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colidir com um alvo metálico (ânodo).

O espalhamento dos raios-x pela estrutura ordenada de um cristal resulta na interferência entre os raios espalhados (construtiva ou destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento da onda da radiação. Em consequência, ocorre difração. A intensidade dos raios-X difratados na rede cristalina é medida em função de 2θ . Onde θ é o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe incidente. A interferência construtiva das ondas ocorre em ângulos específicos que seguem a lei de Bragg descrita pela Equação 21:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (21)$$

Em que λ representa o comprimento da radiação incidente e d a distância entre os planos cristalinos que dependem da orientação (hkl) e pode ser calculada para estruturas cúbicas pela Equação 22:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (22)$$

Onde a é a constante de rede. Amostras policristalinas apresentam inúmeros cristalitos com diversas orientações com distribuição randômica. De modo geral, os cristalitos apresentam tamanhos próximos e independentes da orientação que possam ter. O tamanho médio destes cristalitos em uma determinada orientação pode ser determinado pela fórmula de Scherrer expressa pela Equação 23:

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (23)$$

Onde θ é o ângulo em que se encontra o pico máximo e β representa a largura à meia altura do pico medido, em radianos. Entretanto, algumas correções devem ser feitas devido à largura instrumental, que representa limitações do equipamento. Assumindo que os picos são gaussianos simétricos, a largura real do pico é dada pela Equação 24:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (24)$$

Onde a largura instrumental é determinada pela largura de um pico de monocristal perfeito próximo ao pico médio.

Neste trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada para verificar como os filmes de ZnO e ZnO dopados com alumínio se comportam quando depositados em substrato de vidro, ou seja, verificar suas fases cristalinas, texturização, tamanho de cristalitos e tensões na rede. Os difratogramas foram adquiridos num intervalo de 2θ variando-se de 20° a 80° com intervalo de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 2 segundos por ponto. As medidas foram realizadas em um difratômetro da Bruker, modelo D8Focus, utilizando radiação à linha $K\alpha$ do cobre ($1,5428 \text{ \AA}$).

3.4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica consiste na medida das deflexões de uma haste que tem comprimento em torno de 100 a 200 μm . A extremidade da haste possui uma ponteira com comprimento de aproximadamente 500

nm e com raio de 5 a 100 nm. Este conjunto, comumente denominado de sonda, é controlado por um sistema eletrônico e varre a superfície da amostra em estudo com precisão nanométrica. Tanto a haste quanto a ponteira são geralmente feitas de silício monocristalino ou nitreto de silício (Si_3N_4). As deflexões sofridas pela haste são causadas por interações entre os átomos que compõem a ponteira e os átomos da superfície estudada. Através de um laser focado na ponteira e refletido por ela até um sensor de posição, as oscilações da posição da sonda são registradas através de recursos computacionais e convertidas em imagens que representam a topografia da superfície.

Um AFM convencional possui um detector que capta a deflexão da haste através do deslocamento do feixe do laser que reflete na superfície oposta em que está a ponteira. Desta maneira, a força entre a ponteira e a superfície da amostra é estimada pela deflexão da haste. As forças dependem de diversos fatores, tais como a distância ponteira-amostra, a geometria da ponteira, os materiais que compõem a superfície e a ponteira, e até mesmo de qualquer contaminação que estiver presente na superfície da amostra. Para distâncias maiores (~ 100 e algumas unidades de nanômetros), logo quando se inicia a aproximação da ponteira, predominam forças de van der Waals. Mas ao aproximar-se bastante da superfície da amostra, os átomos da ponteira e da superfície ficarão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começarão a repelirem-se. A partir deste momento, começam a agir forças repulsivas que provêm do princípio de exclusão de Pauli.

Há vários modos de operação do AFM que possibilitam a aquisição de imagem de vários tipos de superfícies e são fortemente dependentes da distância entre a ponteira e a amostra no momento da varredura. Estes modos de operação, também conhecidos como modo de varredura, são classificados em: (i) contato, (ii) não-contato e (iii) contato intermitente (ou modo de força dinâmica). Tais classificações dependem das forças entre a ponteira e a amostra. A operação na região de repulsão denomina-se modo de contato, nesta situação a haste se distende afastando-se da amostra. Quando se opera em região atrativa, ou seja, a distâncias maiores entre a ponteira e a amostra, o modo chama-se de não-contato. Nesta região, a haste se enverga na direção da amostra. O modo de contato intermitente opera ora num regime de atração ora em repulsão, ou seja, a haste é forçada a vibrar em uma frequência definida e a certa distância da amostra, de modo que a amostra é tocada periodicamente pela ponteira.

Em modo não-contato, informações adicionais podem ser obtidas das imagens de contraste de fase. Para se ter uma boa interpretação das imagens obtidas por este método, deve-se estabelecer um ângulo de fase θ entre a onda aplicada ao piezo e a onda de saída do fotodetector. Para que se tenha efeito mínimo da topografia na imagem de contraste de fase, o ângulo entre essas duas ondas deve ser 90° . As diferenças de fase durante a varredura são associadas às variações nas propriedades adesivas e viscoelásticas dos materiais.

Neste trabalho, o AFM foi usado para estudar a topografia das amostras, assim como as diferenças de fase por meio das propriedades viscoelásticas. Todas as análises de AFM apresentadas foram realizadas em dois microscópios diferentes, um modelo Accurex IIL da Topometrix e o outro NanoWizard da JPK instruments. Ambos foram operados em modo não-contato para varredura das amostras usando hastes de silício com constante elástica de 40 N/m e frequência de ressonância de 170 kHz.

3.4.2.3. Perfilometria

Neste trabalho, utilizou-se um perfilômetro da Veeco Probes, modelo Dektak 6M (*stylus profiler*), com varredura de 1500 μm e força constante e igual a 10 N. A técnica de perfilometria utiliza uma agulha fina com ponta de diamante acoplada a um transformador diferencial variável linear. Quando a agulha varre a amostra, o movimento causa variações da altura que são relacionadas à variação de espessura dos filmes e armazenadas na memória de um computador. Deste modo, obtém-se o perfil do degrau formado pelo filme em relação ao substrato.

3.4.3. Caracterização Elétrica

3.4.3.1. Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)

A microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) distingue materiais com diferentes potenciais de superfície, localiza partículas carregadas na superfície, cargas em dielétricos, circuitos integrados, domínios ferroelétricos, entre outras. Além de fornecer informações do campo eletrostático presente sobre a superfície da amostra. O princípio utilizado para medir a diferença de potencial entre a ponteira e a amostra é semelhante ao método de Kelvin, onde a oscilação da distância entre duas placas

paralelas, na frequência ω , resulta em uma corrente $i(t)$ dado pela Equação 25 (GERMANICUS, PICARD *et al.*, 2007):

$$i(t) = V_{pc} \omega \Delta C \cos(\omega t) \quad (25)$$

Onde V_{pc} é a diferença de potencial de contato entre as duas placas, e ΔC é a mudança na capacitância.

O valor de V_{pc} é determinado aplicando-se um potencial adicional até anular o campo elétrico entre as placas e zerar a corrente $i(t)$. No SEPM, analisa-se a força eletrostática para cada ponto da imagem ao invés da corrente. Uma diferença de potencial suplementar é aplicada entre a ponteira e a amostra até que o campo elétrico entre elas se anule, zerando a força eletrostática. Esta diferença de potencial corresponde ao potencial de superfície (BRAGA, COSTA *et al.*, 2001).

Um sistema padrão de aquisição de imagens por força atômica de não-contato é utilizado para obtenção da imagem topográfica da superfície. Simultaneamente, um segundo oscilador insere um sinal elétrico de corrente alternada (CA) no conjunto haste-ponteira, em uma frequência cerca de 10 kHz abaixo da frequência do primeiro oscilador, que está ajustado na frequência de oscilação natural da haste (entre 40 e 70 kHz). O conjunto haste-ponteira é recoberto de material condutor, geralmente platina, e vibram mecanicamente na frequência do primeiro oscilador e possuem um sinal elétrico AC na frequência do segundo oscilador, durante uma oscilação livre. O sinal de leitura do fotodetector, com as informações das interações ponteira/amostra, é desacoplado nas frequências originais através de dois amplificadores do tipo *lock-in* (GALEMBECK, COSTA *et al.*, 2001).

Na realimentação do segundo oscilador, as cargas presentes na superfície da amostra defasam o sinal de leitura da vibração mecânica na frequência do sinal elétrico CA. De modo que a eletrônica de realimentação do instrumento aplica no conjunto haste-ponteira um nível de corrente contínua (CC) sobre o sinal CA, para anular a diferença de potencial entre a ponteira e amostra, mantendo a fase constante na frequência do sinal CA. Por conseguinte, a monitoração do nível CC durante uma varredura fornece a imagem do potencial na superfície.

Neste trabalho, a SEPM foi usada para estudar a distribuição de potencial elétrico na superfície das amostras. Todas as análises de SEPM apresentadas foram realizadas em um microscópio de força atômica da Topometrix, modelo Accurex III. Operado em modo não-contato usando hastes de Ti-Pt com constante elástica de 5,0 N/m e frequência de ressonância de 60 kHz.

3.4.3.2. Medidas de resistividade eléctrica (ρ)

O método de Van der Pauw foi usado para efetuar as medidas de resistividade (ρ), devido à influência da resistência dos contatos no semiconductor (degenerado ou altamente dopado), pois pode falsear os valores reais do material estudado. Neste método, uma fonte de corrente é aplicada aos contatos elétricos 1 e 2 (I_{12}) e a tensão é medida através dos contatos elétricos 4 e 3 (V_{43}), como exemplificado na Figura 3.2a. Já na Figura 3.2b este processo é repetido, mas a corrente é aplicada nos terminais 1 e 4 (I_{14}) e a tensão é medida através dos terminais 2 e 3 (V_{23}).

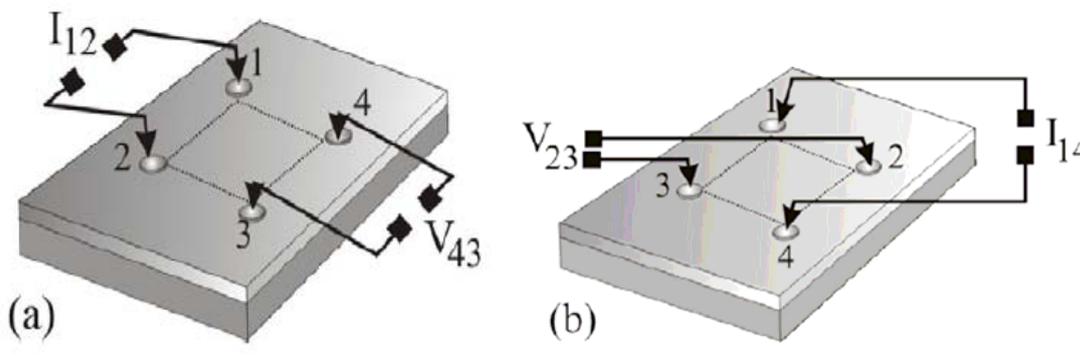


Figura 3.2.. Ilustração da medida de resistividade pelo método de Van der Pauw (RANIERO, 2006).

A resistividade é dada em função das correntes aplicadas (I_{12} e I_{14}) e dos valores de tensão (V_{43} e V_{23}), pela Equação 26:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln(2)} \left(\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right) F(S_i) \quad (26)$$

Onde S_i e $F(S_i)$ são os fatores de simetria e correção para assimetria geométrica, sendo definidos, respectivamente, pelas Equações 27 e 28.

$$S_i = \frac{V_{43} \cdot I_{14}}{I_{12} \cdot I_{23}} \quad (27)$$

$$F(S_i) = 1 - 0,34657 \cdot \left(\frac{S_i - 1}{S_i + 1} \right)^2 - 0,09236 \cdot \left(\frac{S_i - 1}{S_i + 1} \right)^4 \quad (28)$$

3.4.3.3. Cálculo do coeficiente Hall, mobilidade e concentração de portadores

A Figura 3.3 ilustra o arranjo utilizado para medir o coeficiente Hall, onde um campo magnético (\mathbf{B}) constante é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra. Uma corrente I_s é aplicada entre dois contatos elétricos e uma diferença de potencial é medida entre os outros dois perpendiculares ao sentido da polarização em corrente, devido à ação de força de Lorentz.

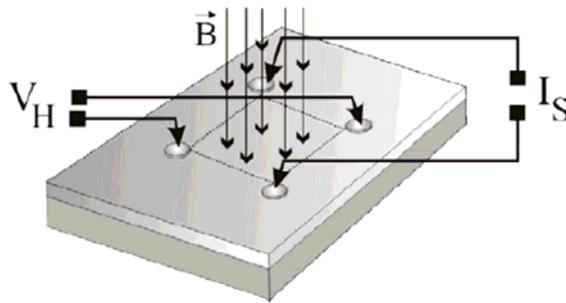


Figura 3.3. Ilustração do sistema de medição Hall (RANIERO, 2006).

Dessa forma, pode-se calcular o coeficiente Hall (R_{Hall}) através da Equação 29:

$$R_{Hall} = \frac{V_{Hall} \cdot d}{I_s \cdot B} \quad (29)$$

A mobilidade (μ) é dada pela relação da resistividade e do coeficiente Hall (R_{Hall}), pela Equação 26.4, e a densidade de portadores é obtida pela Equação 30:

$$\mu = \frac{R_{Hall}}{\rho} \quad (30)$$

$$N = \frac{1}{q.d.R_{Hall}} \quad (31)$$

3.4.4. Caracterização Óptica

3.4.4.1. Espectroscopia óptica no UV-VIS-IV

Na técnica de espectroscopia óptica, um feixe monocromático de radiação eletromagnética atravessa o filme de ZnO que o absorve, reflete ou transmite de acordo com o arranjo atômico, composição química e rugosidade superficial da amostra, assim como o ângulo de incidência do feixe.

As medidas de espectroscopia óptica foram realizadas com um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Lambda 950 UV/VIS Spectrometer, de feixe duplo e em modo de transmitância, no intervalo de 250 a 2500 nm, que corresponde as faixas ultravioleta, visível e infravermelho próximo do espectro de radiação eletromagnética.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. FILMES DE ZnO

Os filmes de ZnO foram depositados variando-se a pressão de deposição, a densidade de potência e mantendo-se fixa em 5,0 cm a distância alvo-substrato. Utilizou-se valores de potência de rádio-freqüência iguais a 100, 200 e 300 W ($2,20 - 4,40 - 6,80 \text{ W/cm}^2$) combinados com a pressão de 0,8; 2,0; 4,0 e 8,0 Pa. Todos os filmes depositados nestas condições apresentaram boa aderência ao substrato e transmitância óptica em torno de 85% na região do visível do espectro eletromagnético. A Figura 4.1 mostra, por interpolação, os resultados da taxa de deposição em função da densidade de potência e da pressão de deposição. Nota-se claramente que a taxa de deposição aumenta quando a densidade de potência também aumenta. Por outro lado, tende a diminuir quando a pressão de deposição aumenta como já era esperado para deposições por pulverização catódica assistida por rádio-freqüência.

