

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**“Efeitos produzidos pelo tratamento térmico nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, elétricas e sensoriais de filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopados com Sn”**

Carlos Adolfo Vilca Huayhua

Orientador:

Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira

Co-orientador:

Prof. Dr. Fermín Fidel Herrera Aragón

Brasília, Janeiro de 2022

Nadie me detendrá!

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira por ter me dado as ferramentas necessárias e me orientado para que este trabalho fosse possível.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Fermín Fidel Herrera Aragón, pelos sábios ensinamentos e sugestões durante minha formação acadêmica.

Aos colegas do laboratório de filmes finos (UNSA), por me permitirem realizar medições com resultados satisfatórios.

Agradeço à minha família, minha mãe, meu pai e meus irmãos por todo o apoio incondicional e preocupação ao longo dos anos.

À menina cientista Lizz, que me acompanhou em todo esse processo me dando todo seu apoio e fez meus dias felizes, com suas travessuras e multipolaridades, agradeço também aos colegas do Instituto de Física, Karla, Emanuel, Jessica, Alexander, Jerry, pela colaboração.

À CAPES pela bolsa de estudos.

## Resumo

Neste trabalho foram estudados os efeitos do tratamento térmico em atmosfera de ar e em vácuo sobre as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, elétricas e sensoriais de filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopados com Sn (ITO) depositados usando diferentes tempos de deposição (2, 3, 4, 6, 7, 8 h) por DC “Sputtering”. Os filmes como crescidos foram divididos em dois lotes (séries). Um lote foi submetido a tratamento térmico em atmosfera de ar e o segundo lote a tratamento térmico em vácuo. Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas, tais como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia UV-Visível (UV-Vis), medidas elétricas e efeito Hall.

Através do estudo das propriedades estruturais foi determinada a formação da fase cubica bixbyite e uma fase secundaria minoritária (<8%) correspondente ao In metálico ou à fase isomórfica hexagonal. Uma diminuição na cristalinidade também foi observada nos filmes à medida que o tempo de deposição aumentou. Através da análise das imagens de SEM foi determinada uma relação linear entre o tempo de deposição e a espessura dos filmes, tendo uma taxa de  $\sim 119$  nm/h. Os valores das espessuras obtidas por SEM foram corroborados com os valores determinados através de medidas de espectroscopia UV-Vis, usando o método de envelope. Mediante as medidas de resistividade em função da temperatura, determinou-se que os filmes de ITO tratados em vácuo apresentam uma transição metal–isolante em  $T=113-153\text{K}$ , com uma baixa resistividade e alta concentração de portadores de carga ( $\rho = 8,14 \times 10^{-4} \Omega - \text{cm}$  e  $n_e = 6,41 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  em  $T=300\text{K}$  para o filme depositado por 8h). Já os filmes tratados termicamente em ar mostraram somente um comportamento semicondutor em toda a faixa de temperaturas, mas resistivos e com menor concentração de portadores de carga. Por outro lado, os filmes tratados em vácuo mostram valores de gap óptico ligeiramente maiores que os filmes tratados em atmosfera de ar, o que foi associado ao efeito Moss-Burstein relacionado com a maior densidade de portadores de carga. Já a diminuição no gap óptico em função da espessura dos filmes foi associada com a ocorrência de interações elétron-elétron e elétron-impurezas, conhecido como efeito de renormalização. Os resultados obtidos através da caracterização estrutural, elétrica e morfológica sugerem a presença de oxigênio em sítios intersticiais da estrutura bixbyite dos filmes tratados em atmosfera de ar, os que são responsáveis por desativar a carga extra proporcionada por íons de  $\text{Sn}^{4+}$  ao substituir íons de  $\text{In}^{3+}$ , induzindo uma maior desordem na estrutura cristalina bixbyite. Os testes de sensibilidade com gás metano mostraram que, apesar dos filmes tratados em atmosfera de ar conterem uma menor concentração de portadores de carga, eles apresentam uma maior sensibilidade e reprodutibilidade quando comparados aos filmes tratados em vácuo.

Palavras chaves: DC Sputtering, Filmes de ITO, Tratamento térmico, Sensor de gás.

## ABSTRACT

In this work, we studied the effects of the thermal annealing in air atmosphere and in vacuum on the structural, morphological, optical, electrical and sensorial properties of Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films (ITO) deposited using different deposition times (2, 3, 4, 6, 7, 8 h) by DC sputtering. As-grown films were divided into two batches. One batch was subjected to thermal treatment in air atmosphere and the second batch to thermal treatment in a high vacuum condition. Different characterization techniques were used, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Visible spectroscopy (UV-Vis), electrical measurements and the Hall effect.

Through the study of structural properties, the formation of the cubic bixbyite phase and a minor secondary phase (<8%) corresponding to metallic In or to the hexagonal isomorphic phase was determined. It was determined that the degree of crystallinity of the films shows a tendency to decrease as the deposition time increases. Through the analysis of SEM image a linear relationship between deposition time and film thickness was determined, having a rate of  $\sim 119$  nm/h. The film thickness values determined from SEM images were corroborated with values determined through UV-Vis spectroscopy measurements, using the envelope method. From resistivity measurements as a function of temperature, it was determined that ITO films treated in vacuum show a metal-insulator transition at  $T=113-153\text{K}$ , with a low resistivity and high concentration of charge carriers ( $\rho = 8.14 \times 10^{-4} \Omega - \text{cm}$  and  $n_e = 6.41 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  at  $T=300\text{K}$  for the film deposited for 8h). The films annealed in air, on the other hand, showed only semiconductor behavior over the entire temperature range, but more resistive and with a lower concentration of charge carriers. On the other hand, films treated in vacuum show slightly higher optical gap values than films treated in air atmosphere, which was assigned to the Moss-Burstein effect related to the higher density of charge carriers. The decrease in the optical gap as a function of film thickness was associated with the occurrence of electron-electron and electron-impurity interactions, known as the renormalization effect. The results obtained through the structural, electrical and morphological characterization suggest the presence of oxygen in interstitial sites of the bixbyite structure for films treated in air atmosphere, which are responsible for deactivating the extra charge provided by  $\text{Sn}^{4+}$  ions when replacing  $\text{In}^{3+}$  ions, inducing a greater disorder in the bixbyite crystal structure. Tests of methane gas sensitivity showed that, despite the films treated in air contain a lower concentration of charge carriers, they showed larger sensitivity and reproducibility when compared to the films treated in vacuum.

Keywords: DC Sputtering, ITO films, thermal annealing, gas sensor.

# Sumario

<b>Agradecimentos</b>	I
<b>Resumo</b>	II
<b>Lista de figuras</b>	VI
<b>Lista de tabelas</b>	VIII
<b>Introdução</b>	IX
<b>1. Conceitos fundamentais.....</b>	<b>1</b>
1.1 Filmes finos.....	1
1.2 Óxidos condutores transparentes (TCO).....	1
1.3 O óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).....	2
1.4 Óxido de índio dopado com estanho (ITO).....	3
1.5 Propriedades ópticas de ITO.....	5
1.5.1 Região transparente.....	5
1.5.2 Método do envelope.....	6
1.5.3 Estrutura de banda ITO.....	7
1.5.4 Deslocamento de Moss-Burstein.....	8
1.5.5 Energia de renormalização das interações de muitos corpos.....	9
1.5.6 Determinação do gap óptico de medidas de absorção UV-Vis.....	10
1.6 Caracterização das propriedades elétricas.....	11
1.6.1 Método Van der Pauw.....	11
1.6.2 Efeito Hall.....	13
1.7 Propriedades sensoriais.....	15
1.8 Deposição de filmes por DC Sputtering.....	16
<b>2. Métodos experimentais e crescimento dos filmes de ITO.....</b>	<b>19</b>
2.1 Difração de raios-X (XRD).....	19
2.1.1 Refinamento Rietveld.....	20
2.2 Microscópio eletrônico de varredura.....	21
2.3 Espectrofotometria UV-Visível.....	23
2.4 Medidas elétricas.....	24
2.5 Testes sensoriais.....	25
2.6 Crescimento de filmes finos.....	27
2.6.1 Preparação do branco da liga de estanho de índio.....	27

2.6.2	Preparação de amostra.....	27
2.6.3	Crescimentos de filmes finos .....	28
2.6.4	Tratamento térmico .....	28
2.6.4.1	Tratamento térmico em atmosfera de vácuo .....	29
2.6.4.2	Tratamento térmico em atmosfera de ar .....	29
<b>3.</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>30</b>
3.1	Caracterização estrutural .....	30
3.2	Caracterização morfológica.....	35
3.3	Caracterização óptica .....	38
3.4	Caracterização elétrica .....	46
3.5	Resposta sensorial .....	54
<b>4.</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras .....</b>	<b>57</b>
4.1	Conclusões .....	57
4.2	Perspectivas futuras.....	58
<b>5.</b>	<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>59</b>

## Apêndice A

63

# Lista de Figuras

## Capítulo 1

Figura 1.2. 1: Estrutura de $\text{In}_2\text{O}_3$ (a) fase cúbica (b) fase hexagonal, as esferas vermelha representam os átomos de oxigênio e as rosas representam os átomos de índio. ....	2
Figura 1.2. 2: Estrutura cúbica de $\text{In}_2\text{O}_3$ com dois sítios b e d, as esferas pretas representam os átomos de oxigênio e as esferas violetas os átomos de índio. ....	3
Figura 1.3. 1: Estrutura cúbica do $\text{In}_2\text{O}_3$ dopado com Sn (ITO) as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, as rosas aos átomos de índio e cor azul aos átomos de estanho. ....	4
Figura 1.3. 2: Esquema da estrutura do $\text{In}_2\text{O}_3$ e ITO, as esferas pretas representam os átomos de oxigênio, as esferas violetas representam os átomos de índio, as esferas verdes representam o Sn e as esferas laranja representam os intersticiais de oxigênio ( $\text{O}_i$ ). ....	4
Figura 1.4. 1: (a) Transmissão de luz em um filme de espessura "t", (b) Espectro com interferência destrutiva e (c) interferência construtiva ....	6
Figura 1.4. 2: Esquema mostrando as mudanças no gap de energia devido à dopagem (a) $\text{In}_2\text{O}_3$ intrínseco, (b) deslocamento de Moss-Burstein no ITO (c) deslocamento de Moss-Burstein e efeito de renormalização no ITO ....	8
Figura 1.4. 3: Gráfico de $\alpha$ e $\alpha^2$ em função da energia para estimar-se o valor apropriado de $E_g$ para um semiconductor degenerado. No gráfico inserido mostra-se o ajuste dos dados à eq. (1.4.10) para obter o gap de energia.....	11
Figura 1.5. 1: Esquema de contatos e conexões elétricas de um filme usando o método de Van der Pauw. ....	12
Figura 1.5. 2: Esquema mostrando o efeito do campo magnético para medir-se $V_H$ (Voltagem Hall). ....	13
Figura 1.5. 3: Configuração de contatos no método de Van der Pauw para medir a tensão Hall. ....	14
<i>Figura 1.6. 1: a) Esquema mostrando a reação na superfície dos grãos do material na presença de oxigênio da atmosfera e b) após a reação da superfície com o gás a ser medido. (Fonte: Donato, N., Latino, M., &amp; Neri, G. (2011)). ....</i>	16
Figura 1.7. 1: Esquema do sistema de crescimento de filme fino por DC Sputtering. ....	17
Figura 1.7. 2: Etapas do crescimento de filmes finos, pelo método DC Sputtering. ....	18

## Capítulo 2

Figura 2.1. 1: Esquema de difração de raios-X mostrando o fenômeno produzido por dois planos cristalográficos que satisfazem a condição de Bragg. ....	19
Figura 2.1. 2: Microscópio eletrônico de varredura, esquema usado para analisar a superfície de uma amostra (filme) e determinar a sua seção transversal. ....	22
Figura 2.1. 3: Esquemas que compõem um espectrofotômetro UV-Vis. ....	23
Figura 2.1. 4: (a) Esquema da montagem usada para realizar as medidas elétricas e determinar a densidade de portadores de carga através do efeito Hall, (b) Curvas I-V mostrando o comportamento ôhmico dos contatos. ....	24
Figura 2.1. 5: Esquema usado para realizar as medidas de resistividade em função da temperatura nos filmes de ITO. ....	25



Figura 2.1. 6: Esquema ilustrando o equipamento de sensibilidade usado para os testes de sensibilidade dos filmes de ITO. ....	26
--	----

Figura 2.2. 1: Preparação do alvo metálico da liga entre índio/estanho. ....	27
Figura 2.2. 2: Esquema das preparações dos substratos colocados no eletrodo para o crescimento do filme de ITO. ....	27
Figura 2.2. 3: Esquema da câmara de vácuo para os crescimento dos filmes de ITO pela técnica DC Sputtering. ....	28
Figura 2.2. 4: Fornos de alta temperatura (a) Para tratamento térmico no ar, e (b) Tratamento térmico no vácuo. ....	29

## Capítulo 3

Figura 3.1. 1: Padrões de difração de raios X, para os filmes crescidos durante os diferentes tempos e tratados em (a) atmosfera de ar e (c) em vácuo. (b) e (d) mostram o plano (110) pertencente à fase $\text{In}_2\text{O}_3$ hexagonal. ....	31
Figura 3.1. 2: Difrátograma do filme ITO-8h em atmosfera de ar refinado usando o método de Rietveld. Os pontos azuis representam os dados experimentais, a linha laranja, o ajuste, e os pontos verdes, a diferença entre o valor teórico e experimental. (b) Mostra as reflexões associadas com a segunda fase hexagonal de $\text{In}_2\text{O}_3$ . ....	32
Figura 3.1. 3: (a) Parâmetro de rede dos filmes de ITO em função do tempo de deposição e (b) Largura a meia altura (FWHM) do pico de reflexão (222) em função do tempo de deposição. (c) Variação relativa das reflexões (400/222). ....	33
Figura 3.1. 4: Esquema da estrutura de (a) $\text{In}_2\text{O}_3$ , (b) formação de oxigênio intersticial ( $\text{O}_i$ ) ITO, seguindo o modelo de Frank, e os efeitos produzidos por tratamento térmico em (c) ar e em (d) vácuo. ....	34

Figura 3.2. 1: (a) a (e) Micrografias da seção transversal dos filmes de ITO, para tempos de crescimento diferentes, (f) determinação da taxa de deposição dos filmes de ITO. ....	37
Figura 3.2. 2: Imagens SEM obtidas da superfície do filme depositado por 4 horas (ITO-4h). (a) Filme tratado termicamente em uma atmosfera de vácuo e (b) no ar. ....	37

