

CBPF - CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

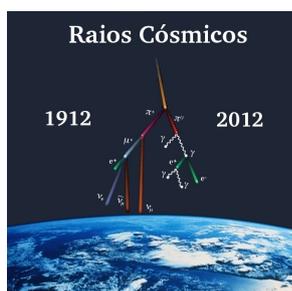
Notas de Física

CBPF-NF-006/12

February 2012

**Características dos Filmes de Oxido de Zinco, Produzidos por
Magnetron Sputtering Reativo dc, com
Diferentes Pressões de Trabalho.**

Marcos de Castro Carvalho & Elisa Maria Baggio Saitovitch.



Minist3rio da
**Ci3ncia, Tecnologia
e Inova33o**



Características dos Filmes de Óxido de Zinco, Produzidos por Magnetron Sputtering Reativo DC, com Diferentes Pressões de Trabalho.

Marcos de Castro Carvalho e Elisa Maria Baggio Saitovitch.
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

RESUMO

Filmes finos de óxido de zinco foram depositados por magnetron sputtering dc em atmosfera reativa a partir do zinco metálico. Os substratos utilizados foram de vidro borossilicato a uma temperatura de 300 °C. A pressão parcial de oxigênio foi de 0,75 mtorr com a pressão de trabalho de 20 - 60 mtorr. Os efeitos de pressão de trabalho na estrutura dos filmes foram estudados sistematicamente através das propriedades ópticas e elétricas dos filmes. Os filmes produzidos foram policristalinos com orientação preferencial (002). A dependência da temperatura da mobilidade Hall indica que os espalhamentos nos contornos dos grãos dos portadores de cargas são predominantes nestes filmes. O filme depositado com a pressão de sputtering de 40 mtorr mostrou uma baixa resistividade elétrica de $8,0 \times 10^{-2} \Omega$ cm. A transmitância óptica é de 85% ($\lambda=500$ nm) com um “band gap” e 3.27 eV.

Palavras chaves: Óxido de zinco, filmes finos, magnetron sputtering.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a geração de novas estruturas cerâmicas vem possibilitando novas aplicações na área de dispositivos eletroacústicos, piroelétricos, eletroópticos e recentemente as cerâmicas ferroelétricas e magnéticas transparentes vem sendo alvo de intenso estudo devido às propriedades superiores aos materiais tradicionais e sugerem várias aplicações em dispositivos de microondas, telecomunicação, cabeças magnéticas e núcleos de transformadores de alta frequência, sensores e transdutores. Ainda apresentam propriedades semicondutoras e vem sendo pesquisadas com objetivo de obter fenômeno da supercondução em temperaturas elevadas.

O ZnO, em particular, é um óxido condutor transparente (TCO) que é atualmente empregado na fabricação de transistores transparentes (TTFTs) visando o controle de matrizes ativas usadas em tela planas (flat displays) e na fabricação

de diodos emissores de luz (LEDs). Filmes de óxido de zinco são ainda utilizados como sensores de gás, cerâmicas piezoelétricas e varistor. Recentemente vem sendo estudada devido as suas propriedades ferromagnéticas com a temperatura de Curie T_c superior a temperatura ambiente [1]. Devido ao seu alto “band gap”, os filmes de ZnO são empregados em sistemas estratificados como janelas de células solares de forma a aumentar a corrente dos circuitos atuais [2]. Outra vantagem importante de ZnO é sua estabilidade química que possibilita o seu emprego na fabricação de células solares de silício amorfo [3]. Vem sendo atualmente substituindo o óxido de índio estanho (ITO) devido ao seu baixo custo e não toxicidade [4].

Várias técnicas de deposição do filme de ZnO são utilizadas tais como: evaporação reativa, evaporação por feixe de elétrons, ablação laser, crescimento em solução, pirólise em spray, deposição por vapor químico, pulverização catódica

“sputtering”. O magnetron sputtering DC / RF em atmosfera reativa recebeu uma atenção especial, pois possibilita produzir filmes de ZnO a partir de um alvo de zinco metálico na presença de oxigênio O₂ com baixa temperatura de substrato, de forma a poder utilizar essa técnica em diferentes tipos de substratos. Outras características dessa técnica são a alta adesão e uniformidade dos filmes.