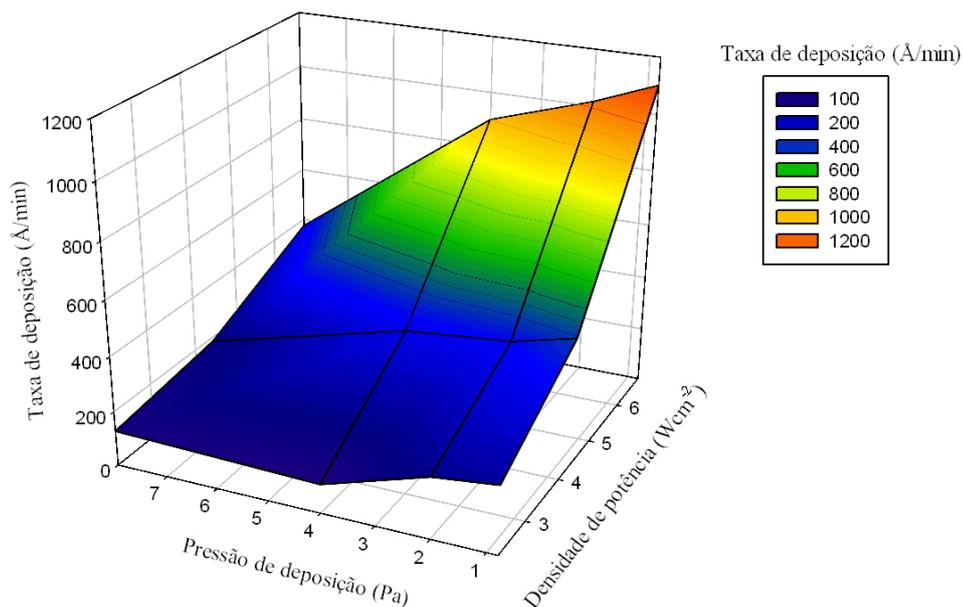


Figura 4.1. Taxa de deposição em função da pressão de deposição e da densidade de potência dos filmes de ZnO.

Com base nos dados referentes à taxa de deposição apresentados em detalhe no parágrafo anterior, o tempo de deposição foi ajustado para depositar filmes com um valor médio de espessura em que o número de ligações incompletas dos átomos da superfície não influenciasse nas propriedades elétricas destes filmes (KAZMERSKI, BERRY *et al.*, 1972). Este valor tem sido reportado para estar em média de 3000 Å (QU, GESSERT *et al.*, 1993). E será seguido neste trabalho.

A partir da Figura 4.2, que mostra a distribuição da resistividade elétrica em função da pressão de deposição e da densidade de potência em três dimensões, já é possível notar que os valores das resistividades apresentam tendência de queda, quando a pressão aumenta. Observa-se este comportamento porque a pressões de deposição mais elevadas, o livre caminho médio diminui e as espécies desprendidas do alvo sofrem mais colisões, em seu deslocamento do alvo até chegar ao substrato. Logo, o bombardeamento do filme em crescimento pelas espécies gasosas é menor. Para pressões de deposição menores, as espécies desprendidas do alvo têm mobilidades maiores quando chegam à superfície do substrato, podendo criar defeitos na estrutura do filme em crescimento. Então, os filmes depositados a menores pressões de deposição devem ter superfícies com estrutura mais compactas e bem organizadas devido às taxas de deposição mais elevadas, fato que explica o aumento da resistividade elétrica.

Considerando em simultâneos os resultados da densidade de potência e os valores da pressão de deposição, nota-se que o menor valor da resistividade elétrica ($1,41 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) é obtido quando se deposita filmes a $4,40 \text{ W/cm}^2$ e $8,0 \text{ Pa}$. Os filmes depositados a pressões de deposição mais elevadas têm estruturas menos organizadas, apresentando maior cristalinidade. Conseqüentemente, o aumento da cristalinidade pode causar decréscimo de espalhamentos nos contornos de grão aumentando a mobilidade dos portadores e melhorando a resistividade elétricas destes filmes (HAO, MA *et al.*, 2002).

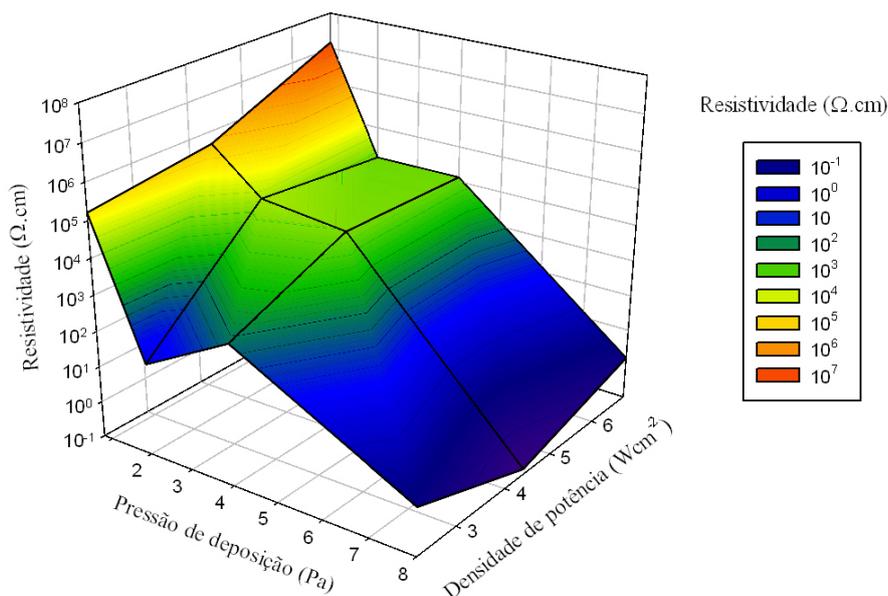


Figura 4.2. Resistividade em função da pressão de deposição e da densidade de potência dos filmes de ZnO.

4.2. FILMES DE ZnO DOPADO COM Al

Para a dopagem dos filmes de ZnO com Al, que serão estudados a seguir, utilizou-se o procedimento descrito no item (i) da seção 3.3.4. E para os parâmetros de deposição, seguiu-se os mesmos usados para os filmes de ZnO, descritos na seção anterior.

Após serem feitas as primeiras deposições, observou-se ao abrir a câmara de deposição que as placas de alumínio dispostas sobre o alvo fundiram-se para todas as deposições realizadas a densidades de potência de 2,20 – 4,40 – 6,80 W/cm². Exceto quando a deposição foi realizada a 0,8 Pa e 2,20 W/cm². A partir desta observação, fez-se necessária a determinação das densidades de potência mínima e pressões de deposição críticas para que se depositassem filmes sem que houvesse fusão do alumínio sobre o alvo de ZnO. No entanto, este procedimento mostrou-se extremamente impreciso, uma vez que o processo de fusão mostrou-se fortemente vulnerável a heterogeneidades na espessura da placa de alumínio e a instabilidades no plasma (variação de 2 W para 30 W de potência de RF refletida). Sem que houvesse fusão do

alumínio, foi possível depositar filmes somente à pressão de deposição de 0,8 Pa e densidade de potência de $4,40 \text{ Wcm}^{-2}$. Para pressões mais baixas, o plasma apresentou alto grau de instabilidade ($> 30 \text{ W}$ de potência de RF refletida) e para pressões acima de 0,8 Pa houve fusão total das placas Al sobre o alvo de ZnO.

Tendo em vista os resultados discutidos no parágrafo anterior, pesquisou-se um novo intervalo de pressões de deposição críticas, como um primeiro passo. O segundo passo consistiu-se na determinação de uma densidade de potência onde não houvesse fusão do alumínio para quaisquer valores de pressões de deposição estabelecidos anteriormente. De início, seguiu-se um intervalo de densidade de potência ($1,10$ a $10,5 \text{ Wcm}^{-2}$) e, depois de exaustivos testes, chegou-se aos valores das pressões de deposição (0,3 a 3,3 Pa) ideais. Ou seja, valores em que não houve fusão do Al para uma dada densidade de potência e fusão mínima para as demais. Porém, só foi possível evitar, completamente, a fusão do Al para quaisquer valores de pressões de trabalho (0,3 a 3,3 Pa) quando a densidade de potência fora igual a $1,10 \text{ Wcm}^{-2}$.

Baseando-se em todos os resultados obtidos, foi possível fazer um gráfico (Figura 4.3) da pressão de deposição em função da densidade de potência, onde é possível inferir as faixas críticas em que a fusão do Al começa a ocorrer.

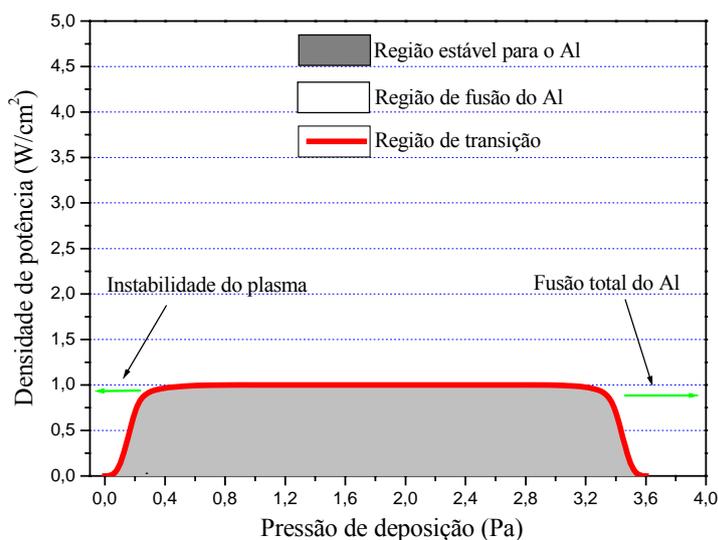


Figura 4.3 Densidade de potência crítica para fusão do Al metálico sobre o alvo de ZnO em função da pressão.

Os resultados das propriedades ópticas e elétricas estão representados nas Figuras 4.4 e 4.5. Nas primeiras deposições, os filmes de ZnO:Al apresentaram menores valores de resistividades, até cinco ordens de grandeza para o filme depositado a 0,8 Pa ($6,58 \text{ W/cm}^2$), quando comparados aos filmes de ZnO depositados nas mesmas condições. No entanto, perdas significantes nos valores médios da transmitância na região do visível foram observadas devido à fusão da placa de Al sobre o alvo. Quando ocorre a fusão do Al, chegam ao substrato tanto espécies desprendidas das “placas-alvo” por transferências de momento (*sputtering*) quanto por evaporação, aumentando de forma desordenada quantidade de Al nos filmes.

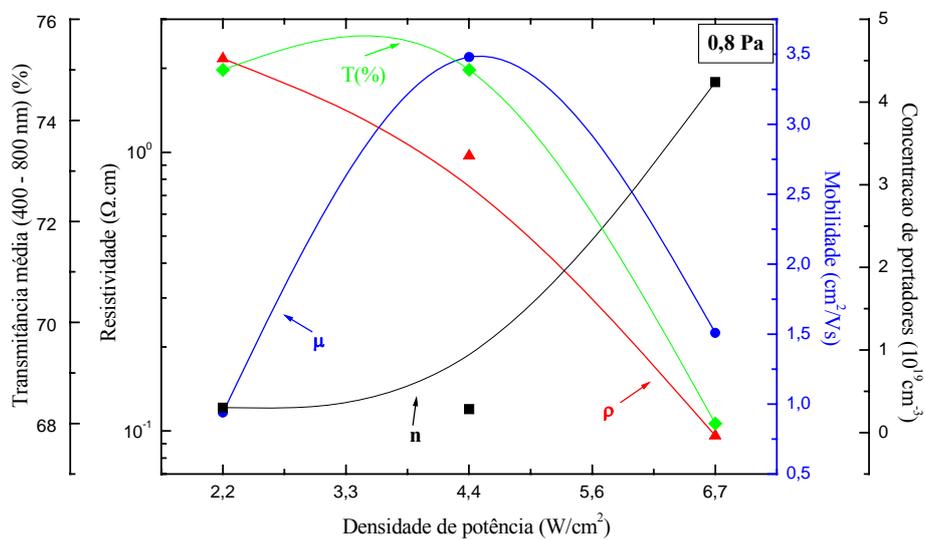


Figura 4.4. Propriedades elétricas e ópticas dos filmes de ZnO:Al depositados a 0,8 Pa em função da densidade de potência.

A Figura 4.5 mostra as propriedades elétricas e ópticas dos filmes depositados a 0,3 Pa a diferentes densidades de potência. Nota-se claramente que a transmitância óptica cai de 87 % para 80 %, também devido à fusão das placas de Al sobre o alvo. E a resistividade aumenta 4 ordens de grandeza quando a densidade varia de $1,10 \text{ Wcm}^{-2}$ para $1,75 \text{ Wcm}^{-2}$.

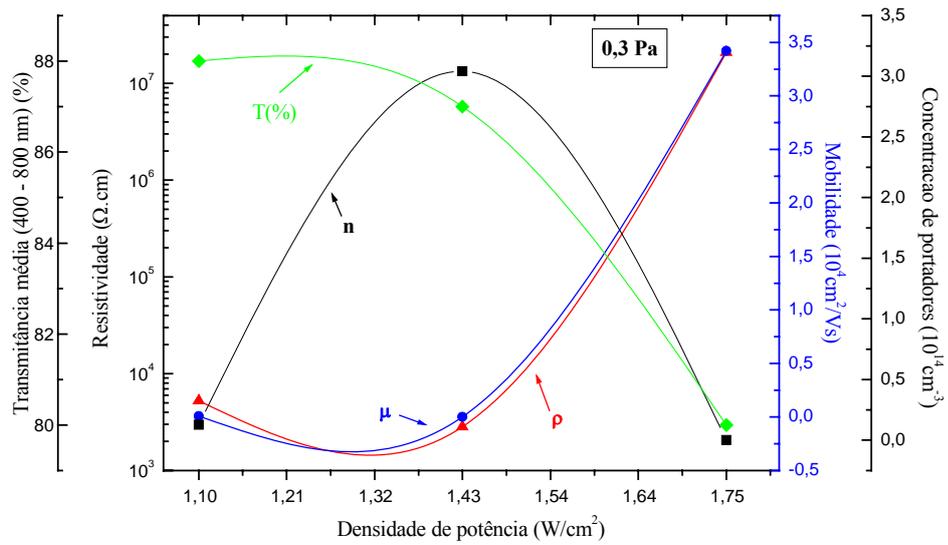


Figura 4.5. Propriedades elétricas e ópticas dos filmes de ZnO:Al depositados a 0,3 Pa em função da densidade de potência.

4.2.1. Estudo dos Filmes Otimizados

Como já citado anteriormente, o método de deposição de filmes de ZnO que usa placas de alumínio metálico como dopante mostrou-se eficaz apenas para baixas pressões de deposição e densidades de potência. Contudo, o entendimento das propriedades físicas e químicas desses filmes é de importante valor para que se tenha noção da viabilidade do processo. Por isso, os próximos itens estarão reservados para o estudo das propriedades dos melhores filmes, ou seja, aqueles depositados a 1,10 W/cm² com pressão de deposição variando entre 0,3 e 3,3 Pa.