Figura 3.3. 1: Espectros de transmitância dos filmes de ITO (a) tratados em ambiente de ar e (b) tratado em vácuo. ....	39
Figura 3.3. 2: (a) Análise dos espectros de transmitância usando o método de envelope para determinar a espessura dos filmes de ITO, (b) Espessuras dos filmes obtidos por UV-Vis e SEM em função do tempo de deposição. ....	40
Figura 3.3. 3: (a) O ajuste da função arco tangente é mostrado para o filme ITO-2h (b) gap óptico dos filmes ITO em função da espessura para diferentes atmosferas de ar e vácuo. ....	41
Figura 3.3. 4: Termo de correção $\Delta EMB - \Delta EBG$ da energia do gap óptico em função da espessura para os filmes tratados em diferentes atmosferas. ....	43
Figura 3.3. 5: Energia de renormalização em função de $n^{1/3}$ , a linha pontilhada representa o ajuste linear para obter a densidade crítica máxima. ....	44

Figura 3.4. 1: Densidade de portadores de carga dos filmes ITO tratados termicamente no ar e em vácuo em função da espessura dos filmes. ....	47
Figura 3.4. 2: Resistividade elétrica obtida a temperatura ambiente em função da espessura dos filmes tratados em ar e vácuo. ....	48
Figura 3.4. 3: Resistência superficial relativa em função da temperatura para os filmes de ITO tratados (a) em vácuo e (b) em uma atmosfera de ar. ....	50

<b>Figura 3.4. 4: Ajuste das curvas de resistividade em função da temperatura para os filmes de ITO tratados termicamente (a) no ar e (b) em vácuo. A linha vermelha representa o ajuste dos pontos experimentais (pontos pretos) usando a equação (3.4.1).</b> .....	<b>51</b>
<b>Figura 3.4. 5: Interação elétron-elétron (EEI) em função da espessura dos filmes (a) resultados obtidos das propriedades eléctricas, (b) resultados obtidos das propriedades ópticas.</b> .....	<b>53</b>
<b>Figura 3.5. 1: Resposta sensorial para o filme ITO-4h tratado em atmosfera de (a) ar e (b) em vácuo (resistência elétrica em função do tempo).</b> .....	<b>55</b>
<b>Figura 3.5. 2: Resposta sensorial ao gás metano em função da espessura dos filmes de ITO tratados em atmosferas de ar e vácuo.</b> .....	<b>56</b>

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1: Valores dos termos de correção do gap óptico de energia. O termo <math>\Delta E^{BM}</math> contribui com o alargamento do gap e os termos <math>\Delta E^{ee}</math> e <math>\Delta E^{ei}</math> que representam a energia de renormalização <math>\Delta E^{BGN}</math>.</b> .....	<b>45</b>
<b>Tabela 2. Resultado da caracterização eléctrica dos filmes de ITO tratados termicamente em atmosfera de ar e vácuo, realizada à temperatura ambiente.</b> .....	<b>46</b>
<b>Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas <math>\rho \times T</math> com a equação (3.4.1) para os filmes ITO tratados em atmosferas de ar e em vácuo.</b> .....	<b>52</b>

## Introdução

Tecnologias baseadas em filmes finos têm sido amplamente utilizadas na produção de dispositivos eletrônicos e componentes ópticos, Diferentes óxidos metálicos na forma de filmes finos tais como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , têm sido estudados por suas interessantes propriedades físico-químicas, que ao introduzir defeitos em suas estruturas melhoram suas propriedades elétricas, tornando-se bons condutores elétricos.

Óxidos condutores transparentes (TCO) por suas siglas em inglês (Transparent Conductive Oxides) são amplamente investigados devido à alta transmitância que apresentam sobre a região visível da radiação eletromagnética e sua baixa resistividade, como é o caso do óxido de índio dopado com estanho, conhecido como (ITO), por suas siglas em inglês (Indium Tin Oxide), que tem uma transmitância  $>85\%$ , e uma resistividade menor que  $<\sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  devido à sua alta densidade de portadores de carga  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Existem vários métodos para depositar filmes finos de ITO, como DC Sputtering, RF magnetron Sputtering [1], Sol gel [2], electron beam evaporation [3], spray pyrolysis [4]. Dentre elas, as técnicas baseadas em Sputtering são as mais comuns para a obtenção de filmes finos de ITO, devido à sua boa reprodutibilidade e bom controle das condições de crescimento. O controle da pressão na técnica de Sputtering é importante. Verificou-se que a pressão de trabalho da mistura de gases  $\text{Ar}/\text{O}_2$  produz uma mudança na orientação preferencial nos planos (222) e (400) [5], [6], até mesmo variando a potência durante o crescimento dos filmes de ITO [7] (deixar claro que usamos a técnica DC Sputtering). Esses planos estão associados à concentração de oxigênio, alcançando uma transmitância de (94%) e uma resistividade de  $3,4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ . Outro parâmetro importante é a espessura dos filmes de ITO. Para espessuras maiores que 200-300 nm a resistividade não sofre mudanças drásticas [8], [9] já em filmes com espessuras maiores que  $>500 \text{ nm}$  se produz maior absorção da luz provocando uma perda na transmitância óptica. Defeitos intrínsecos, como oxigênio intersticial ou vacâncias de oxigênio e defeitos extrínsecos devido à substituição de  $\text{Sn}^{+4}$  por  $\text{In}^{3+}$  pode ser ativado com a ajuda de tratamento térmico em diferentes atmosferas, produzindo mudanças significativas nas

propriedades optoeletrônicas do ITO. Tratamentos térmicos em ambientes de vácuo ou de argônio puro, causam um aumento na densidade dos portadores de carga, [10], [11] enquanto que os tratamentos térmicos em ar mostram maior eficiência para eliminar os restos orgânicos presentes na amostra [12].

Dependendo do gás presente durante o tratamento térmico, isso promoverá defeitos na estrutura do ITO como consequência, a rede cristalina será distorcida causando uma mudança nos valores do gap óptico. [13]. A estrutura de banda do ITO relaciona fortemente as propriedades ópticas e elétricas, o aumento na densidade dos portadores de carga faz com que o nível de Fermi se encontre acima do mínimo da banda de condução, permitindo a livre mobilidade dos elétrons, semelhante a materiais metálicos. Para entender melhor o transporte de carga, foram realizados estudos em baixas temperaturas [14], [15] onde as contribuições quânticas de sistemas desordenados devem ser incluídas na análise.

Atualmente, as propriedades do ITO ainda estão sendo investigadas e otimizadas, buscando os parâmetros adequados para sua fabricação, reduzir o custo, e alcançar a máxima eficiência de tal forma que este material possa ser aplicado em células solares [16], diodo orgânico emissor de luz [17], monitores de tela plana [18], telas sensíveis ao toque, devido às suas boas propriedades ópticas e elétricas, ou também como sensores de gás para detectar gases de CO<sub>2</sub> [19], acetona [20], tolueno [21] e metanol [22].

Para contribuir com o entendimento das propriedades dos filmes de ITO e otimizar a suas aplicações, neste trabalho estudaremos o efeito que o tratamento térmico produz nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, elétricas e sensoriais de filmes finos de ITO de diferentes espessuras e crescidos por DC Sputtering.

# CAPÍTULO 1

## **Conceitos fundamentais.**

### **1.1 Filmes finos**

Os filmes finos são materiais sólidos que têm espessuras na escala dos nanômetros até alguns micrometros. Estes filmes são de muito interesse nas tecnologias modernas por sua ampla gama de aplicações nas áreas da eletrônica, ótica, ciência espacial e na indústria.

Dependendo do substrato usado para a deposição, esses filmes podem apresentar propriedades características que contribuem para a otimização dos materiais. Para a obtenção desses filmes são utilizadas muitas técnicas físicas como DC ou RF Sputtering, laser pulsado entre outras ou técnicas químicas como sol gel, spray pyrolysis etc. Dependendo da técnica de crescimento, as condições iniciais de deposição e a espessura, os filmes podem apresentar mudanças nas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas ou mecânicas permitindo ser escolhidas para diferentes aplicações.

As exigências da preparação dos filmes finos são variadas, por exemplo as técnicas em condições de vácuo são muito interessantes para obter metais ou óxidos metálicos, permitindo manter a identidade química [23], Na atualidade as fabricações dos filmes são muito importantes para o avanço da tecnologia.

### **1.2 Óxidos condutores transparentes (TCO)**

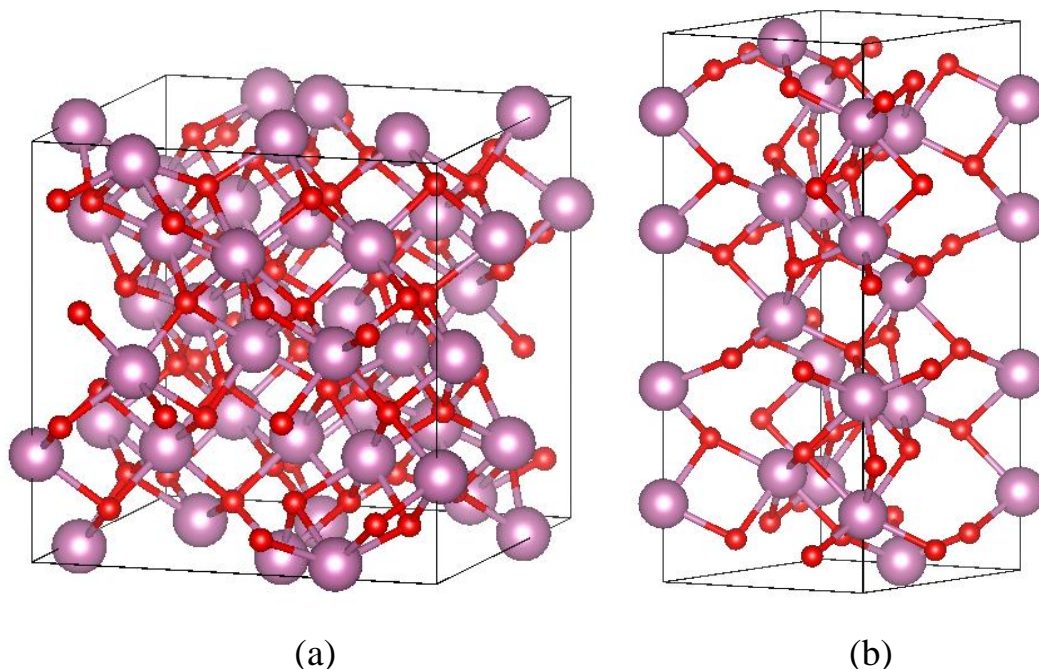
Os óxidos condutores transparentes, além de serem transparentes na faixa do visível 350-800nm, têm a propriedade de conduzir corrente elétrica semelhante à de um material condutor devido à baixa resistividade que apresentam (abaixo de  $10^{-4}$   $\Omega$ -cm). Por essa razão, estes materiais apresentam um alto potencial para aplicações em optoeletrônica.

A composição química desses materiais é conformada comumente por um metal e oxigênio. Devido à formação de defeitos intrínsecos, estes compostos podem apresentar portadores de carga majoritários do tipo n, como no caso do SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ou portadores de carga majoritários do tipo p como no caso do CuO. Quando certas impurezas são adicionadas, suas propriedades podem ser alteradas. Este é o caso do SnO<sub>2</sub>:F [24] ou ZnO:Al [25], dentre esta família, um dos materiais que apresentam melhores propriedades ópticas e elétricas é o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Sn (ITO) que mostra uma alta transmitância e uma baixa resistividade relacionado com a alta concentração de portadores de carga  $\sim 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Também, a obtenção do

composto ITO não estequiométrico contribui na formação de defeitos intrínsecos e extrínsecos. Estes são responsáveis por aumentar o número de portadores de carga, por conseguinte aumentar a condutividade do material. Os materiais TCOs geralmente apresentam uma largura de banda de energia ampla, acima ( $>3,0$  eV). Para entender melhor estes materiais, se faz necessário estudar com mais detalhe as propriedades, em especial as propriedades ópticas e elétricas que estão fortemente relacionadas e são de interesse para as aplicações desejadas.

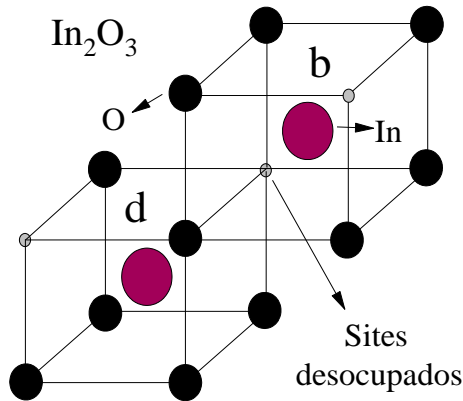
### 1.3 O óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )

O óxido de índio é um material transparente, ele se comporta como um material isolante, mas devido à presença de defeitos intrínsecos à temperatura ambiente pode ser classificado como material do tipo n. O seu valor do gap de energia é de 3,7 eV. Apresenta uma estrutura cúbica do tipo bixbyite (grupo espacial Ia-3, 206), com um parâmetro de rede  $a=b=c=10,117$  Å. É possível também formar-se numa fase hexagonal com parâmetros de rede de  $a=b=5,586$  Å e  $c=14,748$  Å (ver Figura 1.2.1). A fase cúbica (bixbyite) é a mais estudada e a de fácil obtenção por diversos métodos. Por outro lado, a fase hexagonal é mais difícil de obter-se, sendo necessárias condições extremas como altas temperaturas e altas pressões, por essa razão não há muita informação relacionada com esta fase.



**Figura 1.2. 1: Estrutura de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (a) fase cúbica (b) fase hexagonal, as esferas vermelha representam os átomos de oxigênio e as rosas representam os átomos de índio.**

A fase cúbica do  $\text{In}_2\text{O}_3$  apresenta na célula unitária 80 átomos distribuídos nos sítios cristalográficos sendo 32 átomos de índio e 48 átomos de oxigênio. A sua resistividade se assemelha à de compostos isolantes, a qual pode ser reduzida com a dopagem melhorando assim a sua condutividade, que é o caso quando é dopado com estanho.