As propriedades físicas dos filmes de ZnO preparados por magnetron sputtering em atmosfera reativa de O₂ vão depender dos parâmetros de deposição tais como: temperatura e tipo de substrato, pressão parcial de oxigênio e pressão de trabalho, distância do alvo-substrato, potência do sputtering e taxa de deposição. Subramanyam e colaboradores [5] descreveram a influência de pressão parcial de oxigênio e da temperatura do substrato nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas dos filmes de ZnO.

Neste trabalho foram feitas várias deposições de filmes de ZnO com atmosfera reativa de O₂ em magnetron sputtering dc com várias pressões de trabalho e estudou-se o seu efeito nas propriedades físicas e estruturais dos filmes.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram depositados filmes finos de óxido de zinco em substratos de borossilicato BK7 da Schott com magnetron sputtering dc utilizando um alvo de zinco metálico de pureza 99.99% variando a pressão de trabalho de 20 - 60 mtorr. Os demais parâmetros de deposição foram fixados durante a preparação dos filmes, conforme mostra a TAB.1.

A cada deposição o alvo de zinco metálico é limpo através de uma prévia pulverização numa atmosfera pura de argônio por aproximadamente 15 minutos de forma a remover as camadas de óxido

de superfície do alvo ocorrida nas deposições anteriores. Os filmes só foram retirados da câmara quando a temperatura do substrato atingia a temperatura ambiente. As espessuras dos filmes foram medidas pela técnica de raios-X baixo ângulo [6,7] utilizando a radiação K α do Cu ($\lambda = 0.15406$ nm). A resistividade elétrica dos filmes e mobilidade Hall foram medidas utilizando o método de Van der Pauw [8]. A transmitância e refletância óptica dos filmes foram medidas utilizando o espectrofotômetro duplo feixe da Perkin Elmer, Modelo Lambda 19. O índice de refração dos filmes foi medido pelo método de Swanepoel [9]

TAB. 1: Parâmetros da pulverização catódica dos filmes de ZnO

| MÉTODO DE DEPOSIÇÃO | MAGNETRON SPUTTERING DC REATIVO |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Alvo | Zinco metálico |
| Distância do substrato | xxx mm |
| Pressão de base | 1x10 ⁻⁸ torr |
| Pressão de sputtering | 20 - 60 mtorr |
| Pressão parcial de O ₂ | 7, 5 mtorr |
| Temperatura de Substrato | 300 °C |
| Tensão de cátodo | Volts |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de ZnO preparados por magnetron sputtering reativo dc apresentam uma superfície muito lisa e bastante aderente à superfície do substrato. A espessura dos filmes investigada foram da ordem de 2000 Å. A variação do potencial do catodo em função da pressão de trabalho é mostrada na FIG.1. Observa-se que a voltagem do cátodo diminuiu quando mantemos a potencia do catodo

fixa e aumentamos a pressão de trabalho. Essa variação na tensão com o aumento da pressão de trabalho é uma característica típica da técnica [10, 11]. A variação do potencial do catodo vai depender do tipo de material do alvo e dos parâmetros de processo.

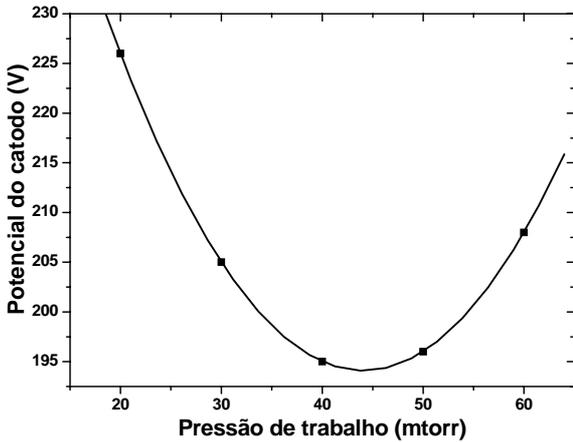


FIG. 1: Variação da potencial do catodo com a pressão de trabalho.