4.2.1.1. Propriedades Químicas

Tentou-se estudar a concentração de alumínio dopante nos filmes de ZnO por meio de AES. A Figura 4.6 mostra o espectro de AES para os filmes ZnO:Al depositados a 0,3 Pa e 3,3 Pa e densidade de potência de 1,10 W/cm², que teve a sua superfície desbastada durante 5 min por íons de argônio. Pode-se observar facilmente os picos referentes ao Zn (55 eV) e O (506 eV). No entanto, os picos de Al (69 eV) não foram distinguidos no espectro para todos os filmes analisados. Este comportamento

deve-se à distribuição incerta de Al nos filmes, que ora apresenta pequenas quantidades de Al no volume dos filmes (QU, GESSERT *et al.*, 1993) ora enriquecimento de Al nas camandas de superfícies (CHEN, WANG *et al.*, 2000)

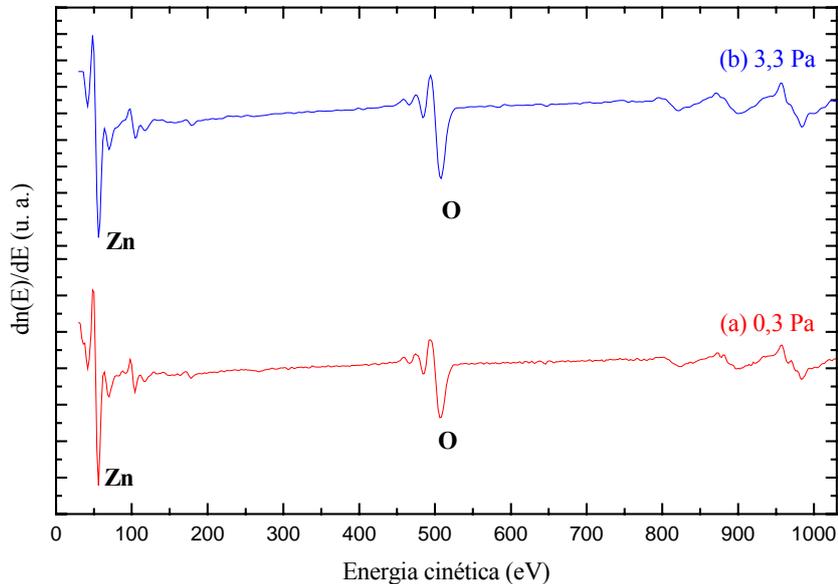


Figura 4.6. Espectro de AES do filmes de ZnO:Al depositado a 0,3 Pa e 3,3 Pa a densidade de potência de $1,10 \text{ W/cm}^2$ após 5 minutos de desbaste com Ar^+ .

Tentou-se determinar tanto as ligações químicas quanto a concentração de alumínio dopante nos filmes de ZnO por meio de XPS. Entretanto, esta técnica não se mostrou eficaz. A Figura 4.7 mostra o espectro de XPS para o filme ZnO:Al depositado a 2,30 Pa, que teve a sua superfície desbastada durante 10 min por íons de argônio. Entretanto, a emissão fotoelétrica do alumínio não foi detectada para todos os filmes analisados. JEONG *et al.* (2004) e ISLAM *et al.* (1996) também estudaram filmes de ZnO:Al por XPS e não conseguiram detectar alumínio, logo, esta técnica foi falha na determinação das ligações químicas do Al nos filmes. JEONG *et al.* (2004) atribuíram a ausência de picos de Al à baixa concentração deste metal na matriz associado à sua baixa seção de choque e à presença de picos satélites localizados na posição dos picos fotoelétricos Zn 3p do alumínio.

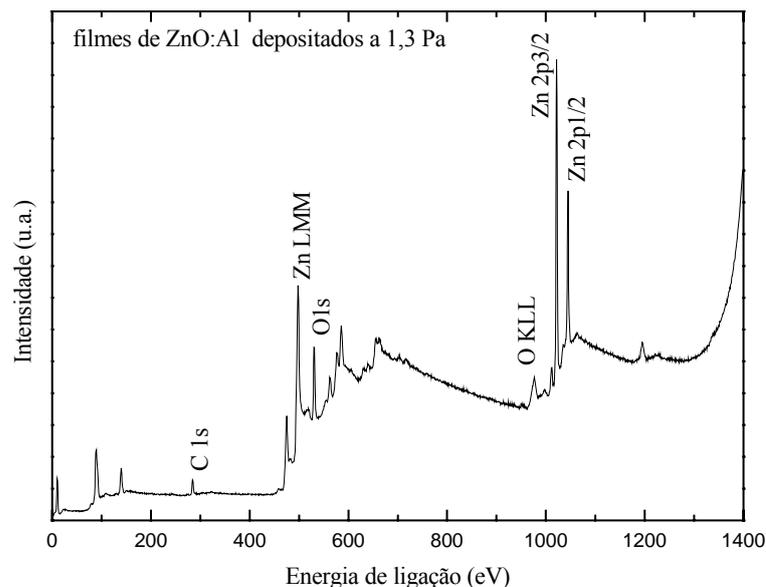


Figura 4.7. Espectro de XPS do filmes de ZnO:Al depositado a 1,3 Pa e 1,10 W/cm² após 10 minutos de desbaste com Ar⁺.

Entretanto com auxílio do MEV, foi possível identificar o Al pela técnica de EDS (análise semi-quantitativa) usando tensão de aceleração e ângulo de decolagem de 15 kV e 35°, respectivamente. As medidas foram realizadas em três diferentes pontos da amostra. A partir dos espectros de EDS utilizou-se o pico a 1,496 keV que corresponde à transição K α -Al. A percentagem atômica C_A (mol%) de Al na matriz do ZnO foi calculada pela Equação 32:

$$C_A = \frac{S_A I_A}{\sum_i S_i I_i} \quad (32)$$

Onde S_A e I_A são o fator de sensibilidade e a quantidade integral de Al nas amostras, respectivamente. A Figura 4.8 mostra a concentração de Al para filmes dopados usando placas de alumínio metálico como fonte de dopagem. As barras de erros representam as divergências nos valores das medidas e os círculos sólidos representam a média dos valores. A quantidade média de Al encontrada para todos os filmes depositados com placas de alumínio metálico como fonte de dopagem foram 1,21 mols%. Nota-se claramente, que as quantidades de Al mantiveram-se praticamente

constantes e independentes da pressão de deposição. É importante ressaltar que estes resultados estão de acordo com os dados da literatura (PARK, MA *et al.*, 1997).

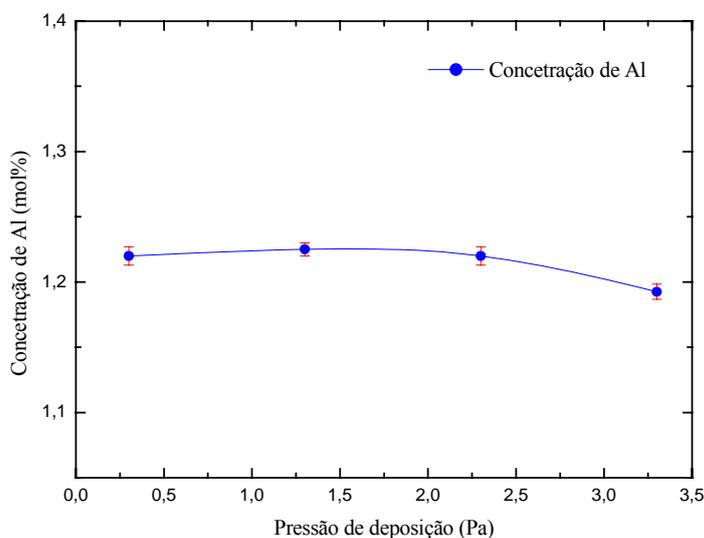


Figura 4.8. Concentração de Al dopante em função da pressão de deposição para filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$.

4.2.1.2. Propriedades Estruturais

Todos os filmes depositados apresentaram boa aderência e estabilidade. A taxa de deposição em função da pressão de deposição está apresentada na Figura 4.9 para os filmes depositados à densidade de potência de $1,10 \text{ W/cm}^2$. A taxa de deposição de $83,0 \text{ \AA/min}$ foi medida para os filmes depositados a $0,3 \text{ Pa}$ e observou-se que esta taxa diminui quase linearmente, chegando a 21 \AA/min para filmes depositados a $3,30 \text{ Pa}$.

Outro fator que possui influência nas propriedades dos filmes é a temperatura do substrato, pois modifica a mobilidade dos átomos adsorvidos ao substrato, o processo de desorção e a direção das forças termodinâmicas que, por sua vez, afetarão a estabilidade da fase e o fenômeno de crescimento e nucleação (OHRING, 1991). Os filmes estudados não tiveram seus substratos aquecidos intencionalmente, mas, em contrapartida, houve um aquecimento induzido através da transferência de energia das espécies que chegam à superfície do filme. Para todos os filmes depositados, a temperatura do substrato esteve em torno de $37 \text{ }^\circ\text{C}$ como mostra a Figura 4.9.

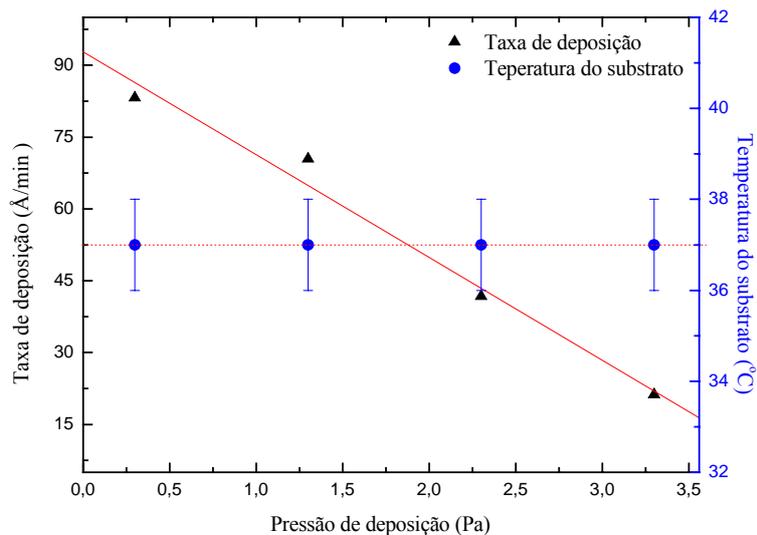


Figura 4.9. Taxa de deposição em função da pressão de deposição dos filmes de ZnO:Al depositados a 1,10 W/cm².

Informações a respeito da orientação preferencial dos grãos, tamanho de grão, tensão uniforme (macrotensão) e não-uniforme (microtensão) podem ser obtidas de análises feitas da largura, intensidade e posição dos picos do espectro de difração de raios-X (DRX). A Figura 4.10 mostra o espectro de raios-X dos filmes de ZnO:Al depositados a diferentes pressões. Para todas as análises, não se verificou a presença de fases secundárias como alumina (Al₂O₃) ou alumínio metálico. Tendo em vista estes resultados, sugere-se que os átomos de alumínio substituem os átomos de zinco na rede hexagonal, como também o alumínio pode ter segregado para os contornos de grão formando uma fase não cristalina.

Todos os filmes apresentaram uma acentuada orientação preferencial com o eixo-c perpendicular à superfície do substrato.

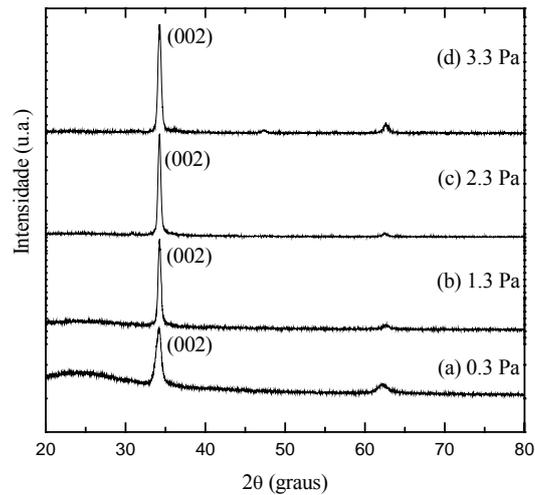


Figura 4.10. Difração de raios-X para os filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$ e pressões de: (a) 0,3 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,3 Pa, (d) 3,3 Pa.

As posições angulares dos picos (002) para os filmes depositados a diferentes pressões de deposição estão dispostas na Tabela 1. Observa-se que há um deslocamento na posição dos picos de difração para maiores valores quando a pressão aumenta de 0,3 a 3,3 Pa. Este deslocamento é principalmente associado ao estado de tensão (“stress”) em que se encontra o filme. As posições angulares dos picos em todos os filmes são menores quando comparado ao valor do material em pó.

Este comportamento indica que os filmes estão em um estado uniforme de “stress”, onde as componentes de tensão são paralelas ao eixo-c. Por outro lado, observa-se que as posições dos picos deslocam-se em direção ao valor do pó quando a pressão de deposição aumenta.

Os valores do tamanho de grão e da constante de rede para o pico (002) de cada filme, que são mostrados na Tabela 1, foram estimados utilizando as Equações 23, já apresentada na seção 3.4.2.1, e 33:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}, h = k = 0, l = 2 \quad (33)$$

Tabela 1 Análises dos dados obtidos difração de raios-X para os filmes de ZnO:Al depositados a 1,10 W/cm² e pressões de: (a) 0,3 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,3 Pa, (d) 3,3 Pa.

<i>Pressão de deposição (Pa)</i>	<i>2θ pico(002)</i>	<i>FWHM pico(002)</i>	<i>Tamanho de grão (nm)</i>	<i>Distância interplanar (nm)</i>	<i>Constante-c (nm)</i>	<i>Stress (GPa)</i>
0,3	34,15	0,7983	9,520	0,2632	0,5265	-2,6124
1,3	34,19	0,7343	10,349	0,2625	0,5245	-1,9258
2,3	34,25	0,2596	29,271	0,2617	0,5233	-1,1739
3,3	34,27	0,2142	35,464	0,2616	0,5239	-1,1247
Volume*	34,43	0,2633	0,5207	0

* (BATEMAN, 1962)

Os valores das constantes de rede dos filmes, quando comparados ao valor do pó (material de referência “sem stress”), mostram que a célula unitária está distendida ao longo do eixo-c e que forças compressivas atuam no plano dos filmes. Baseando-se no modelo biaxial de tensão (MANIV, WESTWOOD *et al.*, 1982), o “stress” uniforme dos filmes presentes na Tabela 1, foram determinados usando a constante de rede através da Equação 34:

$$\sigma_{filme} = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \frac{c_{filme} - c_{volume}}{c_{volume}} \quad (34)$$

Os valores usados para as constantes elásticas de um cristalito de ZnO foram: $c_{11}=208,8 \text{ GPa}$, $c_{12}=119,7 \text{ GPa}$, $c_{13}=104,2 \text{ GPa}$, $c_{33}=213,8 \text{ GPa}$ (WANG, LAU *et al.*, 2003). Substituindo estes valores na Equação 35 temos:

$$\sigma_{filme} = -232,75 \left(\frac{c_{filme} - c_{volume}}{c_{volume}} \right) [GPa] \quad (35)$$

De modo que o sinal negativo presente em todos os valores de “stress” obtidos para os filmes depositados a diferentes pressões de deposição indica que a constante de rede está alongada quando comparada ao pó (considerado “sem stress”).

Os valores de “stress” para filmes finos depositados por pulverização catódica são fortemente influenciados pelos parâmetros de deposição. Conseqüentemente, os valores citados na literatura variam muito de um trabalho para outro. Alguns autores têm associado o “stress” com oxigênio intersticial (GAWLAK, AITA, 1983), no entanto, QIAN *et al.* (1985) partindo do princípio de que as colunas não estão perfeitamente alinhadas, analisaram a influência da mudança na constante de rede dos filmes de ZnO quando comparada ao valor da constante elástica e de rede do volume. Da Tabela 1, nota-se claramente que o “stress” no filmes diminui com o aumento da pressão de deposição, isto se deve a mudanças na cristalinidade. Considerando a Figura 4.9, percebe-se que a taxa de deposição diminui com o acréscimo da pressão de deposição. Por conseguinte, o filme cresce em equilíbrio a taxas menores, de modo que sua estrutura passa a apresentar discordâncias para liberar “stress” e, conter o aumento da energia interna em função do aumento da espessura do filme.

Como resultado, a constante de rede tende a atingir valores cada vez mais próximos do valor do volume. Nota-se também que, por serem todos depositados a baixas potências de RF e a temperatura ambiente, não houve mudança de um estado de tensão para compressão em nenhum dos filmes.