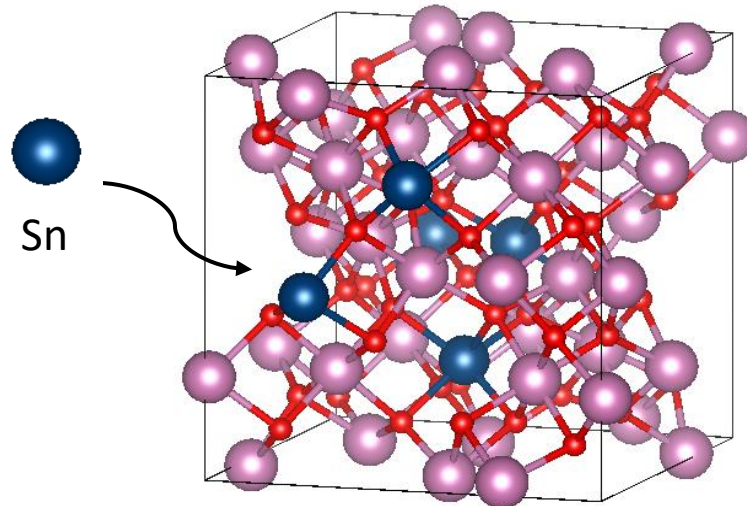


**Figura 1.2. 2:** Estrutura cúbica de  $\text{In}_2\text{O}_3$  com dois sítios *b* e *d*, as esferas pretas representam os átomos de oxigênio e as esferas violetas os átomos de índio.

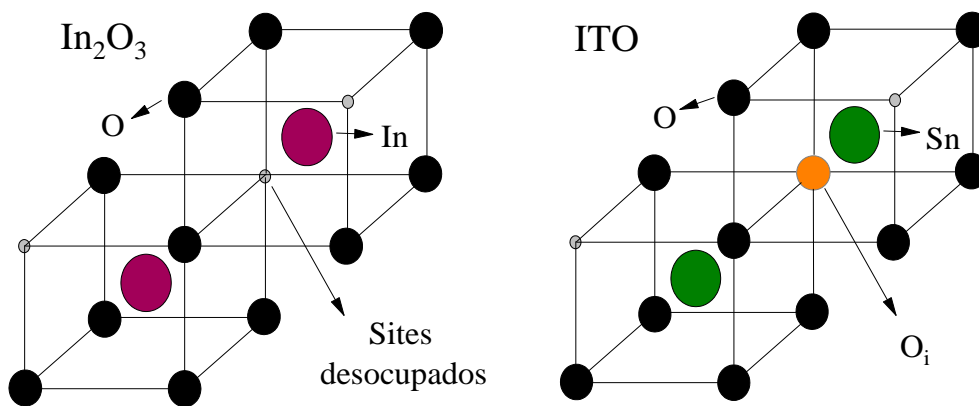
A estrutura cúbica do  $\text{In}_2\text{O}_3$  apresenta dois tipos de sítios não equivalentes ocupados pelos átomos de índio. Dos 32 átomos de In, 8 ocupam o sítio *b* e 24 o sítio *d* conforme se ilustra na Figura 1.2.2. No sítio *b*, o átomo de índio está localizado no centro de um cubo rodeado por 6 átomos de oxigênio que estão posicionados nos vértices, sendo que dois vértices diagonalmente opostos encontram-se vazios, o que proporciona um número de coordenação 6. A distância In-O neste sítio é de 2,18 Å. O sítio *d* também está rodeado por 6 átomos de oxigênio formando um cubo cujo centro está ocupado por um átomo de In. Neste sítio, dois vértices de uma das faces do cubo diagonalmente opostos estão vazios (ver Figura 1.2.2). Este sítio se caracteriza por mostrar três distâncias In-O diferentes: 2,13 Å, 2,19 Å, 2,23 Å [26].

#### 1.4 Óxido de índio dopado com estanho (ITO)

O óxido de índio quando dopado com estanho (comumente com dopagem de até 10% de Sn) mantém a estrutura cristalina do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , onde os átomos de Sn substituem átomos de In, como mostrado na Figura 1.3.1. Este composto é um óxido condutor transparente altamente degenerado. O seu gap de energia é da ordem de 3,5 – 4,2 eV, possui uma alta densidade de portadores de carga  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e mobilidade de  $\sim 69 \mu\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Sabe-se que estes parâmetros são altamente dependentes da microestrutura [13].



**Figura 1.3. 1:** Estrutura cúbica do  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado com Sn (ITO) as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, as rosas aos átomos de índio e cor azul aos átomos de estanho.



**Figura 1.3. 2:** Esquema da estrutura do  $\text{In}_2\text{O}_3$  e ITO, as esferas pretas representam os átomos de oxigênio, as esferas violetas representam os átomos de índio, as esferas verdes representam o Sn e as esferas laranja representam os intersticiais de oxigênio ( $\text{O}_i$ ).

Ao contrário do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , o ITO pode apresentar oxigênios intersticiais em sua estrutura os que são responsáveis por neutralizar (desativar) a carga do elétron extra, produto da substituição do  $\text{Sn}^{4+}$  por  $\text{In}^{3+}$ , dessa forma mantendo a neutralidade da carga do sistema. Segundo a literatura, para explicar este efeito foi proposto um modelo que envolve a presença de dois átomos de estanho e um oxigênio intersticial ( $2\text{Sn}-\text{O}_i$ ) [27]. A formação deste complexo (cluster) foi verificada experimentalmente por difração de nêutrons [28].

Segundo esta explicação, para que exista um oxigênio intersticial são necessários que dois átomos de Sn estejam próximos, como ilustrado no esquema da Figura 1.3.2. Neste caso, o  $\text{O}_i$  está posicionado em um dos



vértices desocupados (sítio 16c). Como cada  $\text{Sn}^{4+}$  que substitui um  $\text{In}^{3+}$  contribui com um elétron, desta forma o oxigênio intersticial consegue desativar (compensar) a carga extra dos dois  $\text{Sn}^{4+}$ . Ao remover esses oxigênios intersticiais pode reativar-se a carga proporcionada pelos átomos de estanho. Isto induz a formação de vacâncias de oxigênio, que são os responsáveis por contribuir com elétrons de condução na estrutura do ITO, alcançando assim um maior número de portadores de carga e uma menor resistividade.

As propriedades elétricas dependem da quantidade de Sn dentro da estrutura do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Sabe-se que com uma concentração de aproximadamente 10% é possível atingir propriedades ótimas. Já para concentrações de estanho acima de 10%, podem formar-se ligações fortes Sn-O aprisionando os elétrons livres e, por conseguinte, provocando uma diminuição na densidade dos portadores de carga [27], portanto, a resistividade diminuirá.

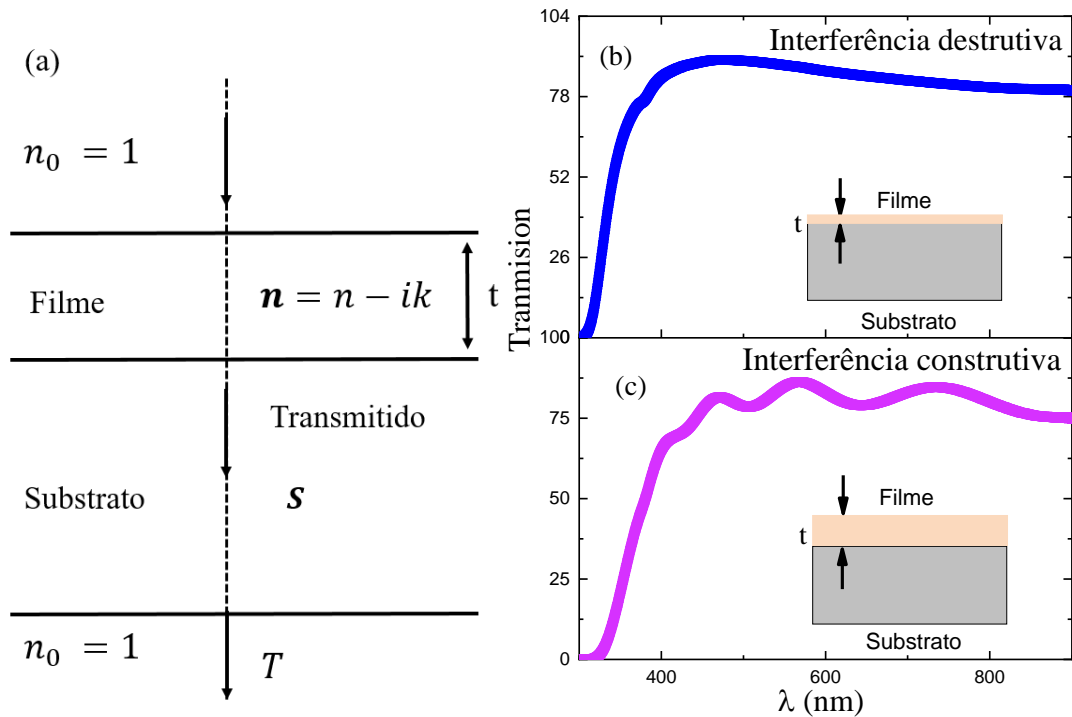
## 1.5 Propriedades ópticas de ITO

### 1.5.1 Região transparente

As propriedades ópticas surgem da interação da luz com o material ITO. Este fenômeno inclui a reflexão, absorção e transmissão da luz, o que pode ser quantificado e obter-se informações sobre as propriedades do material.

Na figura 1.4.1 (a) mostramos um filme fino com espessura  $t$  e seu índice de refração  $n = n - ik$  (onde  $n$  é o índice de refração e  $k$  o coeficiente de extinção), depositado sobre um substrato de vidro que apresenta uma espessura muito maior que a do filme, um índice de refração  $s$  e um coeficiente de absorção  $\alpha = 0$ . O índice de refração do ar é de  $n = 1$ .

Segundo a literatura [29], [30], se a espessura ( $d$ ) não for uniforme ou for muito fina, os efeitos de interferência desaparecem formando espectros com curvas suaves (Figura 1.4.1 (b)), já se  $d$  for uniforme e com espessura acima de  $\sim 300$  nm, os efeitos de interferência manifestam um espectro com ondulações, conforme se mostra na Figura 1.4.1 (c). A partir destes padrões, os parâmetros ópticos do filme podem ser estimados, em especial a espessura dos filmes de ITO, como será mostrado no próximo capítulo.



**Figura 1.4. 1:** (a) *Transmissão de luz em um filme de espessura "t", (b) Espectro com interferência destrutiva e (c) interferência construtiva*

### 1.5.2 Método do envelope

O valor da espessura pode ser obtido aplicando o método do envelope [31], [30].

Para poder usar o método do envelope, os resultados da transmitância obtida experimentalmente devem apresentar ondulações de tal forma que possa calcular-se a transmitância máxima e mínima ( $T_{\max}$  e  $T_{\min}$ ). Um filme muito fino não produzirá essas oscilações devido ao efeito de interferência destrutiva e dispersão, produzindo um espectro contínuo.

A transmitância pode ser ajustada à seguinte expressão [30]:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi - Dx^2} \quad (1.4.1)$$

Onde as constantes são representadas por:

$$A = 16n^2s$$

$$B = (n - 1)^3(n + s^2)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda$$

$$x = e^{-\alpha t}$$

Segundo o modelo proposto por Swanepoel [30], o índice de refração ( $n$ ) é dado por:

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (1.4.2)$$

Onde:

$$N = \frac{n_0^2 - n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} \quad (1.4.3)$$

A partir do  $T_{max}$ ,  $T_{min}$ ,  $n_0$  e  $n_1$  podemos calcular o valor de  $n$ .

Finalmente, conhecendo  $n$ , podemos determinar a espessura do filme através da seguinte expressão:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_1}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (1.4.4)$$

Onde  $n(\lambda_1)$  e  $n(\lambda_2)$  representam o índice de refração para os comprimentos de onda correspondentes.

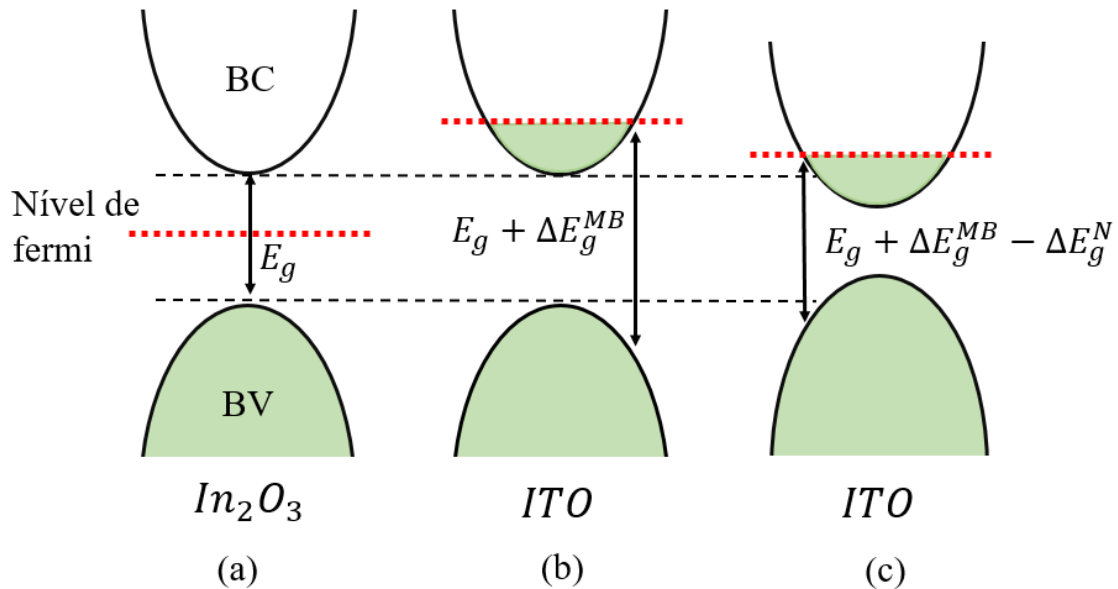
Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo proposto por Guerra [29] para calcular a espessura dos filmes, o qual foi implementado no software Mathematica.

### 1.5.3 Estrutura de banda ITO

A estrutura de banda é um dos fatores mais importantes na compreensão da relação entre propriedades ópticas e elétricas nos TCOs, e estas estão diretamente relacionadas com defeitos na estrutura cristalina do material. A estrutura da banda do  $\text{In}_2\text{O}_3$  e, em especial o ITO é difícil de modelar devido à sua estrutura complexa. As propriedades eletrônicas nestes compostos são geralmente discutidas em termos de uma estrutura de bandas parabólico isotrópicas [32].

O gap óptico de energia aparente do ITO será uma combinação do gap intrínseco do  $\text{In}_2\text{O}_3$  com a energia produzida pelos portadores de carga e as interações que estes sentem. O esquema de estrutura de bandas parabólicas para um material tipo  $n$  é mostrado na Figura 1.4.2. À medida que a concentração aumenta como resultado da dopagem, os estados de impurezas adjacentes interagem, se dividem e finalmente formam uma banda de impureza [33]. Esta banda de impureza contendo elétrons se encontra próximo do mínimo da banda de condução, esses elétrons dessa banda podem ser facilmente excitados para a banda de condução onde ficam disponíveis para a condução elétrica. Se aumentarmos a dopagem até

ultrapassarmos a densidade crítica mínima proposta por Mott [34], a banda de impureza eventualmente se sobrepõe à banda de condução, fazendo com que o nível de Fermi fique localizado acima do mínimo da banda de condução. Nestas condições, o material é conhecido como um semiconductor altamente degenerado.