A dependência da taxa de deposição em função da pressão de trabalho é mostrada na FIG.2. O valor médio da taxa de deposição foi medido mantendo o mesmo tempo de deposição para cada pressão de trabalho utilizada. Foram medidas as espessuras destes filmes e calculou-se a taxa média. Após esse ensaio os tempos foram recalculados para se obter a mesma espessura final. A taxa de deposição diminuiu de 2,4 Å/s a 1,5 Å/s com o aumento da pressão de trabalho de 20,0 mtorr para 60,0 mtorr respectivamente. Com o aumento da pressão de trabalho, ocorrem mais colisões entre as partículas que viajam do alvo ao substrato e algumas partículas são retro espalhadas em direção ao alvo “back scattered”, diminuindo a taxa de deposição devido a esse espalhamento. A diminuição do potencial do catodo acarreta na redução da potência de sputtering acarretando uma diminuição da taxa de deposição. Park e colaboradores [12] observaram uma

diminuição da taxa de deposição de 2,0 Å/s para 1,5 Å/s com o aumento de pressão de sputtering de 1,1 mtorr para 4,5 mtorr respectivamente. Esta redução na taxa também é observada em deposições feitas por magnetron sputtering rf [13].

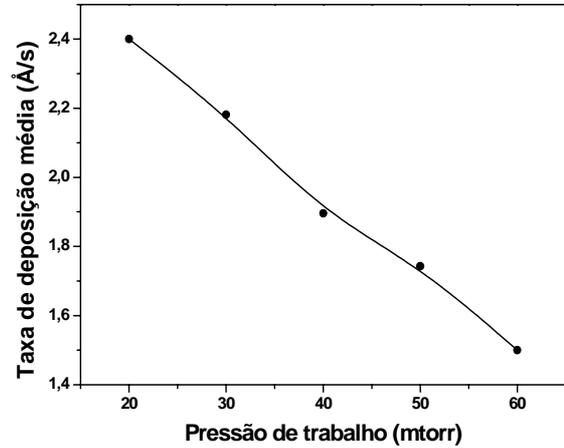


FIG. 2: Variação da taxa de deposição com a pressão de trabalho.

Os espectros de raios X para os filmes de ZnO feitos em várias pressões de trabalho são apresentados na FIG.3. Em todos os difratogramas apresentam um pico de difração em torno de $2\theta = 34^\circ$ corresponde à orientação (002) do óxido de zinco. Observou-se que a intensidade do pico aumenta com o aumento da pressão de sputtering, indicando que o eixo-c [14] se orientou normal à superfície do substrato. Zhang e Brodie [15] observaram que as orientações dos cristais mudaram do eixo-c perpendicular a superfície do substrato para paralelo a superfície do substrato quando a pressão aumenta de 15,0 mtorr para 30,0 mtorr em filmes depositados por sputtering rf.

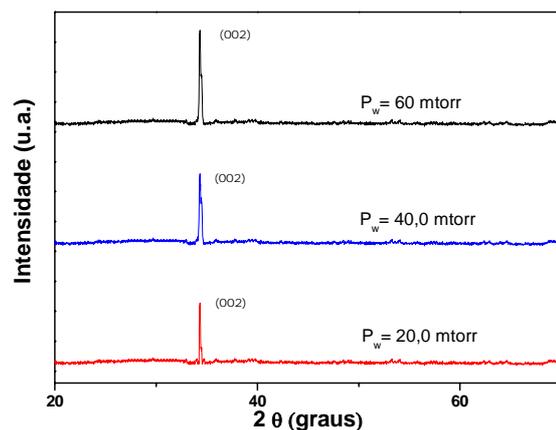


FIG. 3: Espectros de raios X para os filmes de ZnO feitos em várias pressões de trabalho.

O espaço interplanar (d) foi calculado pela posição do pico (002) usando a relação de Bragg. A dependência do espaço interplanar com as diferentes pressões de trabalho é apresentada na FIG.4. Os valores de d aumentaram de 2,598 Å para 2,620 Å com o aumento da pressão sputtering de 20 mtorr para 60,0 mtorr respectivamente. Os filmes feitos a uma pressão sputtering de 40,0 mtorr apresentaram um valor $d = 2,604$ Å que está em conformidade com a literatura [16]. O alto valor de d para pressão sputtering superior a 45,0 mtorr e devido às tensões compressivas desenvolvidas nos filmes [17].