4.2.1.3. Propriedades Morfológicas

(i) Topografia Superficial

A variação do tamanho de grão em função da pressão de deposição foi estudada por microscopia de força atômica (AFM). A Figura 4.11 mostra micrografias de AFM para todos os filmes depositados utilizando placas de alumínio metálico como fonte de dopagem. Pode observar-se que todos os filmes apresentam grãos em escala nanométrica. Nota-se, também, que os grãos tendem a ser maiores quando a pressão de deposição aumenta de 0,3 Pa para 3,3 Pa. Quando a pressão de deposição aumenta, as moléculas/átomos desprendidos do alvo sofrem maior número de colisões, durante o deslocamento em direção ao substrato, devido ao maior número de espécies gasosas

presentes na câmara de deposição. Conseqüentemente, chegam à superfície do substrato com baixa mobilidade, possibilitando o crescimento de estruturas com maior tamanho de grão.

A média do tamanho das características granulares das superfícies mostradas nas imagens de AFM é interpretada como “tamanho de grão”. Os tamanhos médios dos grãos de superfície estimados da Figura 4.11 variaram de 110 nm a 370 nm. Observa-se que os cristalitos, estimados por DRX e mostrados na Tabela 1, são menores que os grãos da superfície medidos por AFM. Isso é uma indicação de que os grãos não são cristais simples. Também, observa-se que há um acréscimo no tamanho de grão quando a pressão de deposição aumenta. Pois, quando a taxa de deposição diminui, os átomos que chegam à superfície têm mais tempo para ocuparem uma posição de menor energia.

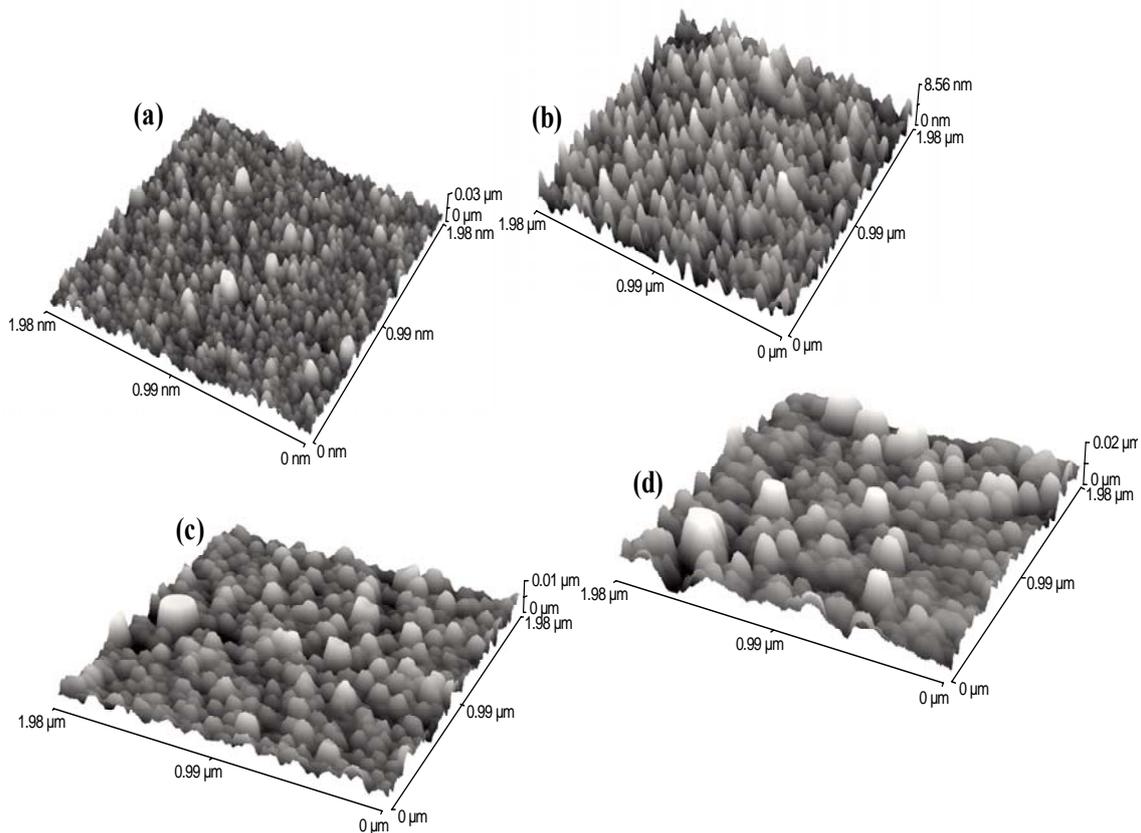


Figura 4.11. Imagens de AFM dos Filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$ e pressões de: (a) 0,3 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,3 Pa, (d) 3,3 Pa.

(ii) Contraste de Fase

A Figura 4.12 ilustra o contraste de fase dos filmes de ZnO:Al da superfície apresentada na Figura 4.11. Quando comparado aos padrões de não-contato das imagens de AFM, as imagens de contraste de fase podem fornecer informações adicionais sobre a composição da superfície.

Pode-se observar na Figura 4.12 a e b um contraste de fase monótono para as superfícies dos filmes depositados a 0,3 e 1,3 Pa e o contraste de fase pode ser observado principalmente nos contornos de grãos. Diferentemente, o comportamento é observado para os filmes depositados a 2,3 e 3,3 Pa onde o contraste de fase varia significativamente ao longo de um grão, assim como entre grãos diferentes. Esta observação pode ser um indício que a forma de dopagem dos filmes varia com o aumento da pressão, como será discutido posteriormente.

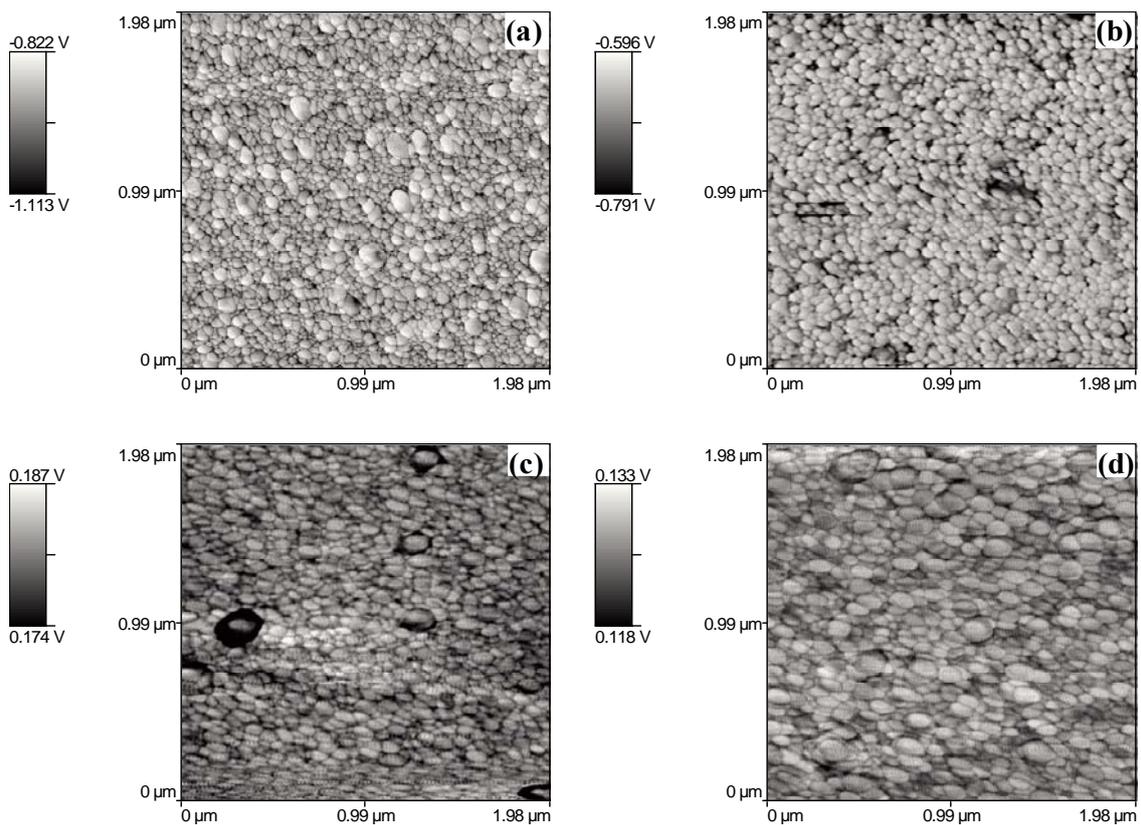


Figura 4.12. Imagens de contraste de fase dos filmes de ZnO:Al depositados a 1,10 W/cm^2 e pressões de: (a) 0,3 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,3 Pa, (d) 3,3 Pa.

4.2.1.4. Propriedades Elétricas

A dependência das propriedades elétricas dos filmes de ZnO:Al depositados à densidade de potência de $1,10 \text{ W/cm}^2$ em função da pressão de deposição está mostrada na Figura 4.13. Observa-se que a resistividade diminui duas ordens de grandeza quando a pressão de deposição aumenta de 0,3 Pa para 3,30 Pa. O menor valor da resistividade elétrica ($5,24 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) foi obtido para os filmes depositados a 3,30 Pa.

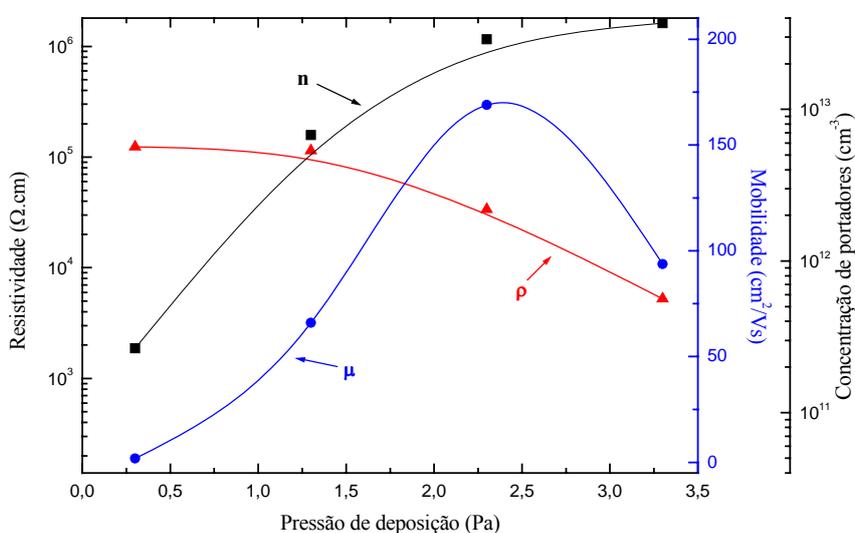


Figura 4.13. Propriedades elétricas em função da pressão de deposição dos filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$.

Uma vez que a análise de XPS foi insuficiente para estimar o estado de ligação do Al, não se pode determinar ao certo como o Al está ligado na matriz do ZnO. No entanto, não se pode afirmar que a diminuição nos valores das resistividades dos filmes seja auxiliada por substituição catiônica. Uma maneira associativa, porém não absoluta, de se ter informações a respeito do efeito de impurezas doadoras na matriz do ZnO é o estudo dos modos vibracional das moléculas. Sabe-se que a dopagem do ZnO com Al aumenta a concentração de portadores de carga no volume dos grãos causando uma região de depleção limitada pelos contornos de grãos, resultando em espalhamentos longitudinais que podem ser representados em forma de picos característicos (TZOLOV, TZENOV et al., 2000).

O ZnO mono ou policristalino com estrutura wurtzita possui doze ramificações de fônons, sendo nove ópticos e três acústicos (DAMEN, PORTO *et al.*, 1966). A Figura 4.14 mostra o espectro Raman para os filmes depósitos a 0,3 e 3,3 Pa. O pico presente a 442 cm^{-1} é típico de ramificações ativas do efeito Raman, originárias de fônons ópticos do ZnO no modo E_2 , já o pico a 580 cm^{-1} deve-se a fônons ópticos longitudinais no modo E_1 (E_{1L}) (BUNDESMANN, ASHKENOV *et al.*, 2003). Entretanto, não se observa no espectro Raman, para os filmes produzidos a 0,3 Pa, as bandas a 516 cm^{-1} e 468 cm^{-1} que geralmente são atribuídas aos modos dos fônons devido ao efeito de campo elétrico na região de depleção como uma resposta as impurezas doadoras presentes (TZOLOV, TZENOV *et al.*, 2000). Já para os filmes depositados a 3,3 Pa estas bandas estão presentes, mas com baixa intensidade, indicando uma possível dopagem dos filmes que explica a queda no valor da resistividade elétrica.

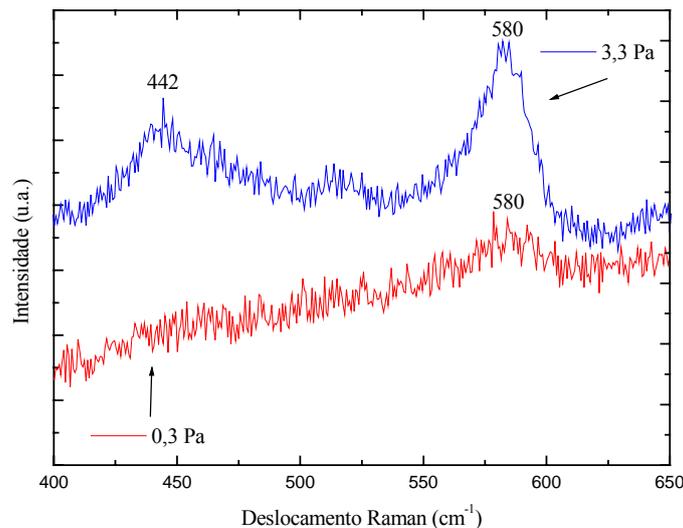


Figura 4.14. Espectro Raman dos filmes de ZnO:Al depositados a pressões de 0,3 e 3,3 Pa e $1,10\text{ W/cm}^2$.

4.2.1.5. Propriedades Ópticas

Os espectros de transmitância dos filmes obtidos a diferentes pressões de deposição está mostrado na Figura 4.15. De suas análises, nota-se claramente que há uma variação no limite da banda, embora todos os filmes apresentem transmitância em torno de 85% e apresentem franjas de interferência. Isto se deve à baixa rugosidade das superfícies destes filmes. A energia da banda óptica proibida (E_g) dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente foi determinada através do coeficiente de absorção α versus a energia do fóton próximo do limite da banda.

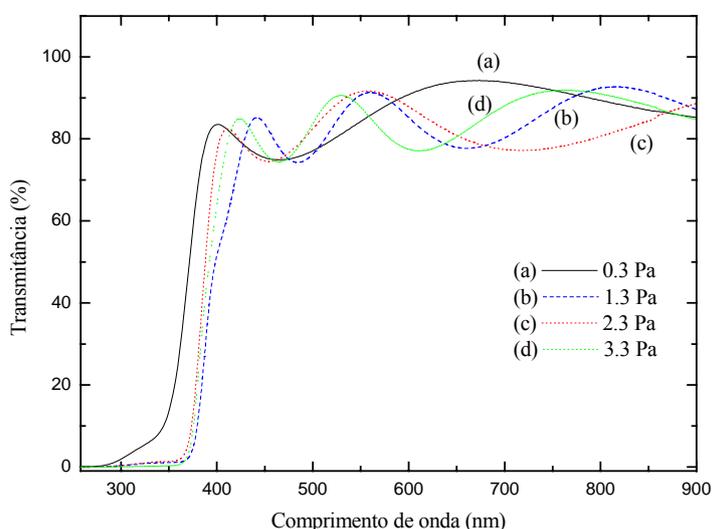


Figura 4.15. Transmitância óptica dos filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$ e pressões de: (a) 0,3 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,3 Pa, (d) 3,3 Pa.