**Figura 1.4. 2:** Esquema mostrando as mudanças no gap de energia devido à dopagem (a)  $In_2O_3$  intrínseco, (b) deslocamento de Moss-Burstein no ITO (c) deslocamento de Moss-Burstein e efeito de renormalização no ITO

À medida que a densidade de portadores de carga do tipo n aumenta, os níveis no mínimo da banda de condução são preenchidos, as transições aumentam, produzindo um alongamento aparente no gap óptica, conhecido como o deslocamento de Moss-Burstein ( $\Delta E_g^{MB}$ ). Além disso, o alto número de portadores de carga na banda de condução pode causar interações entre os próprios elétrons, produzindo um fechamento do gap conhecido como termo de renormalização [35].

#### 1.5.4 Deslocamento de Moss-Burstein

Em um semiconductor degenerado como o ITO, os níveis de energia no mínimo da banda de condução serão rapidamente ocupados por elétrons, as transições ocorrerão nos primeiros níveis de energia disponíveis, isso significa que cada vez que aumentamos o número de portadores de carga, os níveis de mais baixa energia da banda de condução serão preenchidos cada vez mais, provocando um aumento na energia de Fermi e assim um aumento aparente no gap óptico, o que é conhecido como deslocamento de Moss-Burstein [36]. Basicamente, o semiconductor se comporta como um metal,

conduzindo corrente elétrica, além de possuir um gap óptico maior que o  $\text{In}_2\text{O}_3$  e que aumenta com a concentração de elétrons devido à dopagem com Sn. Este aumento do gap óptico proporciona uma alta transmitância ao material ITO.

Para que esse deslocamento ocorra, os portadores de carga devem exceder uma densidade crítica mínima, segundo o critério de Mott:

$$n_c = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (1.4.5)$$

Onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron,  $k$  constante de Boltzman,  $T$  temperatura e  $h$  a constante de Planck.

O valor de  $\Delta E_g^{MB}$  pode ser estimado usando a seguinte expressão:

$$\Delta E_g^{MB} = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n_e)^{2/3}}{2m^*} \quad (1.4.6)$$

Onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron,  $n_e$  concentração de elétrons, e  $\hbar$  a constante de Planck reduzida.

### 1.5.5 Energia de renormalização das interações de muitos corpos

De acordo com o efeito Moss-Burstein, à medida que se aumenta o número de portadores, o gap óptico tende a aumentar. Por outro lado, à medida que o número desses portadores de carga aumenta, algumas interações também começam a se manifestar, como as interações elétron-elétron, elétron-impureza, elétron-buraco, buraco-buraco, buraco-impureza. Existem vários modelos analíticos para poder obter estes valores de energia, mas por apresentar múltiplas interações, é difícil modelar com uma boa aproximação. [37], [38].

No caso do ITO, pelo elevado número de portadores de carga que apresenta, é razoável pensar que as interações elétron-elétron e elétron-impureza sejam dominantes. Para estimar essas contribuições, foram propostas formas analíticas de obtenção de valores desta energia conhecida como energia de renormalização. Segundo o modelo desenvolvido por Berggren [35], temos que:

$$\Delta E^{BGR} = \Delta E^{ee} + \Delta E^{ei}$$

Onde o termo das interações elétron-elétron (EEI) é dada por:

$$\Delta E^{ee} = \frac{e^2 k_F}{2\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_S} - \frac{e^2 k_{TF}}{8\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_S} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \arctan \left( \frac{k_F}{k_{TF}} \right) \right] \quad (1.4.7)$$

E o termo das interações elétron-impureza (EII) é

$$\Delta E^{ei} = -\frac{e^2 n_e}{2\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_S a_B^* k_{TF}^3} \quad (1.4.8)$$

Aqui,  $k_F$  é o número de onda de Fermi,  $n_e$  é a densidade do portador de carga,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon_S$  é a permissividade do material,  $k_{TF}$  é o comprimento de Thomas-Fermi ( $k_{TF} = \left(\frac{k_F}{\pi a_B^*}\right)^{1/2}$ ),  $e$  carga do elétron e  $a_B^*$  é o raio de Bohr.

Para que este efeito seja dominante, é necessário que uma densidade crítica máxima seja superada. Para valores acima dessa densidade crítica máxima, se produz um deslocamento para menores energias do mínimo da banda de condução e um deslocamento para maiores energias do topo da banda de valência (fechamento do gap eletrônico) como resultado das interações relacionadas ao elevado número de portadores de carga no sistema e pode ser estimado por:

$$\Delta E_g^{BGN} = \frac{e^2 (3\pi^2 n_e)^{1/3}}{2\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_S} \quad (1.4.9)$$

Donde  $n_e$  é a densidade do portador de carga,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $\varepsilon_S$  é a permissividade do material.

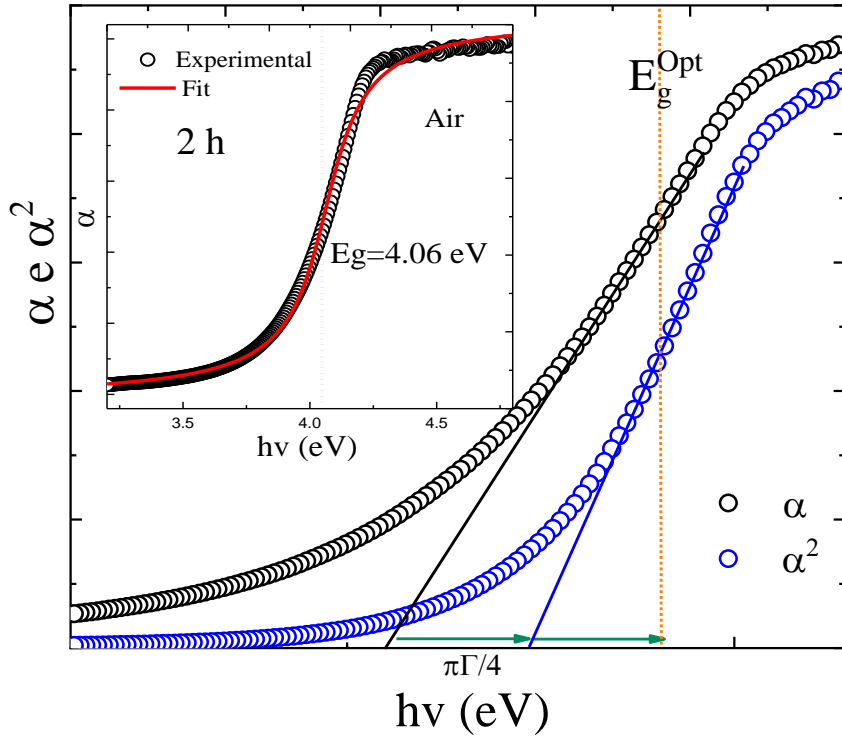
### 1.5.6 Determinação do gap óptico de medidas de absorção UV-Vis

Para obter o valor do gap óptico em materiais dopados altamente degenerados, não é aconselhável usar o método Tauc, pois é um método direto que superestima o valor real do gap de energia óptica. Para isto, foram propostos diferentes métodos [39], [40]. Neste trabalho usamos o método desenvolvido por Hamberg que utiliza a função arco tangente (ver gráfico inserido na Figura 1.4.3). Neste caso, a absorbância é dada por [41].

$$\alpha = 1 - \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{E_g - h\nu}{\Gamma}\right) \quad (1.4.10)$$

Onde  $E_g$  é o gap de energia,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  a frequência e  $\Gamma$  é a largura de banda de transições eletrônicas.

Por outro lado, o valor subestimado do gap óptico pode ser obtido a partir da diferença da extrapolação de  $\alpha$  e  $\alpha^2$  no eixo das energias ( $h\nu$ ) como ilustrado na Figura 1.4.3. Esta diferença é representada por  $\Gamma\pi/4$ , o que representa o valor subestimado de  $E_g$  para materiais altamente degenerados.

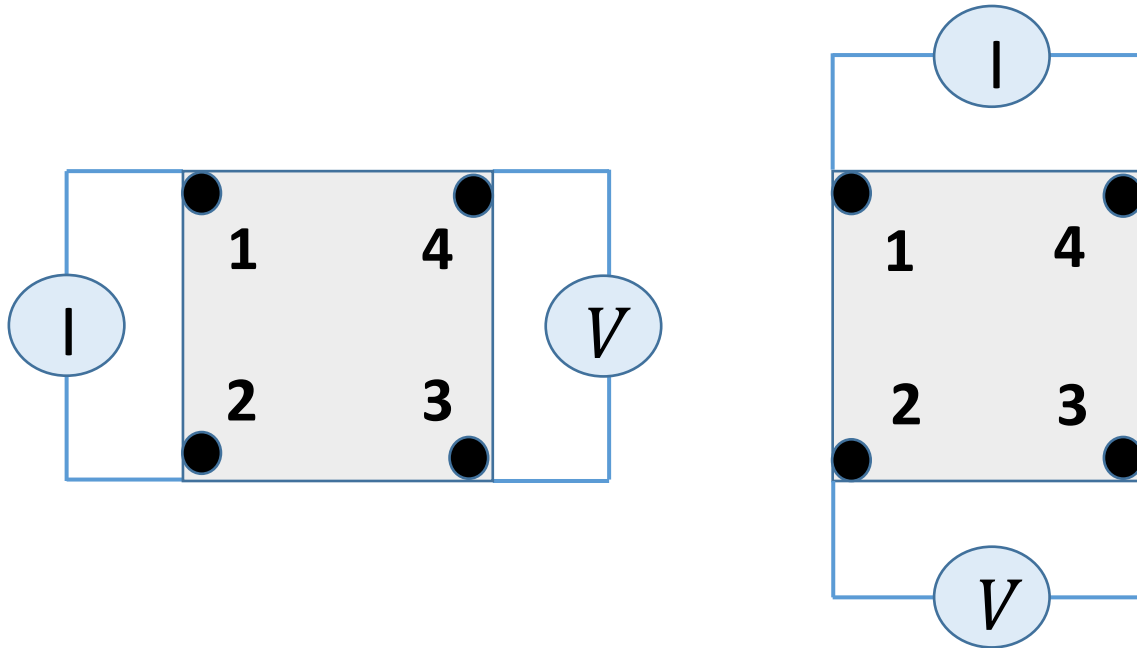


**Figura 1.4. 3:** Gráfico de  $\alpha$  e  $\alpha^2$  em função da energia para estimar-se o valor apropriado de  $E_g$  para um semicondutor degenerado. No gráfico inserido mostra-se o ajuste dos dados à eq. (1.4.10) para obter o gap de energia.

## 1.6 Caracterização das propriedades elétricas

### 1.6.1 Método Van der Pauw

O método Van der Pauw é comumente utilizado para determinar-se os valores de resistência da folha a partir de uma determinada configuração de contatos elétricos [42]. Conhecendo-se a espessura do filme, a resistividade também pode ser obtida por Van der Pauw. Aplicando um campo magnético uniforme e usando uma configuração de contatos adequada pode-se obter o número de portadores de carga e saber o tipo de dopagem (seja do tipo n ou p).



**Figura 1.5. 1:** Esquema de contatos e conexões elétricas de um filme usando o método de Van der Pauw.

Para calcular a resistência da folha dos filmes de ITO, uma corrente elétrica é aplicada, por exemplo nos pontos  $I_{12}$  e a voltagem é medida nos pontos  $V_{34}$  como se ilustra na Figura 1.5.1, dessa forma obtendo-se um valor de  $R_{12,34}$ . Usando outras configurações podem obter-se os seguintes valores de R:

$$R_{horizontal} = \frac{R_{12,34} + R_{21,43} + R_{34,12} + R_{41,23}}{4} \quad (1.5.1)$$

$$R_{vertical} = \frac{R_{23,41} + R_{32,14} + R_{14,32} + R_{12,34}}{4} \quad (1.5.2)$$

De tal forma que o valor da resistência da folha ( $R_S$ ) é dado por

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \left[ \frac{R_{vertical} + R_{horizontal}}{2} \right] f \quad (1.5.3)$$

Onde  $f$  é um fator de correção relacionado com a geometria dos contatos elétricos.

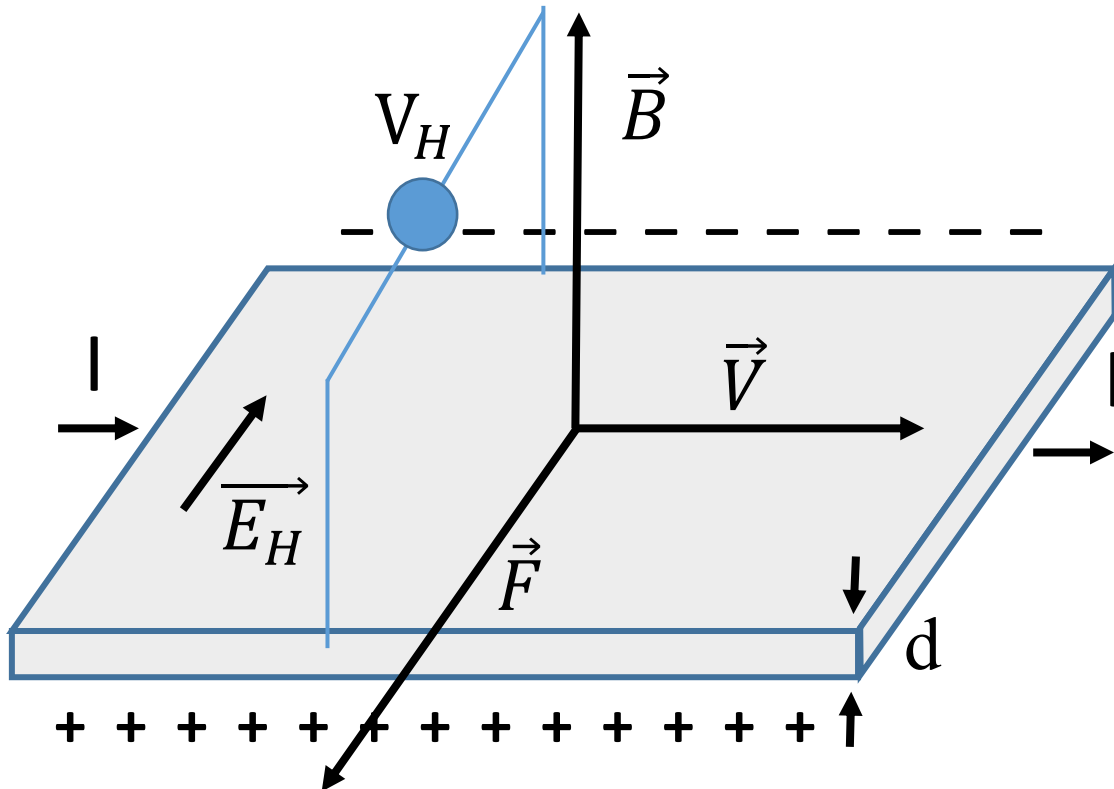
Para determinar-se o valor de resistividade ( $\rho$ ), o  $R_S$  deve ser multiplicado pela espessura ( $t$ ) do filme.

$$\rho = R_S t \quad (1.5.4)$$



### 1.6.2 Efeito Hall

O efeito Hall é usado para obter os valores de condutividade, mobilidade, densidade de portadores de carga em materiais condutores e semicondutores. Na presença de um campo magnético uniforme [43], as cargas sejam positivas ou negativas serão movimentadas para provocar uma voltagem  $V_H$ , perpendicular à direção da corrente elétrica (ver Figura 1.5.2). Determinando-se o sinal dessa voltagem, pode-se determinar o tipo do material (n ou p).