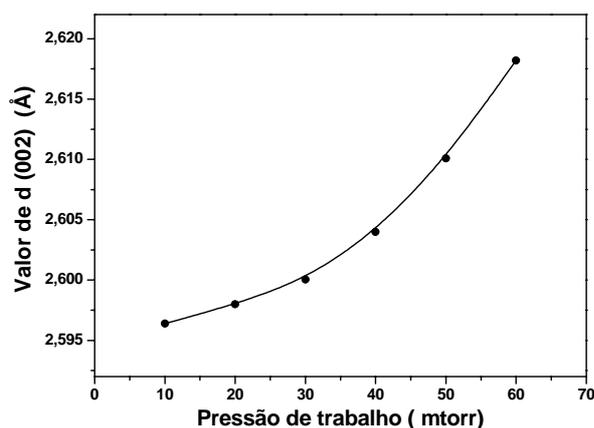


FIG. 4: Espaço interplanar em função das pressões de trabalho

O tamanho dos grãos dos filmes foi medido pela relação de Scherrer [18] e são apresentados na FIG.5, observou-se que o grão cresceu de 250 Å a 550 Å com o aumento em pressão de trabalho de 20,0 mtorr para 60,0 mtorr respectivamente. O aumento de tamanho de grão com a pressão de trabalho supõe-se ser devido à melhoria no grau de cristalinidade dos filmes.

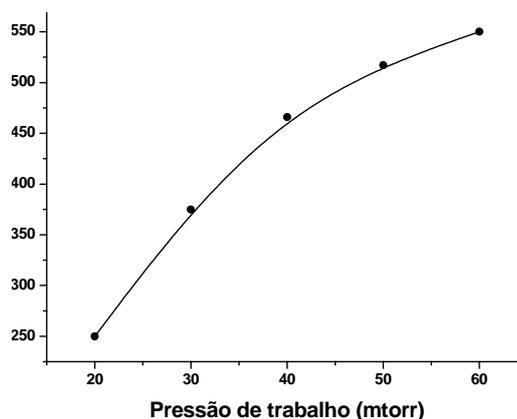


FIG. 5: Tamanho dos grãos em função das pressões de trabalho

A FIG. 6 apresenta a variação de resistividade elétrica (ρ) em função da pressão de trabalho. A resistividade elétrica dos filmes formados com uma pressão de trabalho baixa de 20,0 mtorr é de $3,56 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$. Como a pressão sputtering aumentou a 40,0 mtorr a resistividade elétrica alcança um valor mínimo de $8,00 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ atingindo a $7,83 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ quando a pressão atinge a 70,0 mtorr.

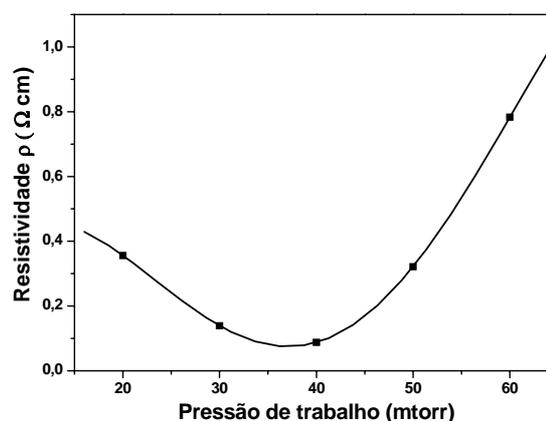


FIG. 6: Resistividade em função das pressões de trabalho

A mobilidade Hall (μ) e concentração de portador (n) são apresentadas na FIG. 7 e FIG. 8 respectivamente.