A Figura 4.16 mostra $\alpha^2 \times h\nu$ próximo ao limite da banda. A banda óptica proibida de 3,36 eV (0,3 Pa); 3,21 eV (1,3 Pa); 3,26 eV (2,3 Pa) e 3,17 eV (3,3 Pa) foi deduzida por extrapolação linear. O filme depositado a 0,3 Pa tem a maior energia da banda proibida quando comparado às outras amostras. Como mostrado na literatura, a banda óptica proibida de filmes policristalinos de ZnO é de 3,28-3,30 eV (MINAMI, NANTO *et al.*, 1985; KIM, PARK *et al.*, 1997).

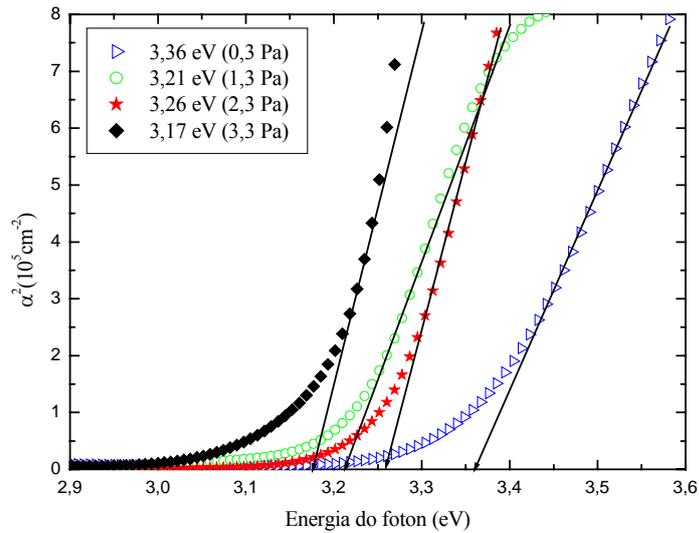


Figura 4.16. Banda óptica proibida dos filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$ e pressões de: (a) 0,3 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,3 Pa, (d) 3,3 Pa..

Para estes filmes, as mudanças nos valores da energia da banda óptica proibida não pode ser atribuídas ao efeito Burstein-Moss, uma vez que não há filmes com altas concentrações de portadores de cargas. Todos os filmes têm concentração de portadores cinco ordens de grandeza abaixo da densidade crítica estimada pelo critério de Mott. De fato, é bastante sugestivo que a variação no valor da energia da banda proibida esteja relacionada ao nível de “stress” que os filmes apresentam ao longo do eixo-c. Esta relação pode ser expressa pela Equação 36 (GHOSH, BASAK *et al.*, 2004):

$$E_g = A - B\sigma_{filme} \quad (36)$$

Da Tabela 1, verifica-se que todos os filmes apresentam “stress” negativo, isto é, de natureza tensiva. Isto faz como que a energia da banda óptica proibida seja alargada devido ao aumento da repulsão entre as bandas $2p$ do oxigênio e $4s$ do zinco (GHOSH, BASAK *et al.*, 2004).

4.3. FILMES DE ZnO DOPADOS COM ALUMÍNIO

Nesta segunda fase do trabalho, serão apresentados os resultados das deposições, utilizando um alvo de ZnO dopado com alumínio (Plasmaterials, composto por um mistura de 98% de ZnO e 2% de Al₂O₃ em peso com pureza de 99,99%).

Novamente, as propriedades elétricas e ópticas dos filmes finos serão apresentadas em função da variação dos parâmetros de deposição: (i) densidade de potência; (ii) pressão de deposição. A distância do alvo ao substrato e o fluxo de Ar foram mantidos constantes nos mesmos valores do primeiro estudo.

As condições de deposição estudadas foram próximas daquelas feitas no estudo anterior, ou seja, para cada valor de pressão de deposição (0,8 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 – 10,0 – 12,0 Pa) variou-se a densidade de potência em: 2,20 – 4,40 – 6,80 – 8,90 -10,96 W/cm².

4.3.1. Controle da Espessura

Para medir as propriedades elétricas e ópticas, foi necessário controlar com rigor a espessura dos filmes, uma vez que as propriedades dos filmes de ZnO mudam em função da espessura.

A taxa de deposição foi determinada através de pré-deposições, onde se mediu a espessuras dos filmes e, dividiu-se pelo tempo de deposição. A Figura 4.17 mostra o gráfico tridimensional dos resultados obtidos para a taxa de deposição em função da densidade de potência e pressão de deposição. O comportamento do gráfico mostra claramente que a taxa de deposição aumenta de 100 para 1200 Å/min quando a densidade varia de 2,20 a 10,96 W/cm². Enquanto, de forma geral, o aumento da pressão ocasiona um comportamento contrário.

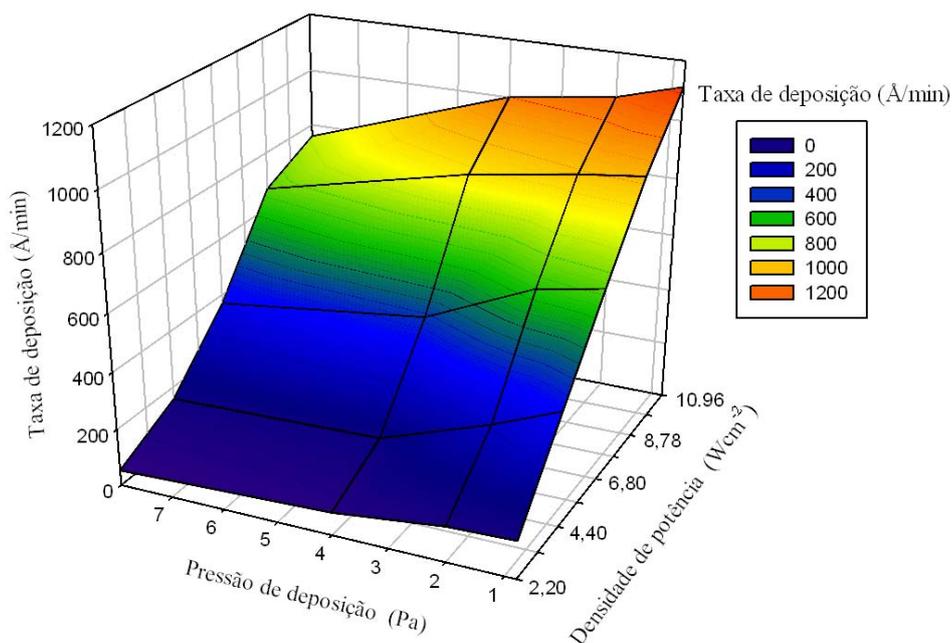


Figura 4.17. Taxa de deposição em função da pressão de deposição e da densidade de potência.

4.3.2. Estudo da Resistividade

A determinação da taxa de deposição foi de extrema importância para depositar todos os filmes com espessura da ordem de $3000 \pm 300 \text{ \AA}$, uma vez que a resistividade elétrica do material também é função da espessura, já comentado anteriormente (HAO, MA *et al.*, 2001).

A Figura 4.18 mostra um gráfico tridimensional da resistividade elétrica dos filmes em função da densidade de potência e pressão de deposição, onde se nota claramente que este parâmetro tem seu valor máximo em $7,52 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ para filmes depositados a $2,29 \text{ W/cm}^2$ e $0,8 \text{ Pa}$.

Por outro lado, os melhores filmes foram depositados na faixa de $4,40$ a $6,80 \text{ W/cm}^2$ e pressão de deposição entre $0,8 \text{ Pa}$ a $8,0 \text{ Pa}$. Com o objetivo de aperfeiçoar os resultados, novas seqüências foram depositadas nesta faixa e os resultados serão apresentados a seguir.

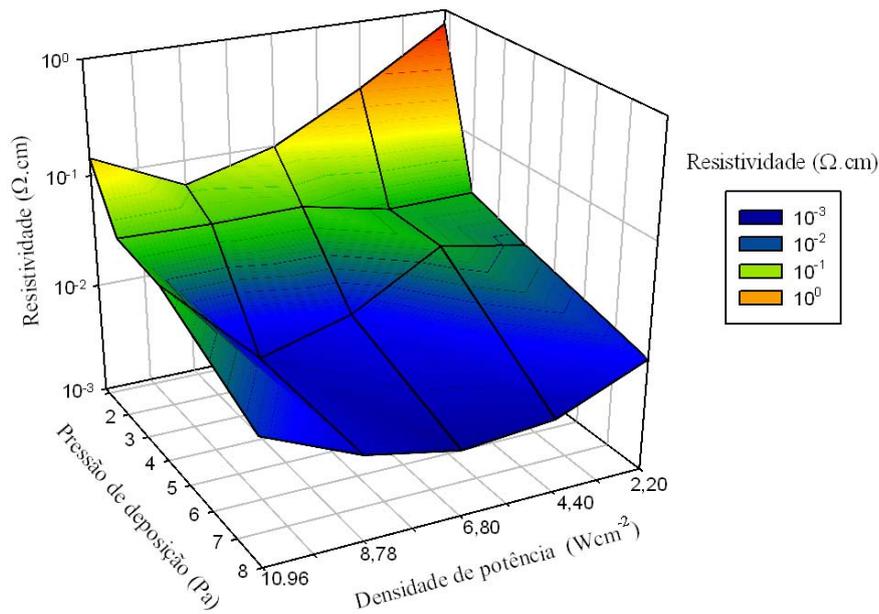


Figura 4.18. Gráfico tridimensional da resistividade elétrica dos filmes em função da densidade de potência e pressão de deposição.

4.3.3. Otimização das Propriedades dos Filmes

4.3.3.1. Propriedades elétricas

A resistividade dos filmes de ZnO:Al é menor que a dos filmes de ZnO sem dopante. A explicação mais plausível para os menores valores de resistividade dos filmes de ZnO:Al é atribuída à contribuição de íons de Al que substituem íons de Zn na rede do ZnO. Por outro lado, existem também outros fatores que aumentam a resistividade dos filmes, como a concentração de Al e Zn em sítios intersticiais, vacâncias de oxigênio e espalhamentos dos elétrons pelos contornos de grãos e impurezas ionizadas. A variação da resistividade elétrica, concentração e mobilidade dos portadores de carga para os filmes de ZnO:Al depositados à densidade de potência de 4,40 e 6,80 W/cm² e diferentes pressões de trabalho estão mostrados na Figura 4.19 (a e b).

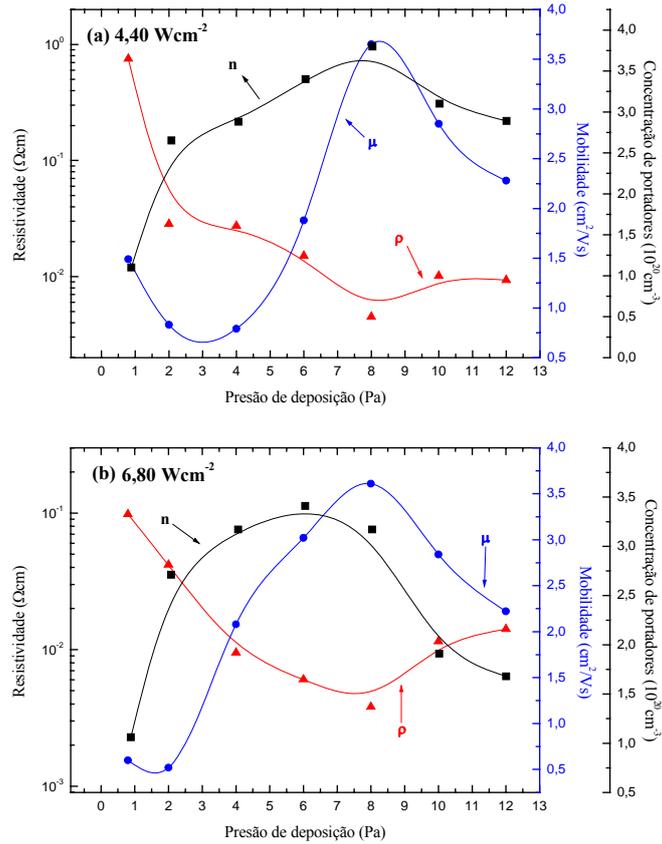


Figura 4.19. Variação da resistividade, concentração de portadores de carga e mobilidade Hall para os filmes de ZnO:Al depositados a diferentes pressões de trabalho em função a densidades de potência de: (a) 4,40 W/cm² e (b) 6,80 W/cm².

Quando a pressão de deposição aumenta de 0,8 para 8,0 Pa, a resistividade diminui gradualmente de $7,51 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ para o valor mínimo de $4,50 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, e de $9,81 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ para o valor mínimo de $3,80 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ para 4,40 e 6,80 W/cm², respectivamente. Todavia, a resistividade aumenta rapidamente quando a pressão de deposição excede o valor de 8,0 Pa.

A influência da pressão de deposição na estrutura cristalina e na morfologia superficial é constatada pela mudança da mobilidade e da concentração dos portadores. Este fato é comprovado pelas imagens de AFM que serão mostradas no próximo item. Da análise dos dados da Tabela 2, observa-se que os filme de ZnO:Al depositados a 0,8 e 12,0 Pa possuem tamanho de grão menores quando comparados aos filmes depositados a 8,0 Pa, conseqüentemente, existe um aumento do espalhamento dos

portadores nos contornos de grão, fazendo que a mobilidade destes portadores reduza. No entanto, o decréscimo na concentração de portadores poderia ser explicado pela adsorção de átomos de oxigênio na superfície dos grãos, funcionando como armadilhas aos elétrons. Por outro lado, os dados mostram que todos os filmes de ZnO:Al apresentam uma concentração de portadores de carga da ordem de 10^{20} cm^{-3} , indicando que os filmes são altamente degenerados. Contudo, é importante verificar se este efeito deve-se à contribuição de íons de Al que substituem íons de Zn na rede do ZnO, a vacâncias de oxigênio ou a presença de Al e Zn em sítios intersticiais. Da Equação 12, citada na seção 2.7, pode-se calcular a variação teórica da concentração dos portadores de carga em função da respectiva mobilidade.

Para este cálculo, assume-se que todas as impurezas são ionizadas, ou seja, $n_e = N_i$ (ELLMER, 2001). A Figura 4.20 mostra os valores teóricos (obtidos pela Equação 32 para $Z=1, 2, 3$) e experimentais da mobilidade em função da concentração dos portadores de carga dos filmes de ZnO:Al.

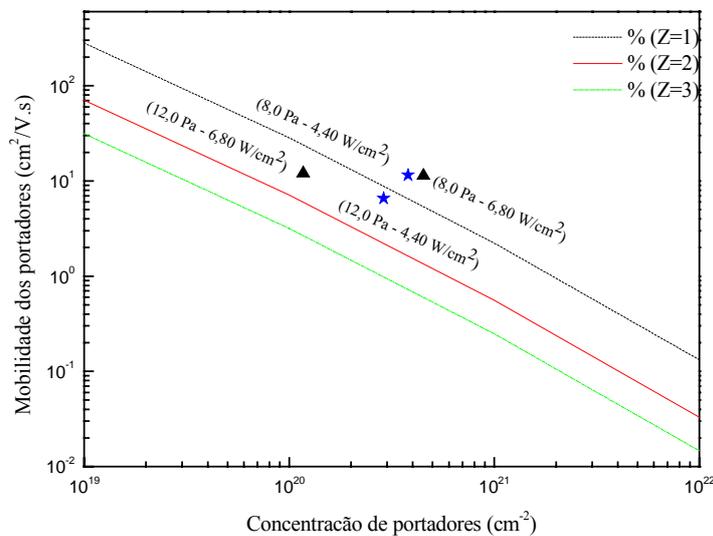


Figura 4.20. Relação entre mobilidade e o número de portadores de carga ($Z=1, Z=2$ e $Z=3$) para os filmes de ZnO:Al depositados a 8,0 e 12,0 Pa com densidade de potência de 4,40 e 6,80 W/cm^2 .