**Figura 1.5. 2:** Esquema mostrando o efeito do campo magnético para medir-se  $V_H$  (Voltagem Hall).

O Efeito Hall é produzido ao aplicar-se uma corrente elétrica em dois terminais de um filme de espessura  $d$  sob a ação de um campo magnético  $B$  perpendicular à superfície do filme. Como resultado, aparece uma diferença de potencial nas extremidades laterais denominada “voltagem Hall” ( $V_H$ ) como se ilustra na Figura 1.5.2.

O campo elétrico  $E_H$  associado a  $V_H$  é dado por:

$$E_H = vB = \frac{V_H}{l} \quad (1.5.5)$$

Logo, a voltagem Hall pode ser escrita como  $V_H = lvB$ . Como a corrente fluindo através da amostra é proporcional à densidade dos portadores de

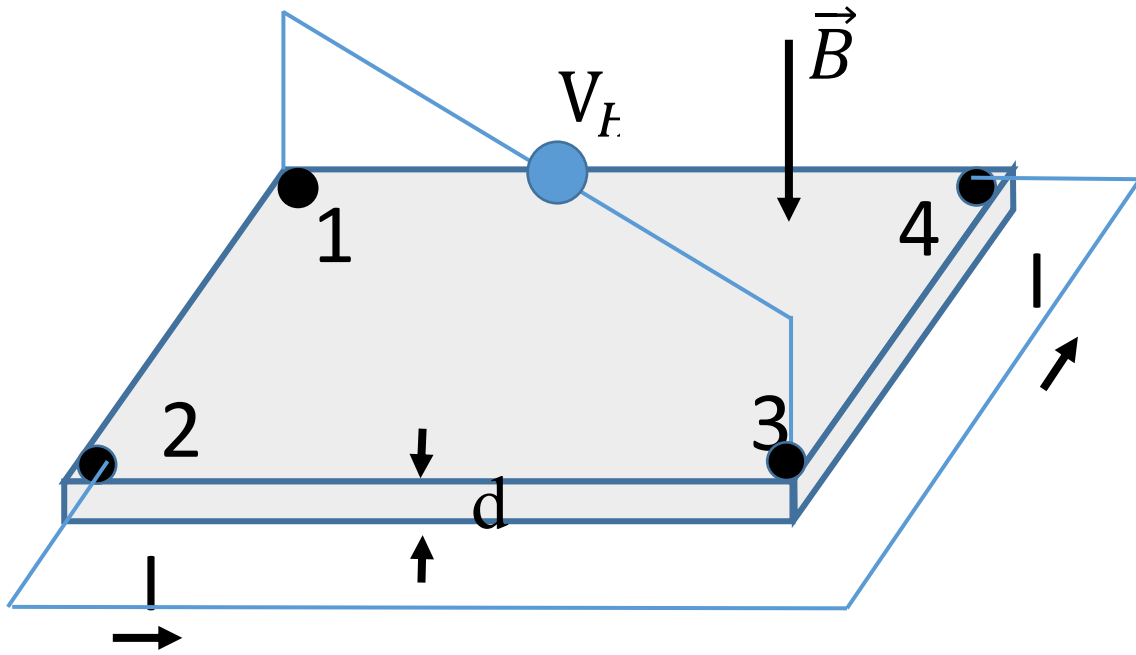
carga por unidade de volume, à velocidade dos portadores e à seção transversal,  $A = ld$ , temos que

$$I = qn_e vA = qn_e vld \quad (1.5.6)$$

Desta forma, a tensão Hall é dada por:

$$V_H = \frac{BI}{qn_e d} \quad (1.5.7)$$

Esta relação pode ser usada para calcular a tensão Hall usando a configuração de contatos no método de Van der Pauw como se ilustra na Figura 1.5.3.



**Figura 1.5. 3: Configuração de contatos no método de Van der Pauw para medir a tensão Hall.**

Um resultado mais preciso pode obter-se mudando as configurações de contatos e aplicado um campo magnético tanto positivo como negativo. A diferença desses valores será a voltagem Hall.

$$V_{13} = V_{13}^+ - V_{13}^-$$

$$V_{31} = V_{31}^+ - V_{31}^-$$

$$V_{24} = V_{24}^+ - V_{24}^-$$

$$V_{42} = V_{42}^+ - V_{42}^-$$

$$V_H = \frac{V_{13} + V_{31} + V_{24} + V_{42}}{8} \quad (1.5.8)$$

A concentração de portadores de carga pode ser determinada usando a seguinte expressão:

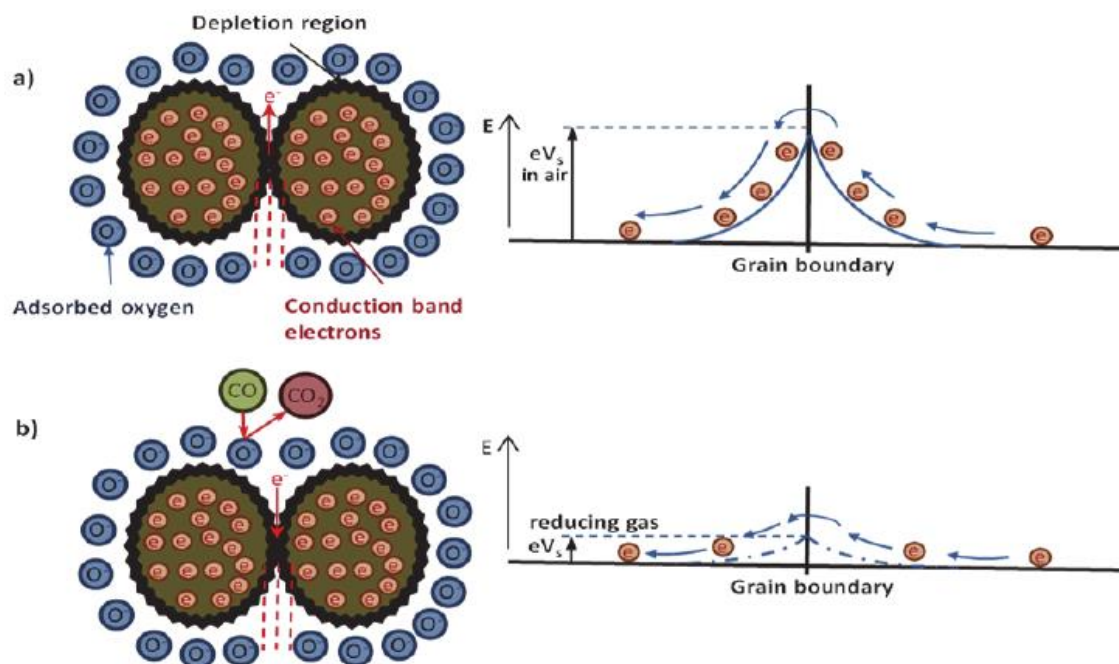
$$n_e = \frac{IB}{qV_H d} \quad (1.5.9)$$

Se o valor de  $n_e$  resultar em um valor negativo, indica que o material é do tipo n e se for positivo, será do tipo p.

### 1.7 Propriedades sensoriais

Sensores à base de óxidos metálicos são amplamente estudados devido à facilidade de obtenção e ao baixo custo. Nestes materiais, as camadas ativas que são gerados na superfície do material pela presença de um gás oxidante ou redutor provocará variação na resistência elétrica do material, que pode ser medido para quantificar o gás em contato. Vários semicondutores como o SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e até mesmo adicionados com dopantes estão sendo estudados atualmente a fim de otimizar suas propriedades sensoriais. Estes materiais são ainda capazes de detectar vários gases, modulando a condutividade elétrica na presença de um gás oxidante ou redutor.

O mecanismo de detecção está relacionado com a mudança na concentração de oxigênio adsorvido na superfície dos grãos destes óxidos metálicos. Essa alteração é produzida na presença de gases que podem ser oxidantes ou redutores na superfície do material e sua posterior reação com o oxigênio adsorvido. Dependendo da temperatura de operação, diferentes íons de oxigênio podem ser formados, como  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$  [44]. Estes íons sequestram elétrons do semicondutor, formando uma camada vazia de elétrons na superfície dos grãos no material, aumentando a sua resistência. Quando o material entra em contato com gás redutor, como CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, as moléculas do gás interagem com o oxigênio adsorvido e os elétrons sequestrados pelos oxigênios são reinjetados no material e, conseqüentemente, a resistência elétrica diminui (ver Figura 1.6.1).



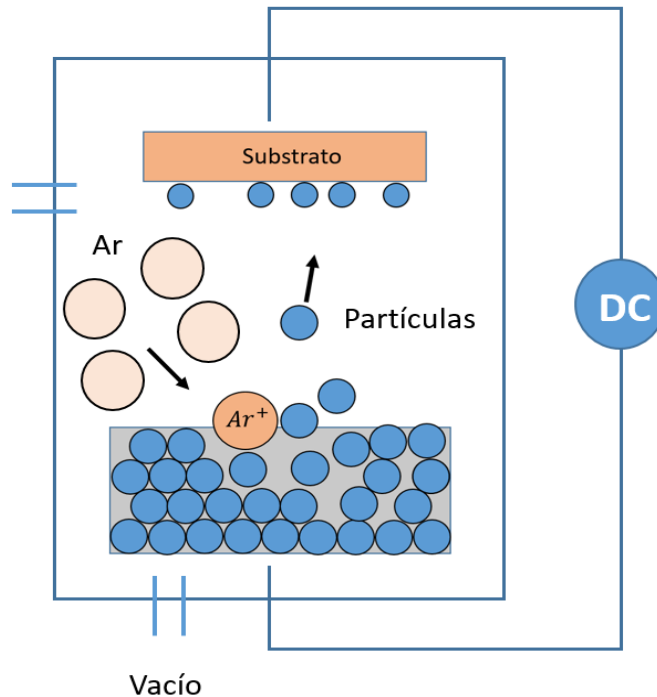
**Figura 1.6. 1:** a) Esquema mostrando a reação na superfície dos grãos do material na presença de oxigênio da atmosfera e b) após a reação da superfície com o gás a ser medido. (Fonte: Donato, N., Latino, M., & Neri, G. (2011)).

A condutividade do óxido metálico que é sensível a um gás é representada por uma barreira de potencial (barreira Schottky) que se origina nos contornos dos grãos como mostrado na Figura 1.6.1. Uma alteração na concentração de oxigênio absorvido na superfície dos grãos do óxido condutor produz uma modificação na altura da barreira Schottky como mostrado na Figura 1.6.1, produzindo assim uma mudança na condutividade do material sensor.

Atualmente os materiais usados como sensor de gás estão sendo estudados com o objetivo de otimizar as suas propriedades sensoriais. Sabe-se que a resposta sensorial depende de vários parâmetros como rugosidade da superfície, área superficial, tamanho das nanopartículas, gás de detecção, etc.

## 1.8 Deposição de filmes por DC Sputtering

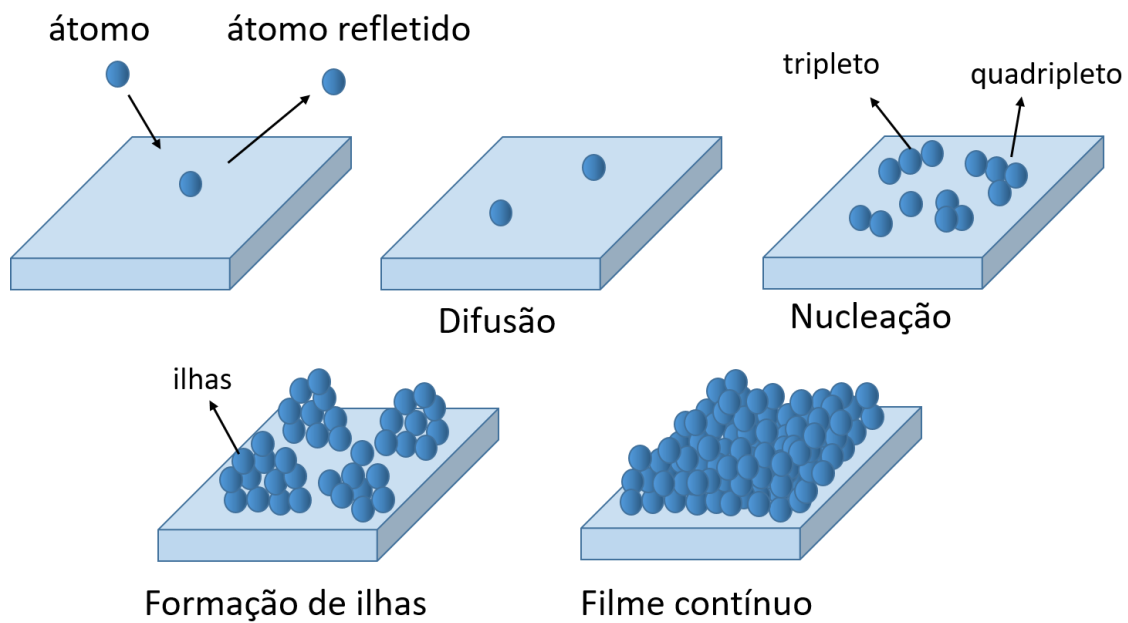
A técnica DC Sputtering é amplamente utilizada para crescer filmes finos de óxido de índio dopado com estanho. Esta técnica tem as vantagens de fazer depósitos em grandes superfícies e boa reprodutibilidade (ver, por exemplo [45]). A câmara DC Sputtering (ver Figura 1.7.1) é composta por uma câmara de vácuo, uma fonte DC de corrente contínua, dois eletrodos, num deles se coloca os substratos que cumprirão a função de um ânodo e no outro eletrodo se coloca o alvo do material a ser depositado e cumprirá a função de cátodo.