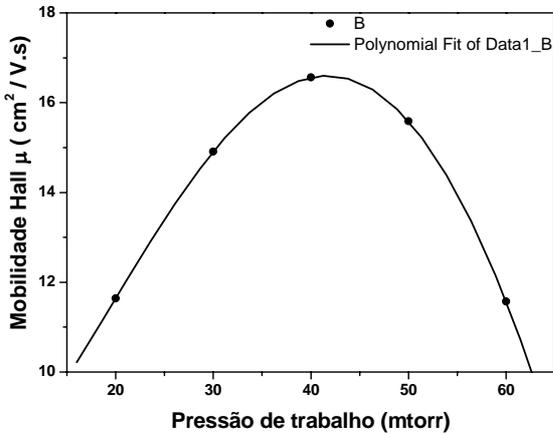


FIG. 7: Mobilidade Hall para várias pressões de trabalho

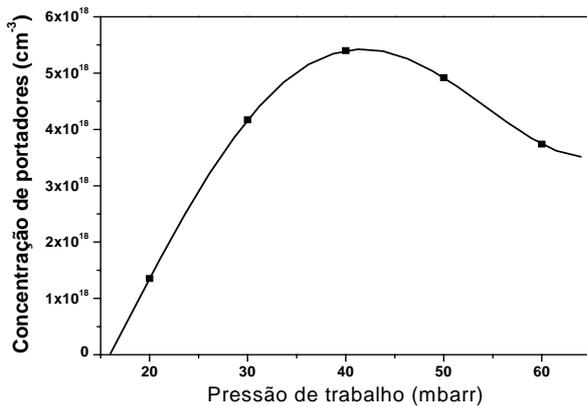


FIG. 8: Concentração de portadores em função das pressões de trabalho

As medidas de mobilidade de Hall mostram que os filmes são do tipo n. A mobilidade de Hall dos filmes cresce de $11,64 \text{ cm}^2/\text{V}$ para $16,56 \text{ cm}^2/\text{V}$ quando a pressão de sputtering aumenta de 20,0 mtorr para 40,0 mtorr (máximo), posteriormente a mobilidade Hall diminuiu a $7,83 \text{ cm}^2/\text{V}$ quando a pressão de sputtering atinge 60,0 mtorr. A concentração de portadores dos filmes aumentou de $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para $5,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ com o aumento da pressão de sputtering de 20,0 mtorr para 40,0 mtorr respectivamente e diminuiu a $3,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

quando a pressão de trabalho é superior a 60,0 mtorr. Com a pressão de trabalho reduzida, a densidade do gás é baixa e os átomos de zinco podem alcançar o substrato com menos colisões, resultando na oferta de zinco superior a de O_2 , sendo o zinco ligeiramente mais alto nestes filmes fazendo com que eles tenham uma baixa resistividade elétrica. A redução da resistividade elétrica na faixa de pressão de trabalho de 20,0 mtorr a 45,0 mtorr está relacionada ao aumento de mobilidade Hall que é causada pela redução de elétrons espalhados na fronteira dos grãos devido à melhora da cristalinidade dos filmes [19]. Aumentando a pressão de trabalho aumenta-se a densidade de gás, nestas condições os átomos de zinco chegam ao substrato com maior oferta de oxigênio produzindo mais óxido de zinco na estequiometria do filme resultando no aumento da resistividade elétrica. A resistividade elétrica aumenta quando a pressões sputtering é superior a 60,0 mtorr, isto pode estar relacionado à diminuição em mobilidade de Hall e na concentração de portadores [20]. A baixa resistividade ($8,7 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) obtida nos filmes de ZnO formado a uma pressão sputtering de 40,0 mtorr está em acordo com o valor de $3,8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ descrito por Sato e colaboradores nos filmes de magnetron sputtering dc [20]. Para entender o transporte elétrico no filme de ZnO, foi estudada dependência de temperatura de mobilidade de Hall na faixa de 77 K – 300 K A dependência da temperatura na mobilidade Hall dos filmes de ZnO obedecem à relação de Seto [21].

A FIG. 9 mostra um gráfico típico de $\ln(\mu T^{1/2})$ em função de $1/T$ para o filme de ZnO feito com pressão de trabalho de 40,0 mtorr. As variações de $\ln(\mu T^{1/2})$ em função de $1/T$ feitos para as demais pressões de trabalho também são lineares indicando que o espalhamento na fronteira do grão para os portadores de carga são os mecanismos predominantes nestes filmes. A altura da barreira de potencial caiu de 0.048 eV a 0.030 eV com aumento de

pressão sputtering de 20,0 mtorr para 40,0 mtorr e cresceu para 0,056 eV quando a pressão de trabalho atingiu 60,0 mtorr. A redução da barreira de potencial na pressão de trabalho de 40,0 mtorr é devido ao aumento na mobilidade HALL nas áreas dos grãos, resultando a redução do espalhamento dos portadores nas fronteiras dos grãos. O aumento na altura da barreira de potencial com o aumento da pressão de trabalho para valores superiores a 40,0 mtorr é atribuído à diminuição de mobilidade de Hall.