Nota-se claramente que os dados experimentais estão de acordo com a curva $Z=1$. É bastante sugestivo que o Al dopante libera um portador livre na rede do ZnO, que pode acontecer quando átomos de Al substitui átomos de Zn no cristal do ZnO. Por outro lado, dopagem intrínseca ($Z=2$) por vacância de oxigênio e zinco intersticiais ($Z=3$) não foram encontrados para os filmes de ZnO:Al.

4.3.3.2. Propriedades Morfológicas

A dependência do tamanho de grão e da rugosidade média quadrática (RMS) em função da pressão de deposição para os filmes de ZnO:Al depositados a densidades de potência de 4,40 e 6,80 W/cm² e pressões de deposição de 0,8 Pa; 8,0 Pa e 12,0 Pa foram estudadas por AFM.

Observa-se, da Figura 4.21 que a morfologia da superfície dos filmes de ZnO:Al é fortemente influenciada pelas diferentes densidades de potência e pressões de deposição utilizadas no experimento. E, está de acordo com o modelo de Thornton. A temperatura de fusão do ZnO (T_m) é 2250 K e a temperatura induzida no substrato (T_s) para os filmes depositados a densidades de potência de 4,40 e 6,80 W/cm² estiveram em torno de 70 e 90°C, respectivamente. Deste modo, T_s/T_m são 0,15 (4,40 W/cm²) e 0,16 (6,80 W/cm²). Observa-se, da Figura 4.21 (a, c, d) que a estrutura da superfície corresponde a Zona I para os filmes depositados a pressão de deposição de 0,8 e 12,0 Pa, cujas características são grãos que crescem como estruturas colunares e superfícies relativamente rugosas de modo que os contornos não são nítidos, como mostra a Figura 4.21 (b, d, f). Quando a pressão de deposição é 8,0 Pa, os filmes depositados a densidades de potência de 4,40 e 6,80 W/cm² apresentam um aumento da rugosidade da superfície de modo que a estrutura de zona dos filmes transita da zona I para a zona T consistindo de contornos de grãos nítidos.

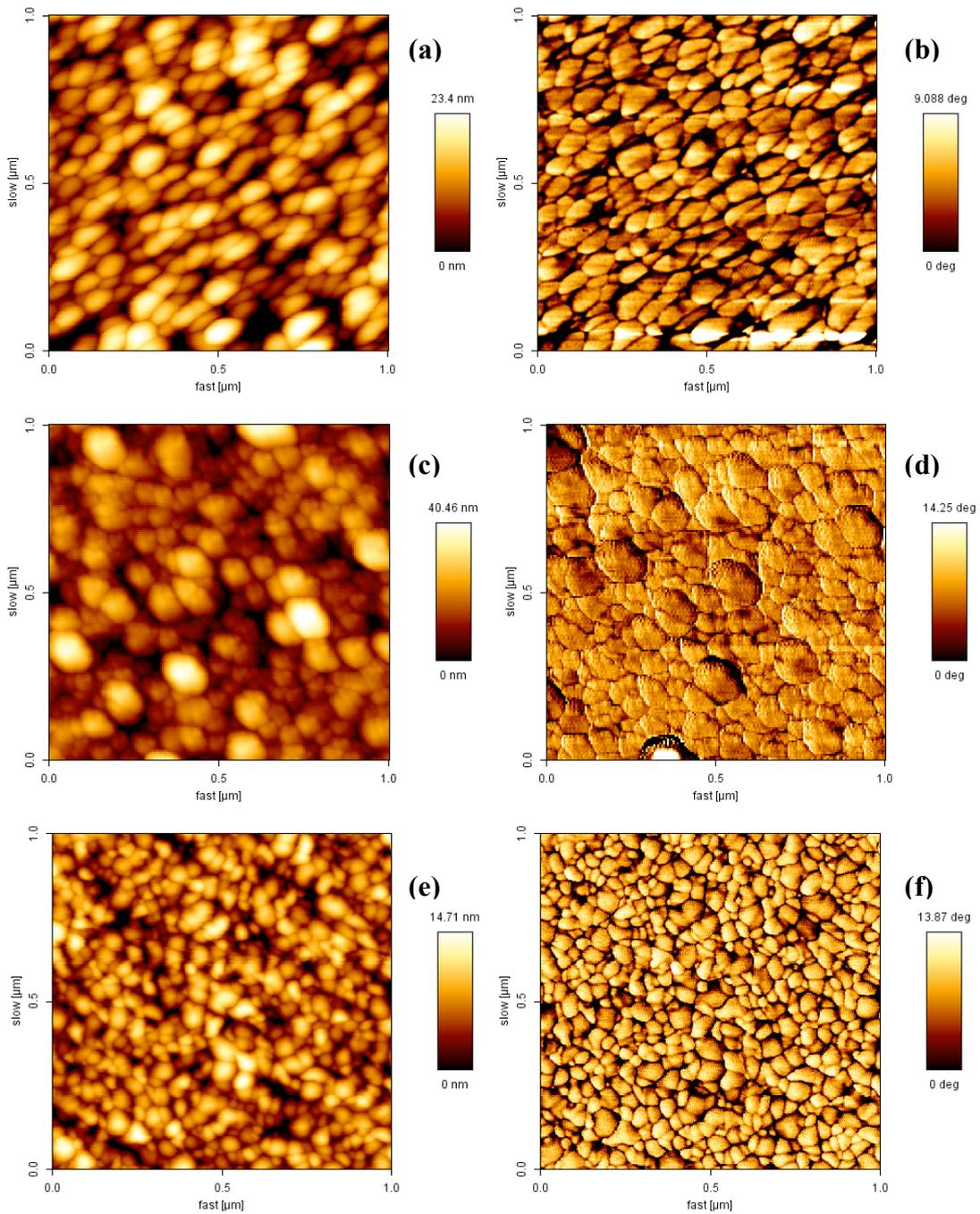


Figura 4.21. Imagem de AFM da topografia (a), (c) e (e) e contraste de fase (b), (d) e (f) dos filmes finos de ZnO:Al depositados a $4,40 \text{ W/cm}^2$ várias pressões de deposição: (a) e (b) 0,8 Pa, (c) e (d) 8,0 Pa, (e) e (f) 12,0 Pa.

Tabela 2: Valores estimados para tamanho de grão e RMS obtidos por AFM para os filmes de ZnO:Al

<i>Pressão de deposição (Pa)</i>	4,40 W/cm²		6,80 W/cm²	
	<i>Tamanho de grão (nm)</i>	<i>Rugosidade RMS</i>	<i>Tamanho de grão (nm)</i>	<i>Rugosidade RMS</i>
0,8	90,0 ± 3,16	3,52	83,0 ± 3,26	3,15
8,0	136,50 ± 4,75	7,04	134,50 ± 5,26	4,87
12,0	87,50 ± 3,97	2,80	59,25 ± 4,68	3,08

A rugosidade média quadrática e o tamanho médio de grãos dos filmes de ZnO:Al estão resumidos na Tabela 2. Os tamanhos de grãos medidos das imagens de AFM para os filmes de ZnO:Al depositados a densidade de potência de 4,40 W/cm² foram estimados em 90,0 nm (0,8 Pa), 136,50 nm (8,0 Pa), 87,50 nm (12,0 Pa), com RMS variando de 3,52 a 2,80 nm. Para os filmes depositados a densidade de potência de 6,80 W/cm², o tamanho de grãos estiveram em torno de 83,0 nm (0,8 Pa), 134,50 nm (8,0 Pa), 59,25 nm (12,0 Pa), com RMS variando de 3,15 a 3,08 nm, conforme foi mostrado na tabela.

4.3.3.3. Propriedades ópticas

A variação da transmitância óptica para os filmes de ZnO:Al depositados a densidade de potência de 4,40 W/cm² e 6,80 W/cm² e diferentes pressões de deposição estão mostrados na Figura 4.22a e b. Pode notar-se que a pressão de deposição tem uma pequena influência na transmitância óptica, na região do visível. Subtraindo-se a absorção da lâmina de vidro usado como substrato, a média das transmitâncias ópticas dos filmes de ZnO:Al estiveram em torno de 86% para 90%. É evidente que a morfologia dos filmes muda com o aumento da pressão de deposição, mas as propriedades ópticas dos filmes de ZnO:Al não foram afetadas pela rugosidade da superfície no presente caso.

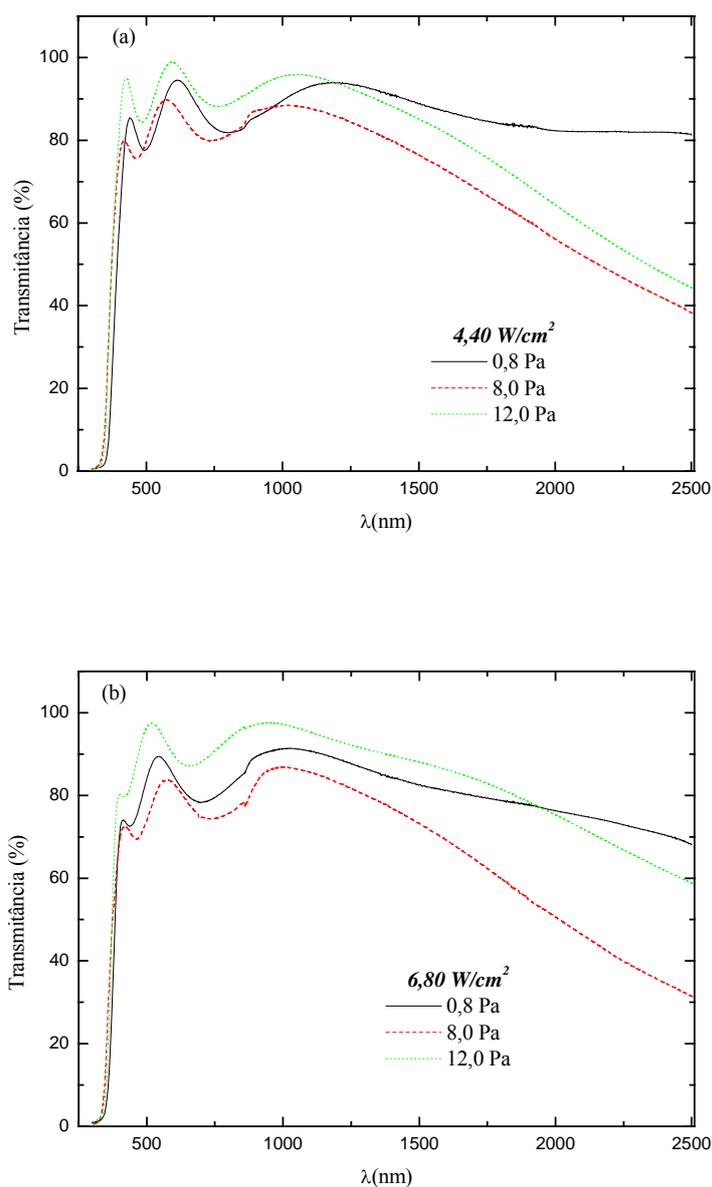


Figura 4.22. Transmitância óptica dos filmes de ZnO:Al depositados a diferentes pressões de trabalho e a densidades de potência de: (a) 4,40 W/cm² e (b) 6,80 W/cm².

Pode ser visto, também, que todos os filmes apresentam o mesmo limite do degrau de absorção na região ultravioleta do espectro, ou seja, não houve deslocamentos do limite de absorção para a região do azul com o aumento da pressão de deposição.

A energia da banda óptica proibida (E_g) dos filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente foi determinada através do quadrado do coeficiente de absorção vs a energia do fóton incidente ($\alpha^2 \times h\nu$) próximo ao limite da banda para filmes de

ZnO:Al. A Figura 4.23 a e b mostra a banda óptica proibida de 3,27 eV (0,8 Pa); 3,48 eV (8,0 Pa) e 3,45 eV (12,0 Pa) para filmes depositados a $4,40 \text{ W/cm}^2$ e de 3,30 eV (0,8 Pa); 3,51 eV (8,0 Pa) e 3,42 eV (12,0 Pa) para os filmes depositados a $6,80 \text{ W/cm}^2$ foram deduzidas por extrapolação linear. Para os filmes depositados com densidades de potências $4,40$ e $6,80 \text{ W/cm}^2$, os valores mais elevados da energia da banda proibida foram obtidos para os filmes depositados a pressão de deposição igual a 8,0 Pa. Estas mudanças nos valores da energia da banda óptica proibida podem ser atribuídas ao efeito Burstein-Moss, causado pelo aumento da concentração de elétrons livres devido ao Al dopante.

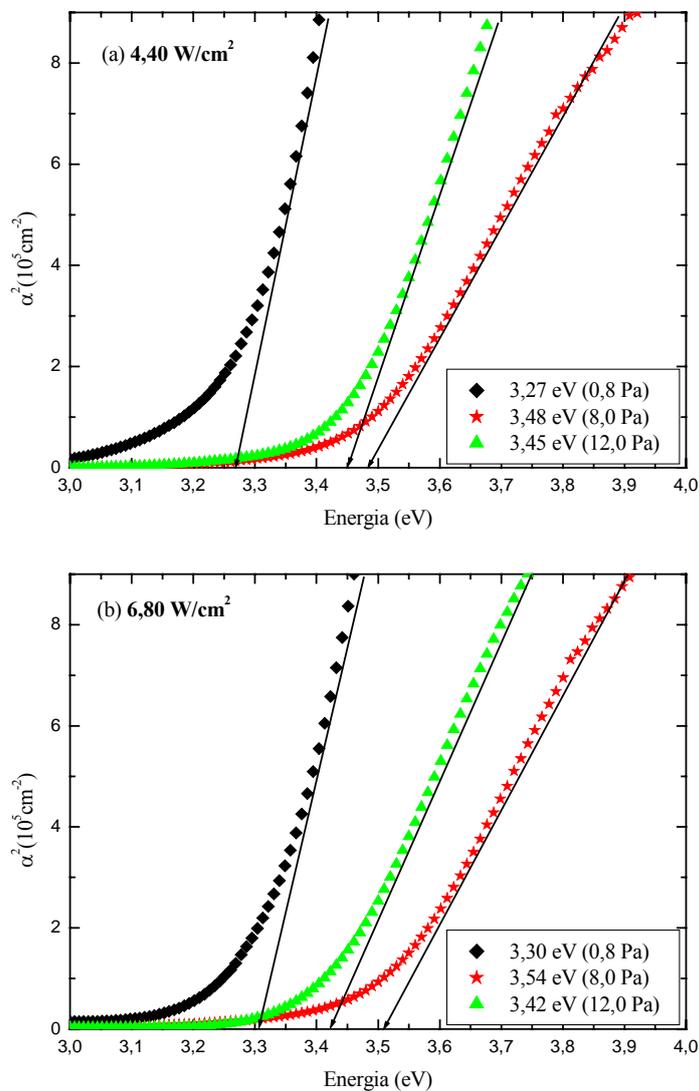


Figura 4.23. Coeficiente de absorção ao quadrado vs a energia do fóton para três filmes de ZnO:Al depositados a diferentes pressões de trabalho e a densidades de potência de: (a) $4,40 \text{ W/cm}^2$ e (b) $6,80 \text{ W/cm}^2$.