**Figura 1.7. 1: Esquema do sistema de crescimento de filme fino por DC Sputtering.**

Para fazer as deposições dos filmes finos pela técnica de DC Sputtering é necessário realizar um alto vácuo na câmara a fim de extrair os átomos ou moléculas presentes que poderiam interagir durante a deposição do material. Então, o gás argônio é introduzido por se tratar de um gás inerte que não reagirá com o material a ser depositado. Ao aplicar uma alta tensão da ordem de alguns kV, o argônio irá ionizar e, devido à presença do campo elétrico que é gerado, esses íons  $Ar^+$  ganharão energia cinética suficiente para colidir com o material alvo e liberar átomos que se dirigem para o substrato. Este efeito ocorre constantemente, conseguindo dessa forma a deposição do filme sobre o substrato.

Quando os átomos do alvo atingem a superfície do substrato eles podem rapidamente se desprender, evaporar ou condensar na superfície do substrato. Este átomo condensado ao se juntar a outro torna-se mais estável, e assim permite se juntar a mais átomos, formando dupletos, tripletos, etc. Este processo é conhecido como nucleação, a aglomeração dos átomos permite a formação de ilhas quase estáveis, pois à medida que as ilhas aumentam de tamanho podem se unir por fusão formando um filme uniforme como se ilustra na Figura 1.7.2.



***Figura 1.7. 2: Etapas do crescimento de filmes finos, pelo método DC Sputtering.***

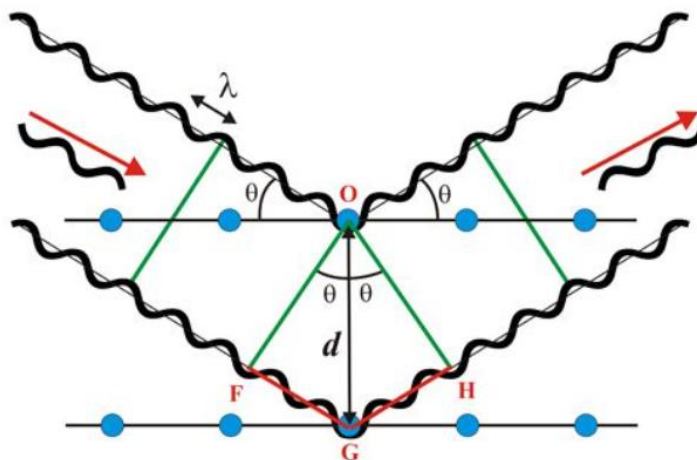
# CAPÍTULO 2

## Métodos experimentais e crescimento dos filmes de ITO

### 2.1 Difração de raios-X (XRD)

Para estudar as propriedades estruturais, a técnica mais utilizada é a XRD que é um método não destrutivo. Através desta técnica podemos identificar os componentes químicos do nosso material (fase cristalina desejada e secundária), parâmetros de rede e, através da largura a meia altura, pode ser calculado o tamanho do grão e outras informações.

Quando os raios X incidem sobre um material sólido, estes se espalham em todas as direções devido aos átomos ou íons que compõem a estrutura do material. Se o material tiver boa cristalinidade e periodicidade de seus átomos, numa determinada condição as ondas espalhadas se sobrepõem, entram em fase e se intensificam, produzindo o fenômeno de difração de raios X.



*Figura 2.1. 1: Esquema de difração de raios-X mostrando o fenômeno produzido por dois planos cristalográficos que satisfazem a condição de Bragg.*

Segundo a lei de Bragg, a condição para observar-se difração deve ser dada

$$2d \sin \theta = m \lambda \quad (2.1.1)$$

Onde  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda que dependerá do tipo de material do tubo de raios X, e  $m$  é um número inteiro. Comumente os raios X possuem um comprimento de onda da ordem dos angstroms.

Os difratogramas dos filmes de ITO foram obtidos utilizando o equipamento de Difração de Raios-X *PANalytical*, modelo *Empyrean* no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física, da Universidade de Brasília.

Se usou a configuração Bragg Brentano, com uma faixa angular ( $2\theta$ ) de  $20^\circ$ - $80^\circ$ , com passos de  $0,026^\circ$ , usando um comprimento de onda ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), uma corrente de 45 mA e uma voltagem de 40 kV.

### 2.1.1 Refinamento Rietveld

Para obter informações mais detalhadas sobre o material a ser estudado, o método de refinamento de Rietveld é uma ferramenta bastante usada para estudar as propriedades estruturais com maior precisão. Através deste método, pode-se obter informações sobre o parâmetro de rede, deformações de rede, composição percentual, posições atômicas, distância interplanar, cristalinidade, tamanho do cristalito, etc.

O método consiste em fazer um ajuste de um padrão de difração teórico a um padrão de difração de raios X obtido experimentalmente, usando mínimos quadrados. A função a ser minimizada é uma função complexa que contém todas as informações dos parâmetros envolvidos na difração é dada por:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (2.1.2)$$

Onde  $y_{i(obs)}$  representa a intensidade do pico de difração observada experimental e  $y_{i(calc)}$  a intensidade calculada,  $W_i$  é o respectivo peso dado à intensidades desse pico de difração. O refinamento consiste em otimizar todos esses parâmetros para que  $S_y$  tenha um valor mínimo possível.

O cálculo da intensidade do pico depende de vários fatores como: estrutura do cristal, fases cristalinas presentes, tamanho do cristalito, microtensões.

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_K L_{k,j} F_{k,j}^2 \varphi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (2.1.3)$$

Onde  $y_{i,j}$  é a intensidade no ponto  $i$  do padrão de difração devido à fase  $j$ ,  $S_j$  é o fator de escala correspondente à fase  $j$ ,  $F_{k,j}^2$  é o fator de estrutura de fase  $j$ ,  $\varphi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  é a função que descreve o pico de difração centrado no ângulo de Bragg,  $P_{k,j}$  é uma função que descreve a orientação preferencial,  $A$  fator de absorção e  $y_{b,i}$  intensidade de fundo.

O fator de estrutura que mostra a capacidade de difração da célula unitária é expresso por:



$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j) \quad (2.1.3)$$

$N_j$  é o sítio de ocupação dos átomos de fase  $j$ ,  $F_j$  é o fator atômico,  $h, k, l$ , são os índices de Miller e  $x_j, y_j, z_j$  são as coordenadas relativas das posições dos átomos na célula unitária.

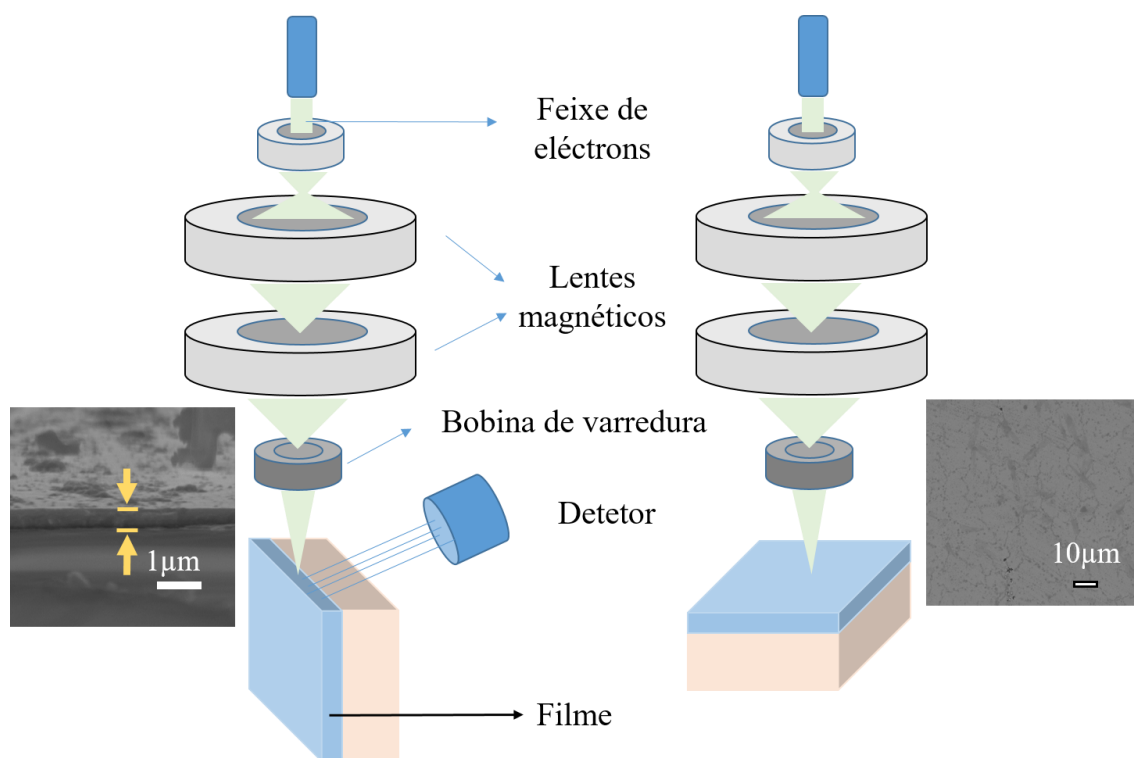
Uma das funções usadas para modelar o perfil do pico de difração é a Lorentziana dada por (esta função foi a usada na análise dos difratogramas neste trabalho).

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_i} \frac{1}{\left[ \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad (2.1.4)$$

Existem diversos softwares para realizar o refinamento pelo método de Rietveld como o DBWS, Fullprof e GSAS. Para as análises neste trabalho foi utilizado o software de acesso livre GSAS (General Structure Analysis System) [46].

## **2.2 Microscópio eletrônico de varredura.**

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) é um instrumento utilizado para estudar a morfologia de materiais, realizando análises de superfície através de imagens de alta resolução.



**Figura 2.1. 2:** *Microscópio eletrônico de varredura, esquema usado para analisar a superfície de uma amostra (filme) e determinar a sua seção transversal.*

Este equipamento consiste em um filamento comumente de tungstênio que é aquecido adequadamente para produzir a emissão de elétrons que são, então, acelerados através da aplicação de uma alta diferença de potencial (da ordem de 5 e 30 kV) para dar origem ao feixe de elétrons (ver Fig. 2.1.2). Este feixe é então colimado por uma série de lentes eletrônicas (magnéticas) até que seja focalizado na superfície da amostra.

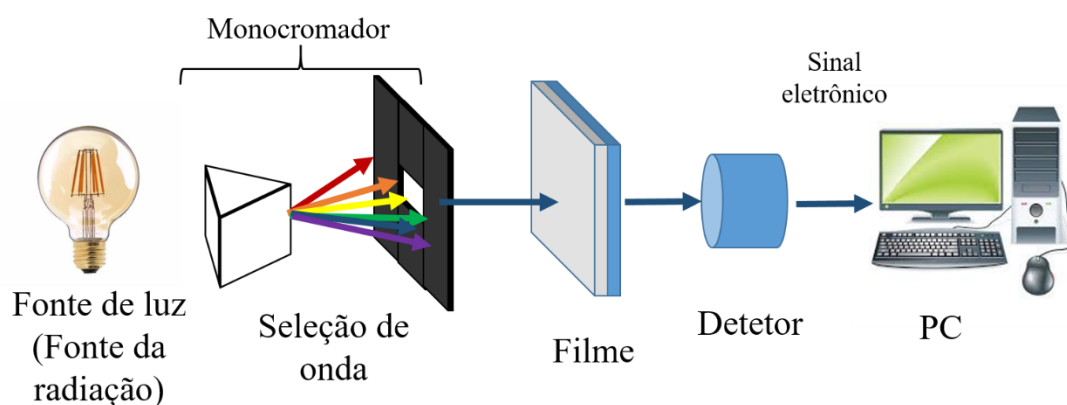
Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, as interações entre os elétrons do feixe incidente e os átomos da amostra provocam a liberação de elétrons da superfície que podem ser detectados para formar sinais de elétrons retroespalhados e secundários. Estes últimos elétrons são usados para formar uma imagem de boa resolução. Estas imagens permitem obter informações como, espessura de filmes, defeitos superficiais, entre outras.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para a obtenção de imagens dos filmes de ITO foi o modelo JSM-7001F, do Laboratório de Multiusuário de Microscopia e Microanálise-LMM do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.

### 2.3 Espectrofotometria UV-Visível.

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica analítica não destrutiva que mede a quantidade de luz UV ou luz visível que é absorvida, refletida ou transmitida através de uma amostra e dependerá da composição atômica do material a ser analisado. Através desta técnica pode-se obter informações muito úteis sobre as propriedades ópticas do material.

Os principais componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis são mostrados na figura 2.1.3.



**Figura 2.1. 3: Esquemas que compõem um espectrofotômetro UV-Vis.**

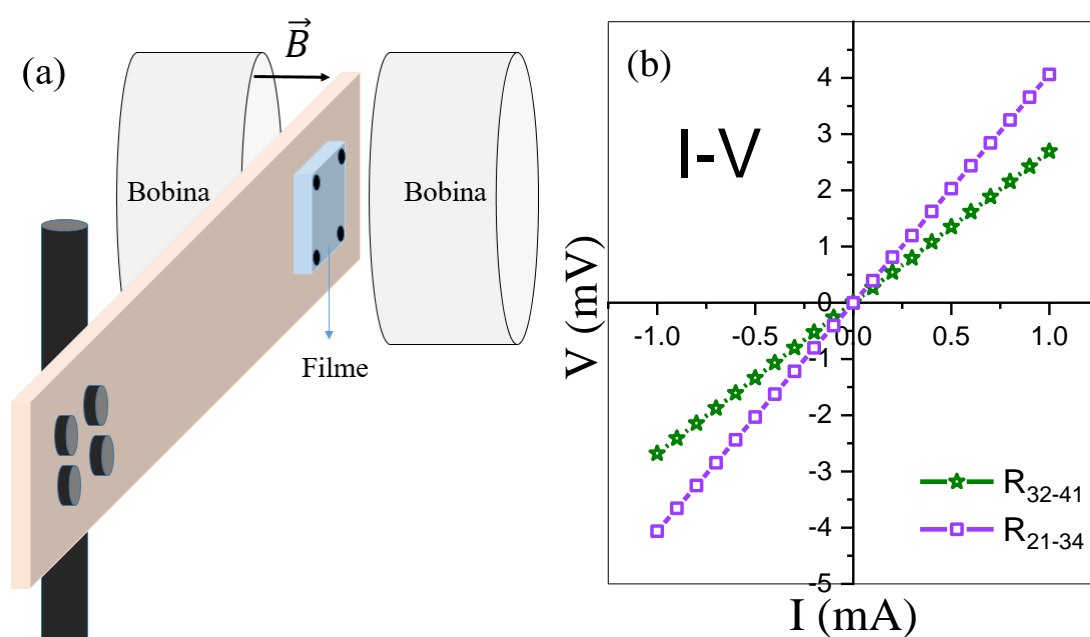
Nesta técnica se usa uma fonte estável capaz de emitir luz numa faixa de comprimentos de onda de 300nm a 900nm. Durante o experimento, devem ser selecionados certos comprimentos de onda de luz adequados para o tipo de amostra a ser analisada. Para realizar essa seleção é usado um monocromador que separa a luz em uma faixa estreita de comprimentos de onda. Qualquer que seja o seletor de comprimento de onda usado no espectrofotômetro, a luz será transmitida, refletida ou absorvida por uma amostra. Depois que a luz passa pela amostra, é utilizado um detector que tem a função de converter a luz em um sinal eletrônico. Depois que a corrente elétrica é gerada a partir do detector usado, o sinal é reconhecido e enviado a um computador.