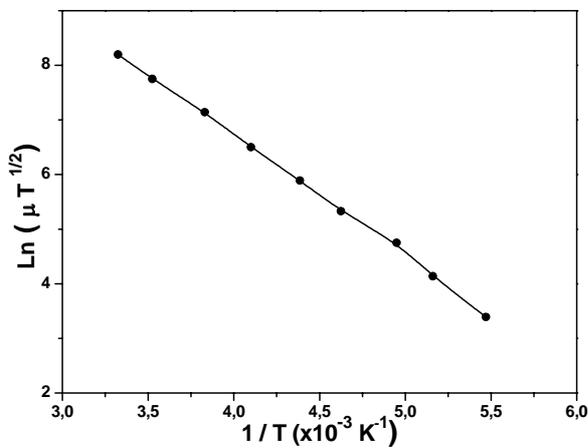


FIG. 9: Gráfico típico de Ln(μT^{1/2}) em função de 1/T para o filme de ZnO

Foram registradas a transmitância óptica e a refletância especular normal nos filmes depositados sobre substratos. Foi feito à medida de transmitância do substrato para posterior normalização. O comprimento de onda utilizado foi na faixa de 300 - 1000 nm. A FIG 10 mostra a dependência do comprimento de onda transmitido e a FIG 11 o espectro refletido em função de várias pressões de trabalho. A transmitância é alta na região visível e depende da pressão sputtering. A transmitância do filme (λ = 500 nm) aumentou de 77% a 85% com o aumento da pressão de sputtering de 20,0 mtorr a 40,0 mtorr, e diminuiu para 69% quando a pressão sputtering aumentando para 60,0 mtorr.

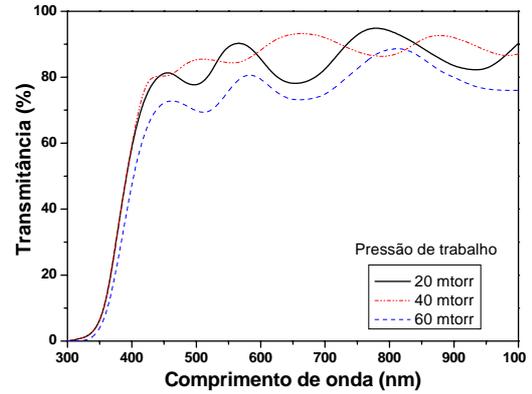


FIG. 10: Transmitância para o filme de ZnO para varias pressões de trabalho.

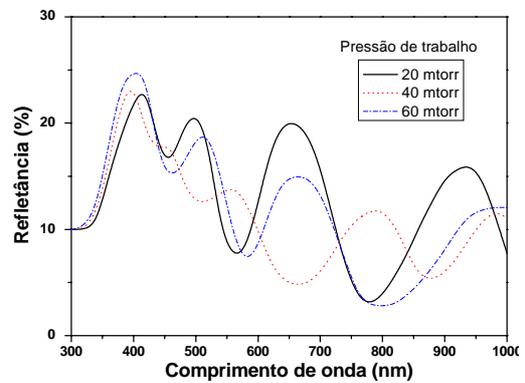


FIG. 11: Refletância para o filme de ZnO para varias pressões de trabalho.

O coeficiente de absorção óptica (α) foi avaliado através da transmitância [22] onde as perdas de reflexão foram levadas em considerações. O “band gap” óptico foi avaliada extrapolando a região linear do gráfico (αhv)² em função de hv com α = 0. A variação do “band gap” óptico dos filmes para vária pressões de trabalho é mostrada na FIG 11. O “band gap” óptico dos filmes aumentou de 3,24 eV a 3,30 eV com aumento da pressão de trabalho subiu de 20,0 mtorr para 60,0 mtorr. O aumento do “band gap” com o aumento de pressão de trabalho pode estar relacionada com o aumento da densidade de portadores na troca Moss-Burstein [23]. Esse aumento do “band gap” foi noticiado para filmes não estequiométricos de ZnO [23;24].

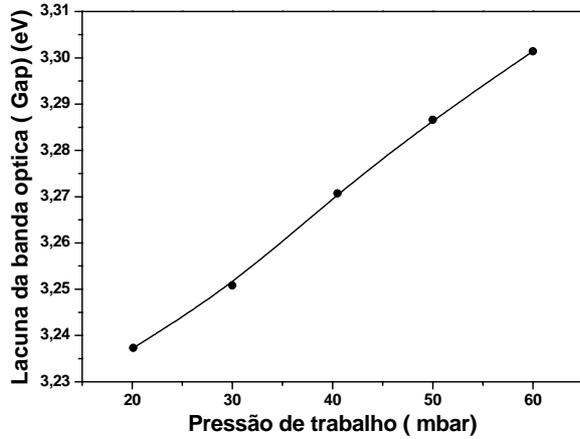


FIG. 12: Lacuna da banda óptica (band gap) para varias pressões de trabalho.