Outra maneira de se pensar a respeito dessas mudanças é quando o coeficiente de absorção dos portadores livres para se mover na banda (α) é relacionado ao comprimento de onda (λ) do infravermelho próximo, obtém-se a frequência do plasma λ^p . Para absorver um fóton, os portadores sofrem uma transição para um estado de mais alta energia, com conservação de momento. Conseqüentemente, podem acontecer espalhamentos pela rede ou por impurezas. Sabe-se, da teoria de Drude, que as oscilações de um elétron direcionado por um campo elétrico periódico num metal resultam numa dependência que aumenta como $\lambda^{2,0}$. Entretanto, a colisão com a rede de um semiconductor, resulta em espalhamentos por fônons acústicos, que acompanhando um aumento no coeficiente de absorção como $\lambda^{1,5}$. E, espalhamentos por fônons ópticos que dão uma dependência em $\lambda^{2,5}$. Enquanto que espalhamentos por impurezas doadoras resulta numa dependência de compreendida entre $\lambda^{3,0}$ e $\lambda^{3,5}$ (LU, FUJITA *et al.*, 2007; PANKOV, 1971). Em geral, todos os três modos de espalhamentos ocorrerão e o resultado da absorção dos portadores livres (α) é expressa pela soma dos três processos como mostra a Equação 37:

$$\alpha = A\lambda^{1,5} + B\lambda^{2,5} + C\lambda^{3,5} \quad (37)$$

Onde A , B e C são constantes.

O modo dominante de espalhamento será dependente da concentração de impurezas. O expoente p na dependência λ^p pode ser aumentado com o aumento da dopagem. A Figura 4.24 mostra a variação de $\ln(\lambda)$ e $\ln(\alpha)$. A relação entre eles é linear e as inclinações das retas são de $\sim 3,2$ e $3,5$ para os filmes depositados a $4,40 \text{ W/cm}^2$ e $6,80 \text{ W/cm}^2$, respectivamente. Ambos os filmes analisados foram depositados a $8,0 \text{ Pa}$. É bastante sugestivo, que as mudanças nas propriedades ópticas desses filmes devem-se principalmente aos espalhamentos devido a impurezas doadoras (Al).

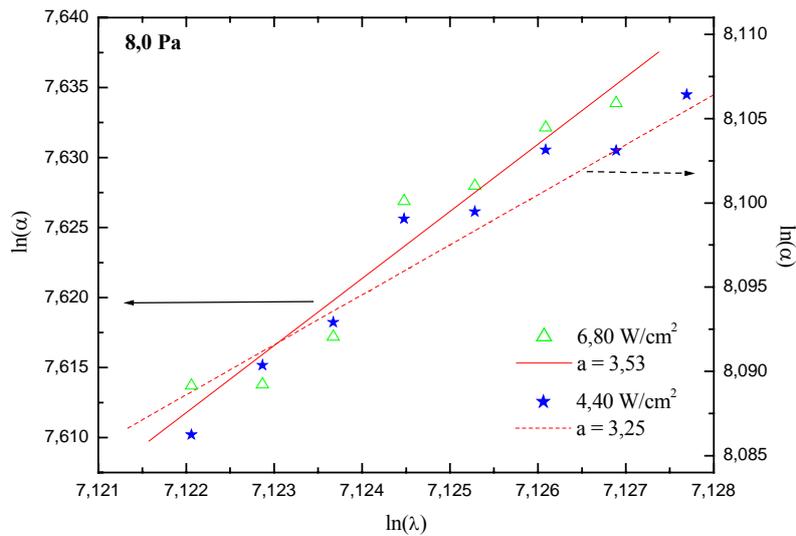


Figura 4.24. Variação de $\ln(\lambda)$ x $\ln(\alpha)$ para filmes de ZnO:Al depositados 8,0 Pa a densidades de potência de 4,40 W/cm² e 6,80 W/cm².

4.3.3.4. Figura de Mérito

As características dos filmes finos condutores e transparentes podem ser representadas segundo a quantidade chamada de Figura de mérito definida pela Equação 20. A maior parte dos filmes finos condutores e transparentes têm figura de mérito (FM) entre 0,5 e 2,5 Ω^{-1} (HU, GORDON, 1992). A dependência da (FM) em função da pressão de deposição está mostrada na Figura 4.25. Nota-se que a pressão de deposição tem influência na figura de mérito. O valor máximo obtido foi (36,95 Ω^{-1}) para os filmes de ZnO:Al depositados a 0,8 Pa, e a melhor FM foi 1,29 Ω^{-1} para os filmes depositados a 8,0 Pa.

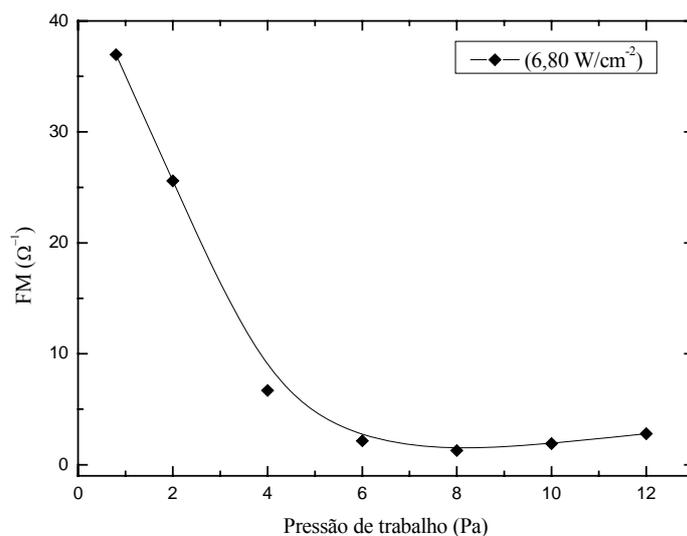


Figura 4.25. Figura de mérito em função da pressão de deposição dos filmes de ZnO:Al ($6,80 \text{ W/cm}^2$).

4.4. COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DOPADOS USANDO DOIS MÉTODOS DIFERENTES

Extensivas investigações, a respeito da contribuição do dopante na queda do valor da resistividade elétrica dos filmes de ZnO:Al, já estiveram em debate anteriormente. Porém, não foi possível determinar o fator que contribuiu para a diminuição da resistividade elétrica com o aumento da pressão de deposição. A fim de obter-se uma explicação consistente a respeito dessa melhoria nos valores das resistividades, investigou-se, por meio de comparação, as propriedades elétricas dos filmes apresentadas no item 4.2.1.4 e de filmes de ZnO dopados com Al pelo método descrito no item (ii) da seção 3.3.3. Além de estudos qualitativos, por imagens de SEPM, da distribuição de potencial elétrico nas superfícies dos filmes.

Os resultados das propriedades elétricas em função da pressão de deposição dos filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$ produzidos pelo método (ii) estão apresentados na Figura 4.26. Observa-se que a resistividade de todos os filmes depositados também diminuiu com o aumento da pressão de deposição, como já

observado para filmes depositados pelo método (i), utilizando placas de alumínio metálico dispostas sobre o alvo de ZnO.

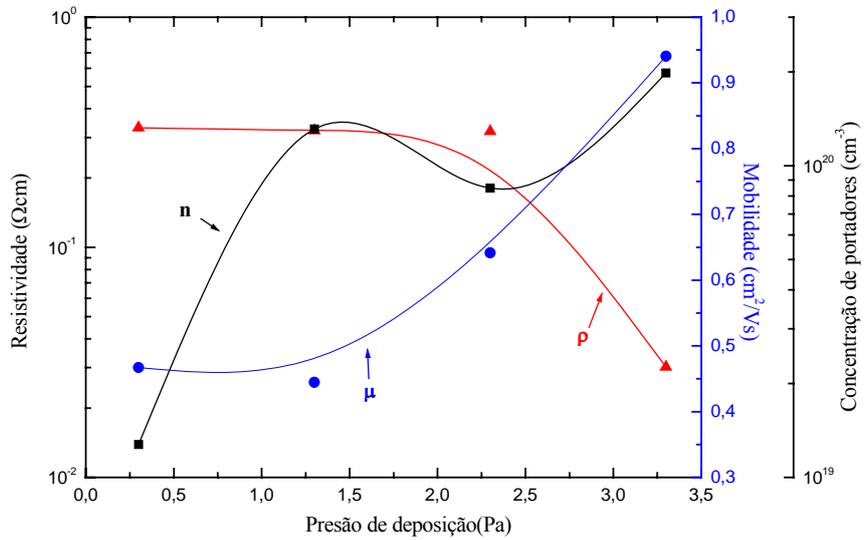


Figura 4.26. Propriedades elétricas em função da pressão de deposição dos filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$ usando alvo comercialmente dopado.

Comparando a Figura 4.26 com a Figura 4.14, nota-se claramente que a resistividade diminui cinco ordens de grandeza quando diferentes alvos foram utilizados. Entretanto, observa-se da Figura 4.27 que os filmes (método (ii)) apresentam concentração média de 2,0 mol% de Al enquanto que utilizando placas de alumínio como dopante (método (i)), apresentam concentração de alumínio pouco acima de 1,2 mol%, como mostrado na Figura 4.8.

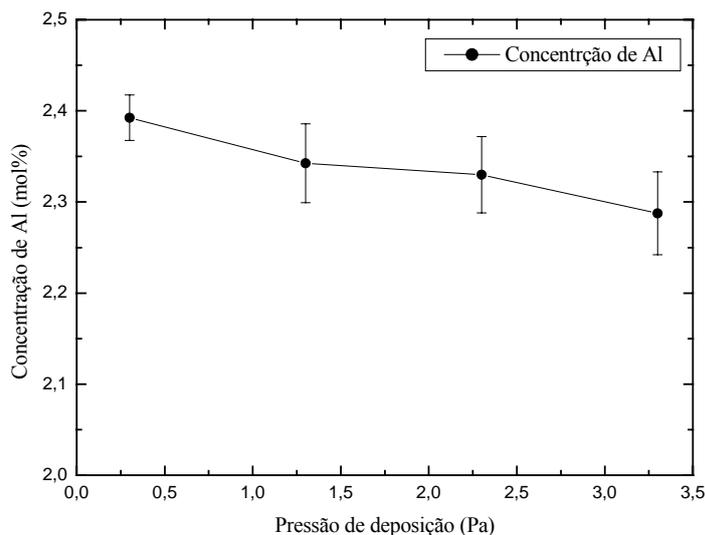


Figura 4.27. Concentração de Al dopante em função da pressão de deposição dos filmes de ZnO:Al depositados a $1,10 \text{ W/cm}^2$ pelo método (ii).

Investigações qualitativas da distribuição de cargas elétricas na superfície dos filmes depositados pela técnica que utiliza Al metálico sobre o Alvo de ZnO foram obtidas por meio de microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM). A Figura 4.28 apresenta as imagens de topografia e SEPM dos filmes depositados à pressão de deposição de 0,30 Pa e 3,30 Pa e densidade de potência $1,10 \text{ W/cm}^2$. Observa-se da Figura 4.28b e d que os grãos têm potenciais elétricos mais negativos que os contornos tanto nos pontos mais elevados da superfície quanto em regiões de depressões no filmes. A diferença de potencial elétrico entre os grãos e os contornos é de $-2,26 \text{ V}$ e $-0,37 \text{ V}$ para os filmes depositados a 0,30 Pa e 3,30 a $1,10 \text{ W/cm}^2$, respectivamente.

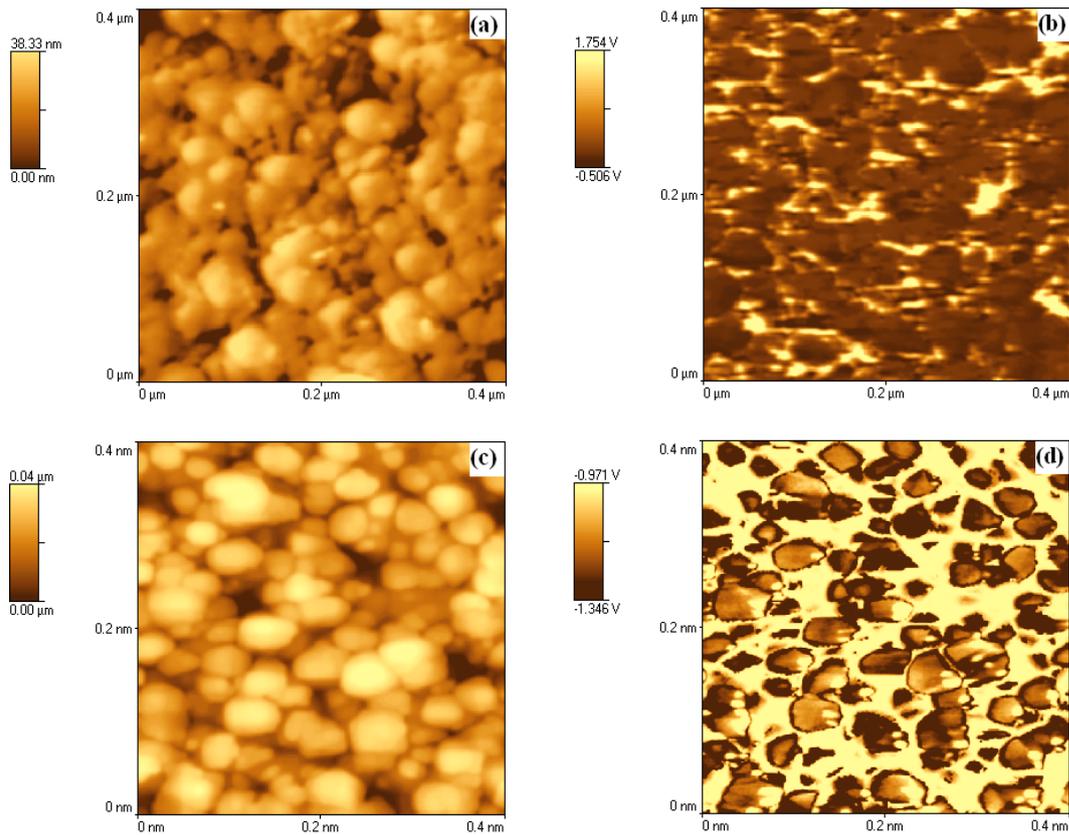


Figura 4.28. Imagem de AFM da topografia (a), (c) e SEPM (b), (d) dos filmes finos de ZnO:Al depositados pelo método (i) a $1,10 \text{ W/cm}^2$ e: (a) e (b) a $0,3 \text{ Pa}$, (c) e (d) $3,3 \text{ Pa}$.

Infere-se das imagens de SEPM que os pontos escuros, correspondentes às regiões com potencial elétrico mais negativo, são sugestivamente atribuídos à redução da concentração de portadores no volume dos grãos. Sabe-se que o ZnO exibe condutividade do tipo-n com elétrons movendo-se na banda de condução como portadores. Tomando-se como verdade esta suposição, presume-se que os filmes de ZnO dopados pelo método (i) e depositados à temperatura ambiente e baixas pressões, apresentam uma pequena região de depleção entre grãos pouco condutores. Já para filmes depositados à alta pressão, a parcela da superfície que apresenta potencial menos negativo é maior indicando menor resistividade.