Para a obtenção dos espectros de transmitância e absorção dos filmes de ITO, foi utilizado um Espectrofotômetro no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), modelo UV-2600, no Laboratório de caracterização do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

## 2.4 Medidas elétricas

As propriedades elétricas são importantes para entender o mecanismo de condução elétrica e, dessa forma, em conjunto com as propriedades ópticas avaliar a possibilidade de aplicações dos filmes de ITO.

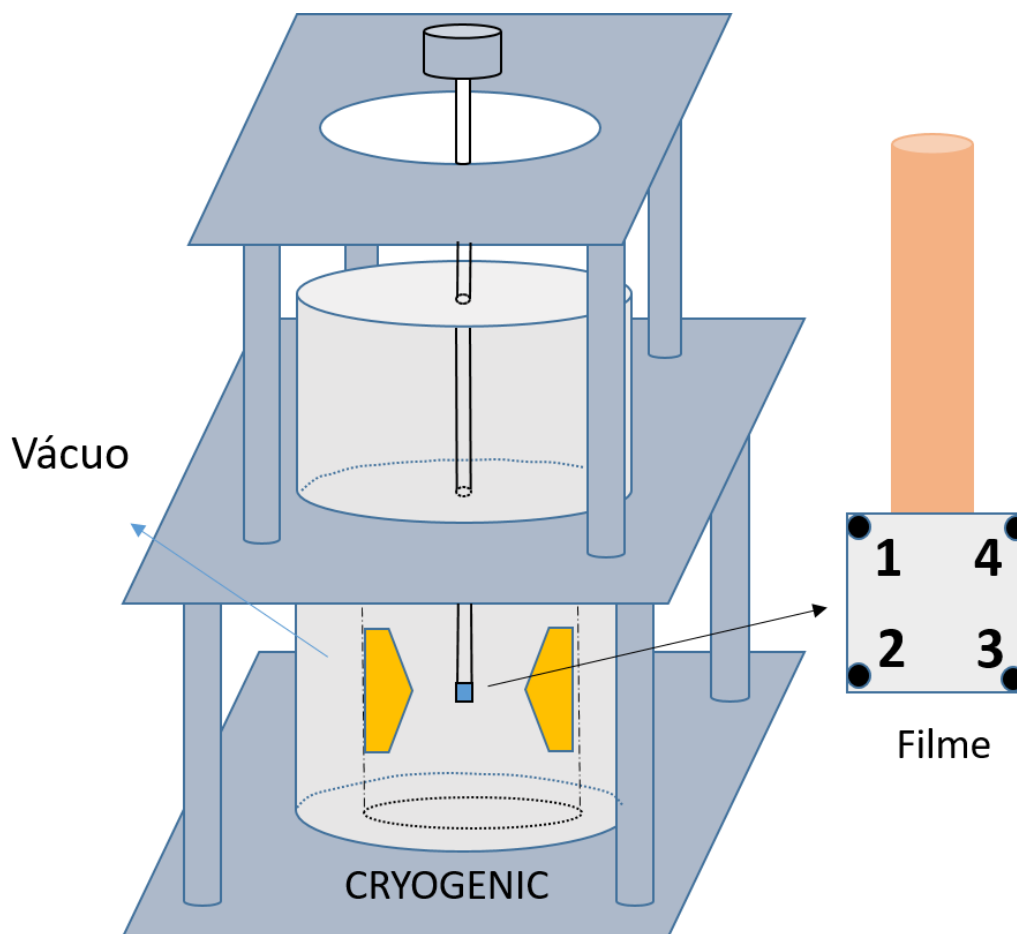
As medidas de resistência da folha dos filmes de ITO foram realizadas em um equipamento de medidas elétricas usando o método de quatro pontas (método de van der Pauw). Para isto, os contatos foram feitos nos quatro cantos dos filmes usando tinta de prata condutora. Em seguida, testamos se os contatos eram ôhmicos fazendo uma curva I-V aplicando uma corrente de -1mA a 1mA e medindo a tensão.



**Figura 2.1. 4:** (a) *Esquema da montagem usada para realizar as medidas elétricas e determinar a densidade de portadores de carga através do efeito Hall,* (b) *Curvas I-V mostrando o comportamento ôhmico dos contatos.*

Para determinar a densidade dos portadores de carga, aplicamos um campo magnético uniforme de  $B = 1,01$  T e usamos a configuração de Van der Pauw como se ilustra na Figura 2.1.4.

Para realizar as medidas de resistividade em baixas temperaturas se usou um criostato comercial (Janis Inc.), para resfriar as amostras em 77K. O esquema usado é mostrado na Figura 2.1.5. As medidas foram realizadas na faixa de 77K até 300K.



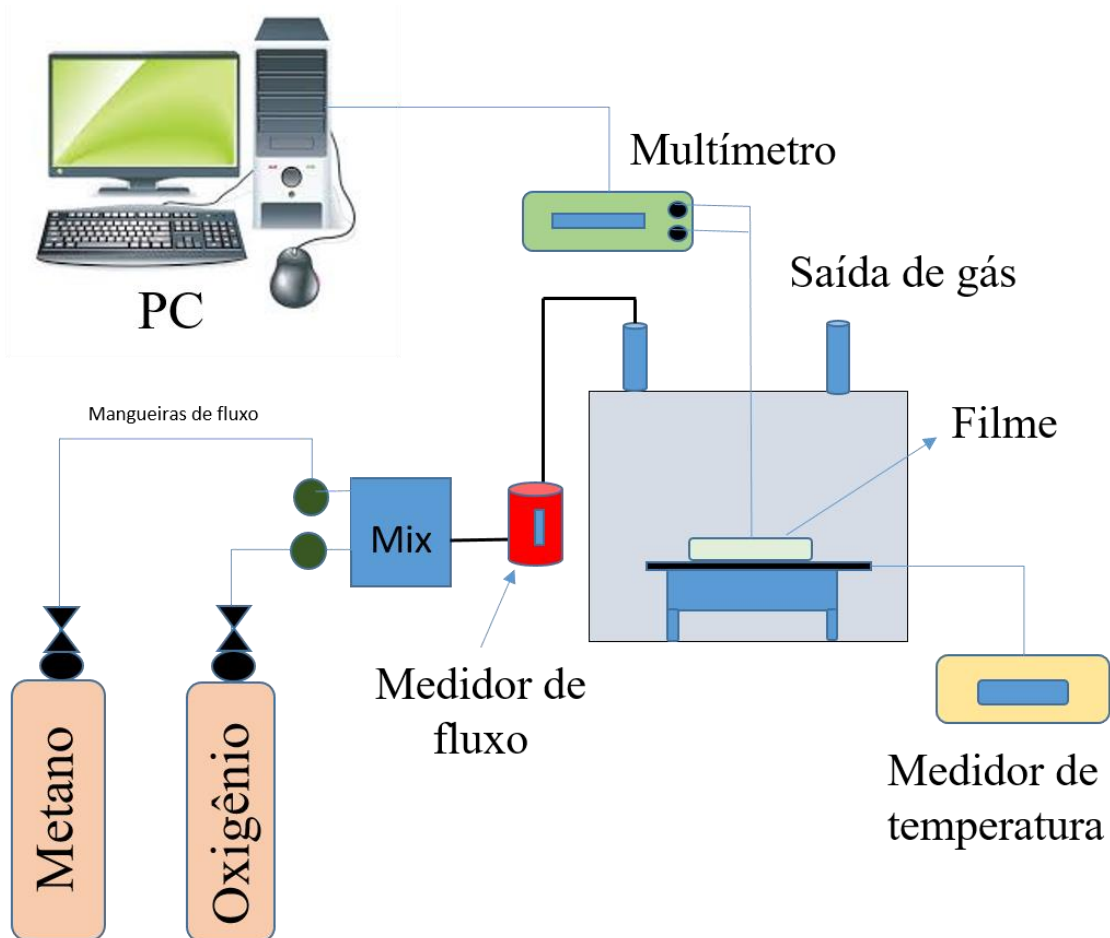
**Figura 2.1. 5:** *Esquema usado para realizar as medidas de resistividade em função da temperatura nos filmes de ITO.*

As medidas de efeito Hall foram realizadas no laboratório de filmes finos da Escola Profissional de Física da Universidade Nacional de San Agustín de Arequipa, e as medidas de resistividade a baixas temperaturas foram feitas no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM do Núcleo de Física Aplicada, do Instituto de Física da Universidade de Brasília, para as quais se utilizou um criostato comercial (Janis Inc.) na faixa de 77K até 300K.

### **2.5 Testes sensoriais**

Para realizar os testes sensoriais, foi utilizada uma pequena câmara fechada de dimensões 3,5x5,5x7,5cm. No interior da câmara tem-se uma placa aquecedora para aquecer o material sensor na temperatura de trabalho desde temperatura ambiente até ~250 °C. Essa temperatura é medida por um sensor localizado perto da amostra sensora. Sobre a placa aquecedora se dispõe o filme sensor que poderá ser aquecido controladamente. Esse aquecimento é necessário, já que muitos sensores utilizam uma temperatura que ultrapassa os 50 °C para eliminar possível umidade do ambiente.

Durante o aquecimento, a temperatura foi elevada até 250 °C com uma rampa de 10 °C / min com fluxo de oxigênio controlado por um fluxômetro calibrado (ver Figura 2.1.6). Ao atingir a temperatura de trabalho fechamos o fluxo de oxigênio e imediatamente introduzimos gás metano. Para a retirada do gás metano que ainda está dentro da câmara, fechamos o fluxo do gás metano e procedemos à nova introdução do oxigênio. Este processo foi repetido até 5 vezes.



**Figura 2.1. 6:** Esquema ilustrando o equipamento de sensibilidade usado para os testes de sensibilidade dos filmes de ITO.

Para os testes sensoriais, usou-se um controlador de temperatura Lakeshore, modelo 331. A resistência elétrica foi monitorada por um multímetro Keithley, modelo DMM 196 com interface a um computador. Estes testes foram realizados no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM do Núcleo de Física Aplicada, do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

## 2.6 Crescimento de filmes finos

### 2.6.1 Preparação do branco da liga de estanho de índio

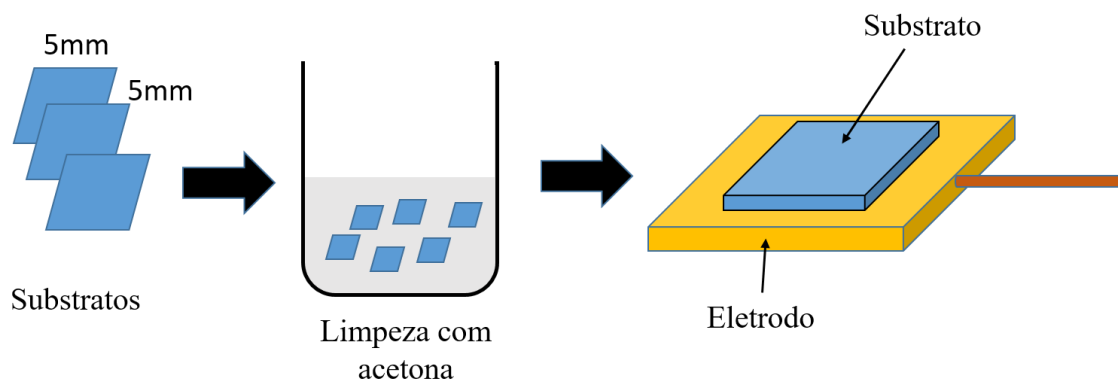
Inicialmente, foi preparada uma liga de índio e estanho (99,99% de pureza) na proporção de 90:10% em massa. Esses metais pesados foram colocados em um forno de fusão a arco voltaico e fundida para formar uma liga homogênea. Depois da preparação da liga, a amostra foi prensada para dar um formato cilindro (ver Figura 2.2.1).