A dependência do índice refração n em função da pressão de trabalho é apresentada na e FIG.13.

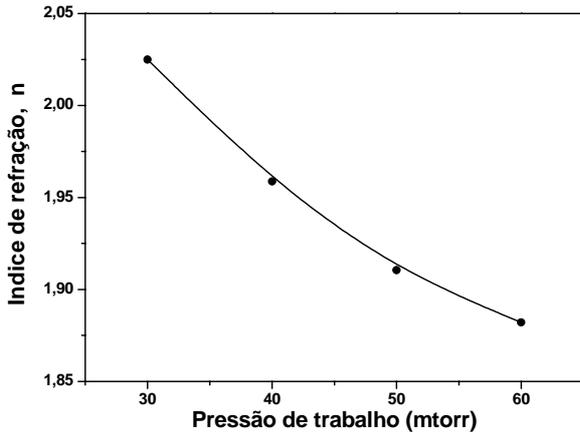


FIG. 13: Variação do índice de refração em função das pressões de trabalho.

O índice de refração dos filmes diminuiu de 2,02 a 1,88 estas redução pode estar relacionada com a redução da densidade dos filmes com aumento da pressão.

O coeficiente de extinção k em função da pressão de trabalho é apresentado na FIG. 14.

Os coeficientes de extinção diminuíram de $3,1 \times 10^{-4}$ a $1,3 \times 10^{-4}$ com o aumento da pressão de trabalho de 20,0 mtorr para 60,0 mtorr respectivamente. A diminuição do

coeficiente de extinção com o aumento de pressão de trabalho pode ser relacionada à mudança da transmitância dos filmes.

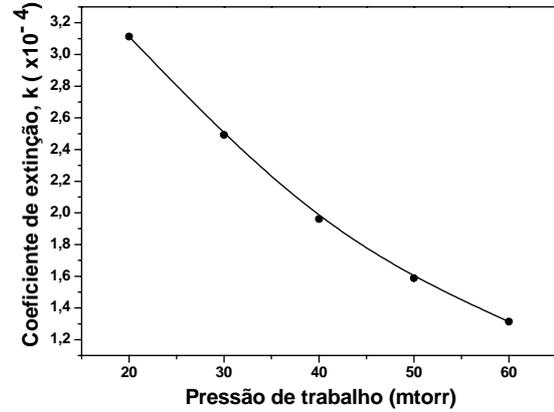


FIG. 14: Coeficiente de extinção em função de varias pressões de trabalho.

CONCLUSÃO

Filmes de óxido de zinco foram preparados sobre o substrato de vidro borossilicato pela técnica magnetron sputtering reativo dc com um alvo de zinco metálico em uma atmosfera de argônio e de oxigênio. Estudos sistemáticos nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas foram feitos na influência de pressão de trabalho na faixa de 20 – 60 mtorr. A análise de difração de raio x revelaram que os filmes tem natureza policristalinas com orientação (002) normal à superfície de substrato. O tamanho de grão dos filmes aumentou de 250 Å a 550 Å com aumento em pressão sputtering de 20,0 mtorr para 60,0 mtorr.

As resistividades elétricas diminuíram de $3,5 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ para $8,0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ com aumento da pressão de trabalho de 20,0 mtorr para 40,0 mtorr, aumentando depois para $7,3 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ com o aumento da pressão de trabalho para 60,0 mtorr. A dependência temperatura de mobilidade Hall indicou que as fronteiras dos grãos que espalham os portadores de carga são predominantes nestes filmes. A

transmitância óptica ($\lambda = 500$ nm) aumentou de 77% para 85% com o aumento de pressão sputtering de 20,0 mtorr para 40,0 mtorr e foi reduzida a 69% como o aumento da pressão de trabalho para 60,0 mtorr. A lacuna da banda óptica (band gap óptico) dos filmes aumentaram de 3.24 eV a 3.30 eV com o aumento de pressão sputtering de 20,0 mtorr para 60,0 mtorr respectivamente. Concluiu-se que os filmes de ZnO feitos com a o pressão sputtering de 40,0 mtorr, tem uma baixa resistividade elétrica de $8,0 \times 10^{-2} \Omega$ cm com um transmitância óptico de 85% e um “band gap” de 3.27 eV