Das análises qualitativas da distribuição de cargas elétricas na superfície dos filmes depositados pela técnica que utiliza Al metálico sobre o Alvo de ZnO, especula-se que a explicação mais consistente para redução no valor da resistividade com o aumento da pressão de deposição deva-se ao melhoramento da cristalinidade dos filmes com o aumento da pressão. Visto que grãos maiores reduzem a quantidade de contornos

e, conseqüentemente, os espalhamentos dos portadores de carga nessas regiões. Entretanto, comparando-se os valores da resistividade elétrica dos filmes depositados pelos dois métodos de dopagem, observa-se que há uma diferença de cinco ordens de grandeza. Atribui-se, tal comportamento à baixa quantidade de Al nos filmes, assumindo que estes átomos dopantes estejam em sítios substitucionais. No entanto, ambas as suposições podem ser consideradas como corretas.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Obteve-se filmes de ZnO:Al depositados pela técnica de pulverização catódica assistida por rádio-frequência à temperatura ambiente com resistividades variando entre 10^5 a 10^{-3} Ωcm e transparência acima de 86% usando dois diferentes métodos de dopagem. Para os filmes depositados com cada método, conclui-se:

5.1. Filmes dopados utilizando o alvo de ZnO com placas de Al - método (i)

- a) O uso de alumínio sobre o alvo de ZnO limitou a faixa de pressão de deposição de 0,3 a 3,3 Pa e a densidade de potência em valores menores ou iguais $1,10 \text{ W/cm}^2$, já que o alumínio fundira-se sobre o alvo cerâmico. Conseqüentemente, a taxa de deposição foi bastante baixa, cerca de 80 \AA/min , aumentando em demasia o tempo de deposição.
- b) A quantidade de Al nos filmes esteve abaixo do limite da solubilidade sólida, como foi constatado por EDS.
- c) Os filmes depositados apresentaram orientação preferencial (002). A posição dos picos deslocou-se para valores maiores em função do aumento da pressão de deposição.
- d) Todos os filmes foram depositados apresentaram-se em estado de tensão, de modo que a tensão diminuiu em função do aumento da pressão de deposição.
- e) O aumento da pressão de deposição (de 0,3 a 3,3 Pa) teve grande influência no tamanho de grão dos filmes, que também aumentou de 9,52 a 35,36 nm.
- f) O aumento da pressão (de 0,30 a 3,3 Pa) teve influência na energia da banda óptica proibida, que diminuiu cerca de 0,19 eV.
- g) Embora a resistividade elétrica dos filmes tenha mostrado uma tendência de queda com o aumento da pressão de deposição (menor valor $\sim 5,24 \times 10^3 \Omega\text{.cm}$), este valor é bastante alto quando comparado à maioria dos trabalhos da literatura ($\sim 10^{-3} \Omega\text{.cm}$).
- h) A variação das propriedades elétricas foi relacionada às mudanças nos modos vibracionais da rede como observado por Espectroscopia Raman e também por imagens de SEPM.
- i) Conclui-se que este método não apresentou uma forma eficaz de dopagem para os filmes condutores e transparentes de óxido de zinco dopados com alumínio.

5.2. Filmes dopados utilizando alvo comercial - método (ii)

- a) Usando-se o alvo comercial dopado com 2%Al₂O₃, depositou-se filmes condutores e transparentes de ZnO:Al com boas propriedades elétricas e ópticas.
- b) O aumento da pressão de deposição (de 0,8 a 8,0 Pa) teve grande influência no tamanho de grão dos filmes, que tiveram suas proporções aumentadas (de ~ 90,0 a 136,50 nm). No entanto, para pressões de deposição acima de 8,0 Pa, os grãos apresentaram uma leve tendência de queda.
- c) A energia da banda óptica proibida teve seu valor máximo (3,52 eV) para filmes depositados a 8,0 Pa e densidade de potência de 6,80 W/cm².
- d) Quando a pressão de deposição variou de 0,8 a 8,0 Pa, a resistividade elétrica dos filmes de ZnO:Al diminuiu, mas aumentou suavemente para pressões maiores que 8,0 Pa.
- e) O menor valor para a resistividade elétrica ($\sim 3,83 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) foi alcançado quando os filmes foram depositados a 8,0 Pa e 6,80 W/cm².
- f) Concluiu-se que este método apresenta uma forma eficaz para depositar filmes condutores e transparentes de óxido de zinco dopado com alumínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BÄDEKER, K., 1907, "Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen." Annalen der Physik, v.327, n.4, pp.749 - 766.
- BATEMAN, T. B., 1962, "Elastic Moduli of Single-Crystal Zinc Oxide." Journal of Applied Physics, v.33, n.11, pp.3309.
- BEYER, W., HUPKES, J., STIEBIG, H., 2007, "Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics." Thin Solid Films, v.516, pp.147-154.
- BRAGA, M., COSTA, C. A. R., LEITE, C. A. P., et al., 2001, "Scanning electric potential microscopy imaging of polymer latex films: Detection of supramolecular domains with nonuniform electrical characteristics." Journal of Physical Chemistry B, v.105, n.15, pp.3005-3011.
- BUNDESMANN, C., ASHKENOV, N., SCHUBERT, M., et al., 2003, "Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li." Applied Physics Letters, v.83, n.10, pp.1974-1976.
- BURSTEIN, E., 1954, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb." Physical Review, v.93, n.3, pp.632-633.
- CHEN, M., WANG, X., YU, Y. H., et al., 2000, "X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films." Applied Surface Science, v.158, n.1-2, pp.134-140.
- COUTTS, T. J., YOUNG, D. L., LI, X. N., 2000, "Characterization of transparent conducting oxides." Mrs Bulletin, v.25, n.8, pp.58-65.
- DAMEN, T. C., PORTO, S. P. S., TELL, B., 1966, "Raman Effect in Zinc Oxide." Physical Review, v.142, n.2, pp.570.
- DIMOVA-MALINOVSKA, D., TZENOV, N., TZOLOV, M., et al., 1998, "Optical and electrical properties of RF magnetron sputtered ZnO : Al thin films." Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, v.52, n.1, pp.59-62.

- DRESSEL, M., 2002, "Electrodynamics of Solids - Optical Properties of Electrons in Matter", Cambridge (UK), Cambridge University Press.
- DRUDE, P., 1900, "Zur Elektronentheorie der Metalle." Annalen der Physik, v.306, n.3, pp.566-613.
- ELLMER, K., 2000, "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties." Journal of Physics D-Applied Physics, v.33, n.4, pp.R17-R32.
- ELLMER, K., 2001, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit." Journal of Physics D-Applied Physics, v.34, n.21, pp.3097-3108.
- ERGINSOY, C., 1950, "Neutral Impurity Scattering in Semiconductors." Physical Review, v.79, n.6, pp.1013-1014.
- FOX, M., 2001, Optical Properties of Solids. Oxford (UK), Oxford Academic Press.
- FU, E. G., ZHUANG, D. M., ZHANG, G., et al., 2004, "Properties of transparent conductive ZnO : Al thin films prepared by magnetron sputtering." Microelectronics Journal, v.35, n.4, pp.383-387.
- GALEMBECK, A., COSTA, C. A. R., DA SILVA, M., et al., 2001, "Scanning electric potential microscopy imaging of polymers: electrical charge distribution in dielectrics." Polymer, v.42, n.11, pp.4845-4851.
- GAWLAK, C. J., AITA, C. R., 1983, "Stress Relief of Basal Orientation Zinc-Oxide Thin-Films by Isothermal Annealing." Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, v.1, n.2, pp.415-418.
- GERMANICUS, R. C., PICARD, E., DOMENEGES, B., et al., 2007, "Microstructure and electrical characterization based on AFM of very high-doped polysilicon grains." Applied Surface Science, v.253, n.14, pp.6006-6012.
- GHOSH, R., BASAK, D., FUJIHARA, S., 2004, "Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films." Journal of Applied Physics, v.96, n.5, pp.2689-2692.

- GRANQVIST, C. G., HULTAKER, A., 2002, "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications." Thin Solid Films, v.411, n.1, pp.1-5.
- HAACKE, G., 1976, "New Figure of Merit for Transparent Conductors." Journal of Applied Physics, v.47, n.9, pp.4086-4089.
- HAMBERG, I., GRANQVIST, C. G., 1986, "Evaporated Sn-Doped In₂O₃ Films - Basic Optical-Properties and Applications to Energy-Efficient Windows." Journal of Applied Physics, v.60, n.11, pp.R123-R159.
- HAO, X. T., MA, J., ZHANG, D. H., et al., 2002, "Thickness dependence of structural, optical and electrical properties of ZnO : Al films prepared on flexible substrates." Applied Surface Science, v.189, n.1-2, pp.18-23.
- HU, J. H., GORDON, R. G., 1992, "Textured Aluminum-Doped Zinc-Oxide Thin-Films from Atmospheric-Pressure Chemical-Vapor Deposition." Journal of Applied Physics, v.71, n.2, pp.880-890.
- ISLAM, M. N., GHOSH, T. B., CHOPRA, K. L., et al., 1996, "XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films." Thin Solid Films, v.280, n.1-2, pp.20-25.
- JEONG, S. H., BOO, J. H., 2004, "Influence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering." Thin Solid Films, v.447, pp.105-110.
- JIANG, X., WONG, F. L., FUNG, M. K., et al., 2003, "Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices." Applied Physics Letters, v.83, n.9, pp.1875-1877.
- JIN, Z. C., HAMBERG, I., GRANQVIST, C. G., 1988, "Optical-Properties of Sputter-Deposited ZnO-Al Thin-Films." Journal of Applied Physics, v.64, n.10, pp.5117-5131.
- JU, S. Y., FACCHETTI, A., XUAN, Y., et al., 2007, "Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics." Nature Nanotechnology, v.2, n.6, pp.378-384.

- KAZMERSKI, L. L., BERRY, W. B., ALLEN, C. W., 1972, "Role of defects in determining the electrical properties of CdS thin films. I. Grain boundaries and surfaces." Journal of Applied Physics, v.43, n.8, pp.3521.
- KIM, J. H., DU AHN, B., LEE, C. H., et al., 2008, "Characteristics of transparent ZnO based thin film transistors with amorphous HfO₂ gate insulators and Ga doped ZnO electrodes." Thin Solid Films, v.516, n.7, Feb, pp.1529-1532.
- KIM, K. H., PARK, K. C., MA, D. Y., 1997, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering." Journal of Applied Physics, v.81, n.12, pp.7764-7772.
- KITTEL, C., 1986, Introduction to Solid State Physics. New York (USA), John Wiley & Sons, Inc.
- LIM, S. J., KWON, S. J., KIM, H., 2008, "ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor." Thin Solid Films, v.516, n.7, Feb, pp.1523-1528.
- LONGWORTH, H. P., THOMPSON, C. V., 1991, "Abnormal Grain-Growth in Aluminum-Alloy Thin-Films." Journal of Applied Physics, v.69, n.7, pp.3929-3940.
- LOOK, D. C., 2001, "Recent advances in ZnO materials and devices." Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, v.80, n.1-3, pp.383-387.
- LU, J. G., FUJITA, S., KAWAHARAMURA, T., et al., 2007, "Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO : Al films." Journal of Applied Physics, v.101, n.8, pp 083705.
- MANDAL, S., SINGHA, R. K., DHAR, A., et al., 2008, "Optical and structural characteristics of ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering." Materials Research Bulletin, v.43, pp.244-250.
- MANIV, S., WESTWOOD, W. D., COLOMBINI, E., 1982, "Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers." Journal of Vacuum Science and Technology, v.20, n.2, pp.162 - 170.

- MINAMI, T., 2005, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes." Semiconductor Science and Technology, v.20, n.4, pp.S35-S44.
- MINAMI, T., NANTO, H., TAKATA, S., 1985, "Optical-Properties of Aluminum Doped Zinc-Oxide Thin-Films Prepared by Rf Magnetron Sputtering." Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, v.24, n.8, pp.L605-L607.
- NADAUD, N., LEQUEUX, N., NANOT, M., et al., 1998, "Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$." Journal of Solid State Chemistry, v.135, n.1, pp.140-148.
- OHRING, M., 1991, The Materials Science of Thin Films. San Diego (USA), Academic Press, Inc.
- OZGUR, U., ALIVOV, Y. I., LIU, C., et al., 2005, "A comprehensive review of ZnO materials and devices." Journal of Applied Physics, v.98, n 4, pp. 041301-041301-103.
- PANKOV, J. I., 1971, Optical Process in Semiconductor. New York (USA), Dover Publications, Inc.
- PARK, K. C., MA, D. Y., KIM, K. H., 1997, "The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering." Thin Solid Films, v.305, n.1-2, pp.201-209.
- PEI, Z. L., SUN, M. H., XIAO, J. Q., et al., 2004, "Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films." Journal of Applied Physics, v.90, n.7, pp.3432-3436.
- PERGAMENT, A., 2003, "Metal-insulator transition: the Mott criterion and coherence length." Journal of Physics-Condensed Matter, v.15, n.19, pp.3217-3223.
- QIAN, Z. X., ZHANG, X. Z., ZHAO, M. Z., et al., 1985, "A Modified ZnO Film Model for Calculating Elastic and Piezoelectric Properties." IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, v.32, n.5, pp.630-633.
- QU, Y., GESSERT, T. A., RAMANATHAN, K., et al., 1993, "Electrical and Optical-Properties of Ion-Beam Sputtered Zonal Films as a Function of Film Thickness."

Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, v.11, n.4, pp.996-1000.

RANIERO, L. J., 2006, Produção e caracterização de células fotovoltaicas de silício nano-estruturado produzido por plasma de 27,12 MHz. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

ROTH, A. P., WEBB, J. B., WILLIAMS, D. F., 1982, "Band-Gap Narrowing in Heavily Defect-Doped ZnO." Physical Review B, v.25, n.12, pp.7836-7839.

SATO, H., MINAMI, T., TAMURA, Y., et al., 1994, "Aluminum Content Dependence of Milky Transparent Conducting ZnO:Al Films with Textured Surface Prepared by DC Magnetron Sputtering." Thin Solid Films, v.246, n.1-2, pp.86-91.

SERNELIUS, B. E., BERGGREN, K. F., JIN, Z. C., et al., 1988, "Band-Gap Tailoring of ZnO by Means of Heavy Al Doping." Physical Review B, v.37, n.17, pp.10244-10248.

SETO, J. Y. W., 1975, "Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films." Journal of Applied Physics, v.46, n.12, pp.5247-5254.

SHAN, F. K., YU, Y. S., 2004, "Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films." Journal of the European Ceramic Society, v.24, n.6, pp.1869-1872.

SHUKLA, R. K., SRIVASTAVA, A., SRIVASTAVA, A., et al., 2006, "Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition." Journal of Crystal Growth, v.294, n.2, pp.427-431.

SINGH, A. V., MEHRA, R. M., YOSHIDA, A., et al., 2004, "Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films." Journal of Applied Physics, v.95, n.7, pp.3640-3643.

SONG, D., WIDENBORG, P., CHIN, W., et al., 2002, "Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering." Solar Energy Materials and Solar Cells, v.73, n.1, pp.1-20.

- THORNTON, J. A., 1974, "Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings." Journal of Vacuum Science & Technology, v.11, n.4, pp.666-670.
- TZOLOV, M., TZENOV, N., DIMOVA-MALINOVSKA, D., et al., 2000, "Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering." Thin Solid Films, v.379, n.1-2, pp.28-36.
- VANDEPOL, F. C. M., 1990, "Thin-Film ZnO - Properties and Applications." American Ceramic Society Bulletin, v.69, n.12, pp.1959-1965.
- WANG, L., YOON, M. H., LU, G., et al., 2007, "High-performance transparent inorganic-organic hybrid thin-film n-type transistors." Nature Materials, v.6, n.4, pp.317-317.
- WANG, Y. G., LAU, S. P., LEE, H. W., et al., 2003, "Comprehensive study of ZnO films prepared by filtered cathodic vacuum arc at room temperature." Journal of Applied Physics, v.94, n.3, pp.1597-1604.
- WANG, Z. L., 2004, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications." Journal of Physics-Condensed Matter, v.16, n.25, pp.R829-R858.
- WEISSENRIEDER, K. S., MULLER, J., 1997, "Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors." Thin Solid Films, v.300, n.1-2, pp.30-41.
- YOON, M. H., LEE, S. H., PARK, H. L., et al., 2002, "Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO." Journal of Materials Science Letters, v.21, n.21, pp.1703-1704.
- YU, X. H., MA, J., JI, F., et al., 2005, "Effects of sputtering power on the properties of ZnO: Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature." Journal of Crystal Growth, v.274, n.3-4, pp.474-479.