REFERÊNCIAS

- [1] COEY J.M.D., VENKATESAN M. AND FITZGERALD C.B.: *Nature Material*, 4 (2005) 173.
- [2] KOJIMA T., KOYANAGI T., NAKAMURA K., YANAGISAWA T., TAKAHISA K., NISHITAMI M., WADA T.: *Solar Energy Mater. Solar cells*, 50 (1998) 87
- [3] GRANQVIST C.G.: *Thin Solid Films*, 193 /194 (1990) 730
- [4] STOLT L., HEDSTROM J., KESSLER J., RUCKH V., VELTHAUS K.U., SCHOCK H.W.: *Appl. Phys Lett.*, 62 (1993) 597
- [5] SUBRAMANYAM T.K., SRINIVASULU NAIDU B., UTHANNA S.: *Opt. Mater.*, 13 (1999) 239, *Cryst. Res. Technol.*, 34 (1999) 981 and *Phys. Stat. Sol.(a)*, 173 (1999) 425
- [6] KIESSIG, H.: *Annalen der Physik. Leipzig* 10, 769-778, 1931
- [7] WINDOVER, D.: *J. Electronic Materials*, 31, no. 8, 2002.
- [8] VAN DER PAUW J.L.: *Philips Res. Rep.*, 13 (1958) 1.
- [9] SWANEPOEL R.: *J. Phys E: Sci. Instrum.*, 16 (1983) 1214.
- [10] MENG L.J., DOS SANTOS M.P., *Thin Solid Films*, 250 (1994) 26.
- [11] MINAMI T., SONOHARA H., TAKATA S., FUKUDA I.: *J.Vac. Sci, Technol.*, A13 (1998) 1053.
- [12] PARK K. C., MA D.Y., KIM K.H.: *Thin Solid Films*, 305 (1997) 201
- [13] SUNDARAM K.B., KHAN A.: *Thin Solid Films*, 295 (1997) 87.
- [14] KIM C., MEHTA A., FENG D. L., SHEN K. M., ARMITAGE N. P., CHAR K., MOON S. H., XIE Y. Y., AND WU.: *J Physical Review B* 67, 092508 (2003)
- [15] ZHANG D.H., BRODIE D.E., *Thin Solid Films* 251 (1994) 151.
- [16] *Powder Diffraction Files, JCPDS, Philadelphia (PA)*, (1967).
- [17] VINK T.J., WALRAVE W., DAAMS J.L.C., BAALAG P.C., MEERAKKAR V.D.: *Thin Solid Films*, 266 (1995) 145.
- [18] CULLITY B.D.: *Elements of X - ray diffraction*, Addison -Wesley Press, Reading (Mass) 1978.
- [19] NANTO H., MINAMI T., SHOOJI S., TANAKA S.: *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) 1029.
- [20] SATO H., MINAMI T., TAKATA S., MOURI T., OGAWA N.: *Thin Solid Films*, 220 (1992) 327 and 246 (1994) 86.
- [21] SETO J.Y.W., *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 5247.
- [22] MANIFACIER J. C., GASLOT J AND FILLARD J. P.; *Phys. E: Sci. Instrum.* 9, 1002-1004.
- [23] ROTH A.P., WEBB J.B., WILLIAMS D.F.: *Phys.Rev. B* 25 (1982) 7836.
- [24] JIN Z.C., HAMBERG I., GRANQVIST C.G.: *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 5117.

NOTAS DE FÍSICA é uma pré-publicação de trabalho original em Física.
Pedido de cópias desta publicação deve ser enviado aos autores ou ao:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brasil
E-mail: socorro@cbpf.br/valeria@cbpf.br
http://www.biblioteca.cbpf.br/index_2.html

NOTAS DE FÍSICA is a preprint of original unpublished works in Physics.
Request for copies of this report should be addressed to:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brazil
E-mail: socorro@cbpf.br/valeria@cbpf.br
http://www.biblioteca.cbpf.br/index_2.html