*Figura 2.2. 1: Preparação do alvo metálico da liga entre índio/estanho.*

### 2.6.2 Preparação de amostra

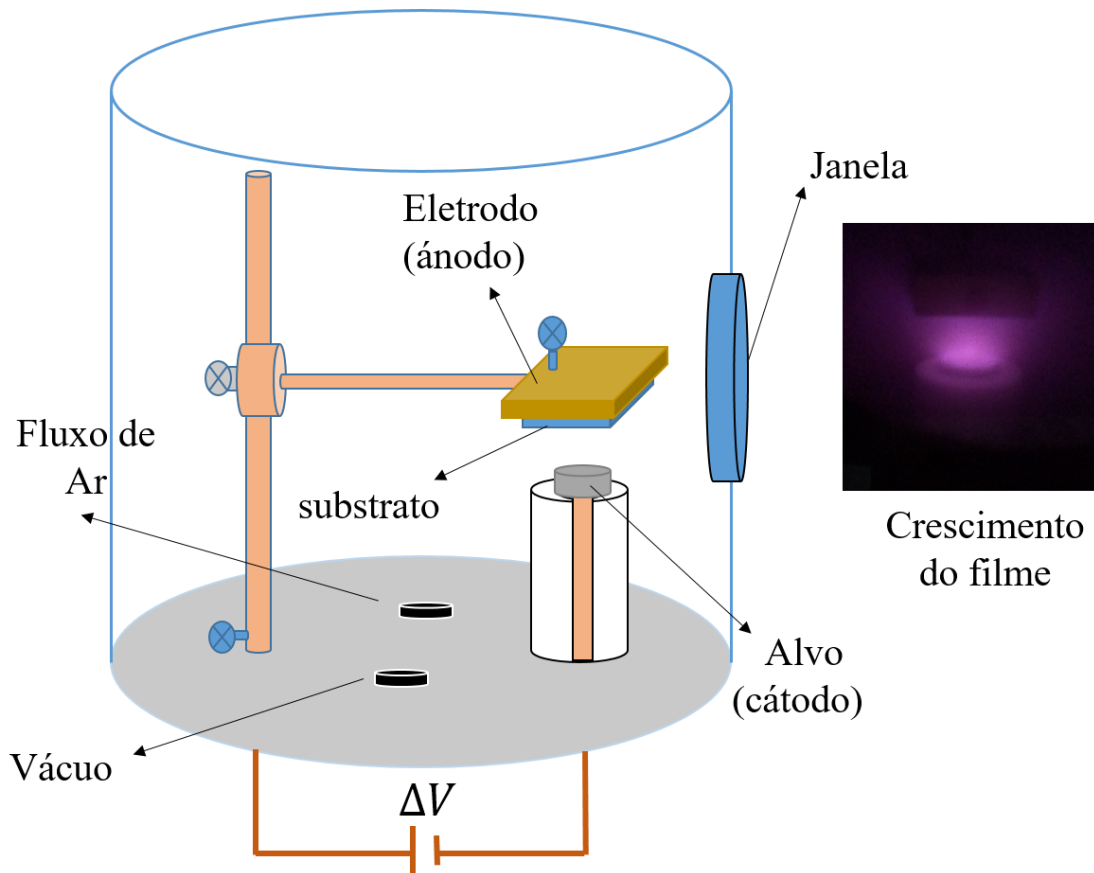
Substratos de vidro com dimensões de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  foram cortados e limpos com acetona em equipamento de ultrassom, a seguir colocados em um dos eletrodos com fita dupla-face como se mostra na Figura 2.2.2.



*Figura 2.2. 2: Esquema das preparações dos substratos colocados no eletrodo para o crescimento do filme de ITO.*

### 2.6.3 Crescimentos de filmes finos

O alvo foi colocado na parte inferior do eletrodo (cátodo) e os substratos na parte superior do eletrodo (ânodo) como se mostra na Figura 2.2.3. Em seguida, a câmara de crescimento foi fechada para realizar um vácuo de até  $4,4 \times 10^{-6}$  mbar. Posteriormente, se realizou purga, introduzindo gás argônio de alta pureza na câmara até atingir a pressão de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar. Posteriormente regulamos a pressão de trabalho em  $2,2 \times 10^{-2}$  mbar, então a tensão entre os dois eletrodos foi elevada para 1600 V. Os filmes de ITO foram crescidos em tempos diferentes de 2, 3, 4, 6, 7 e 8 horas, nomeado (ITO-2h, ITO-3h, ITO-4h, ITO-6h, ITO-7h, ITO-8h).

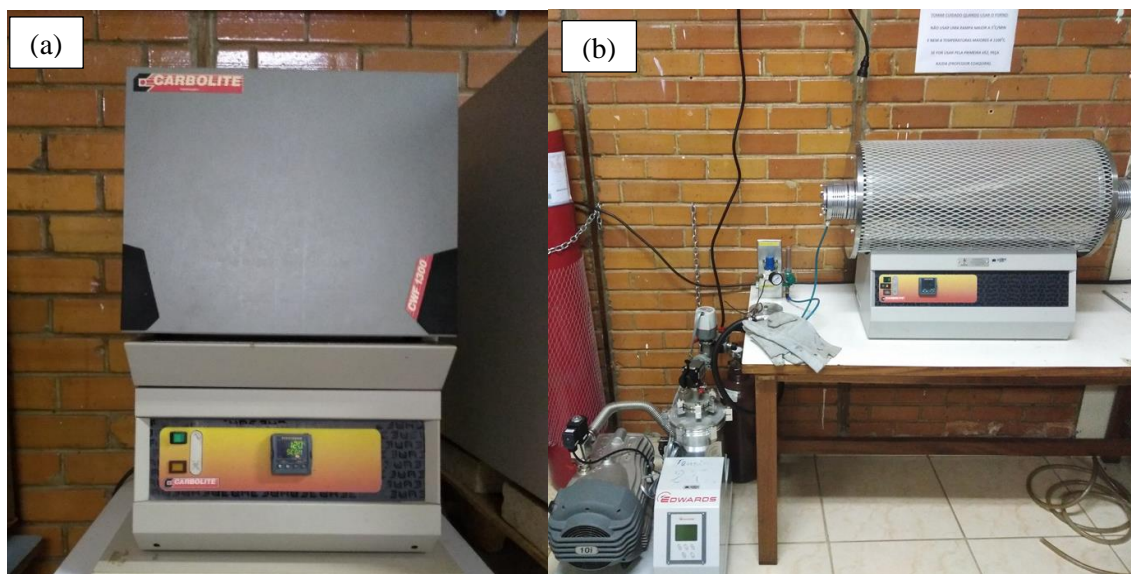


*Figura 2.2. 3: Esquema da câmara de vácuo para os crescimento dos filmes de ITO pela técnica DC Sputtering.*

### 2.6.4 Tratamento térmico

Uma vez crescidos os filmes de ITO, eles foram submetidos a tratamento térmico para obter uma boa qualidade cristalina. Para isto, foram realizados tratamentos térmicos em dois ambientes diferentes (ver Figura 2.2.4).





**Figura 2.2. 4:** *Fornos de alta temperatura (a) Para tratamento térmico no ar, e (b) Tratamento térmico no vácuo.*

#### **2.6.4.1 Tratamento térmico em atmosfera de vácuo**

As amostras foram colocadas dentro de um tubo de quartzo que pode ser disposto num forno tubular (Figura 2.2.4 (b)). Posteriormente, foi realizado vácuo até atingir a pressão de  $4,2 \times 10^{-6}$  mbar. Em seguida, a temperatura foi elevada com uma rampa de  $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tratamento térmico foi realizado durante 1 hora.

#### **2.6.4.2 Tratamento térmico em atmosfera de ar**

O tratamento térmico de amostras em ar foi realizado com forno tipo cubo (Figura 2.2.4 (a)). Neste caso, as amostras foram colocadas em um forno à pressão atmosférica e a temperatura elevada com uma rampa de  $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , até atingir  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , que permaneceu por 1 hora.

# CAPÍTULO 3

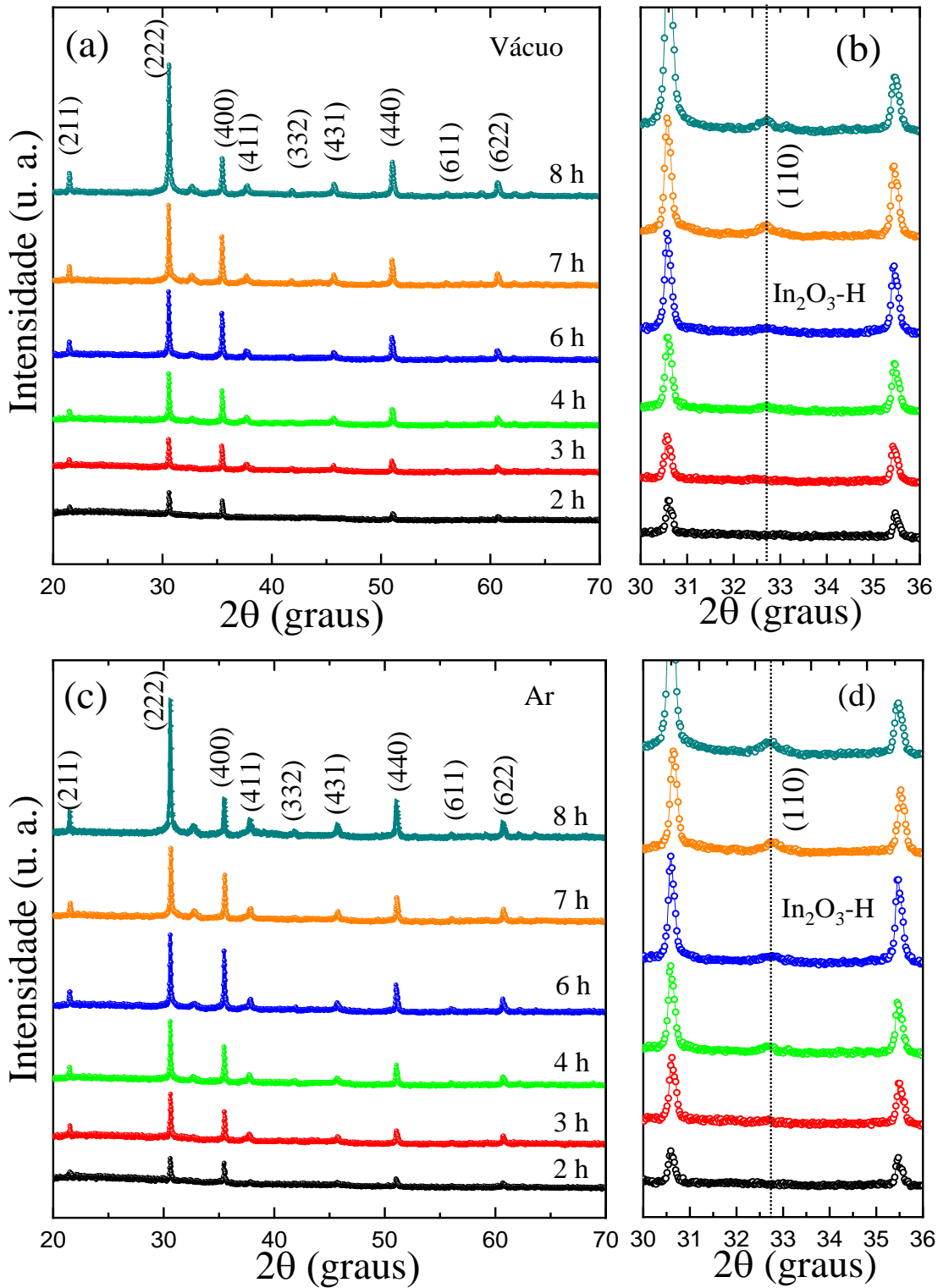
## Resultados e discussão

### 3.1 Caracterização estrutural

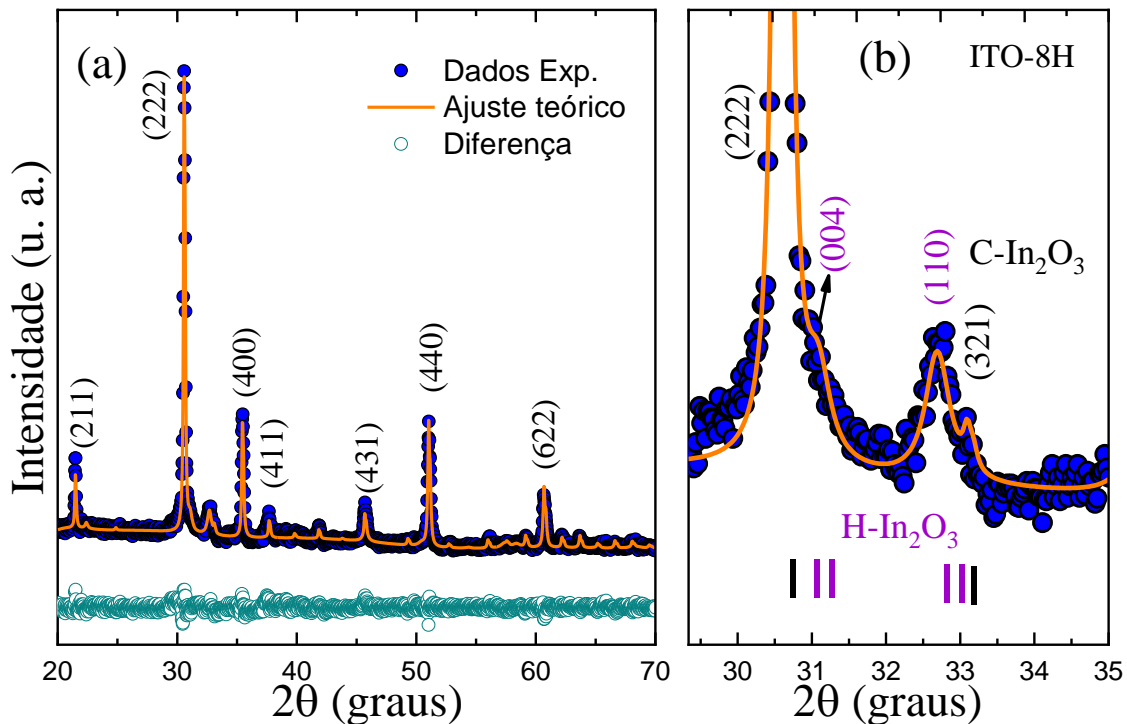
Os padrões de difração de raios X dos filmes de ITO das duas séries (tratados termicamente em vácuo e ar) são mostrados nas figuras 3.1.1 (a) e (c). Observam-se os planos (211), (222), (400), (411), (332), (400), (611) e (622) característicos da fase cúbica do tipo bixbyite de óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e uma orientação preferencial ao longo de [111]. Além disso, nenhuma fase secundária associada ao Sn foi detectada, o que indica que houve uma boa substituição dos íons  $\text{Sn}^{4+}$  por íons  $\text{In}^{3+}$  na rede cristalina de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , já que  $\text{Sn}^{4+}$  tem um raio iônico (0,71 Å) próximo ao  $\text{In}^{3+}$  (0,81 Å).

Filmes com um tempo de crescimento superior a 4 horas ( $> 4\text{h}$ ) mostram um pico extra no ângulo de aproximadamente  $2\theta = 32.7^\circ$  como se indica nas Figuras 3.1.1 (b) e (d). A presença desse pico pode estar associada à formação de uma segunda fase de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (fase hexagonal), apesar de que esta fase é pouco estável e difícil de formar-se, já que para obtê-la são necessárias altas temperaturas e altas pressões [47]. Além disso, é possível que o pico extra dos filmes tratados em vácuo também possa estar associado à presença de índio metálico como consequência da ausência de oxigênio durante o tratamento. [48], [49].

Para obter mais informações sobre as propriedades estruturais, os difractogramas foram refinados usando o método de Rietveld na figura 3.1.2 (a) mostra-se o padrão refinado do filme ITO-8h. Na figura 3.1.2 (b) podemos ver dois picos associados com a segunda fase hexagonal de  $\text{In}_2\text{O}_3$  com planos de reflexão (004) e (110).

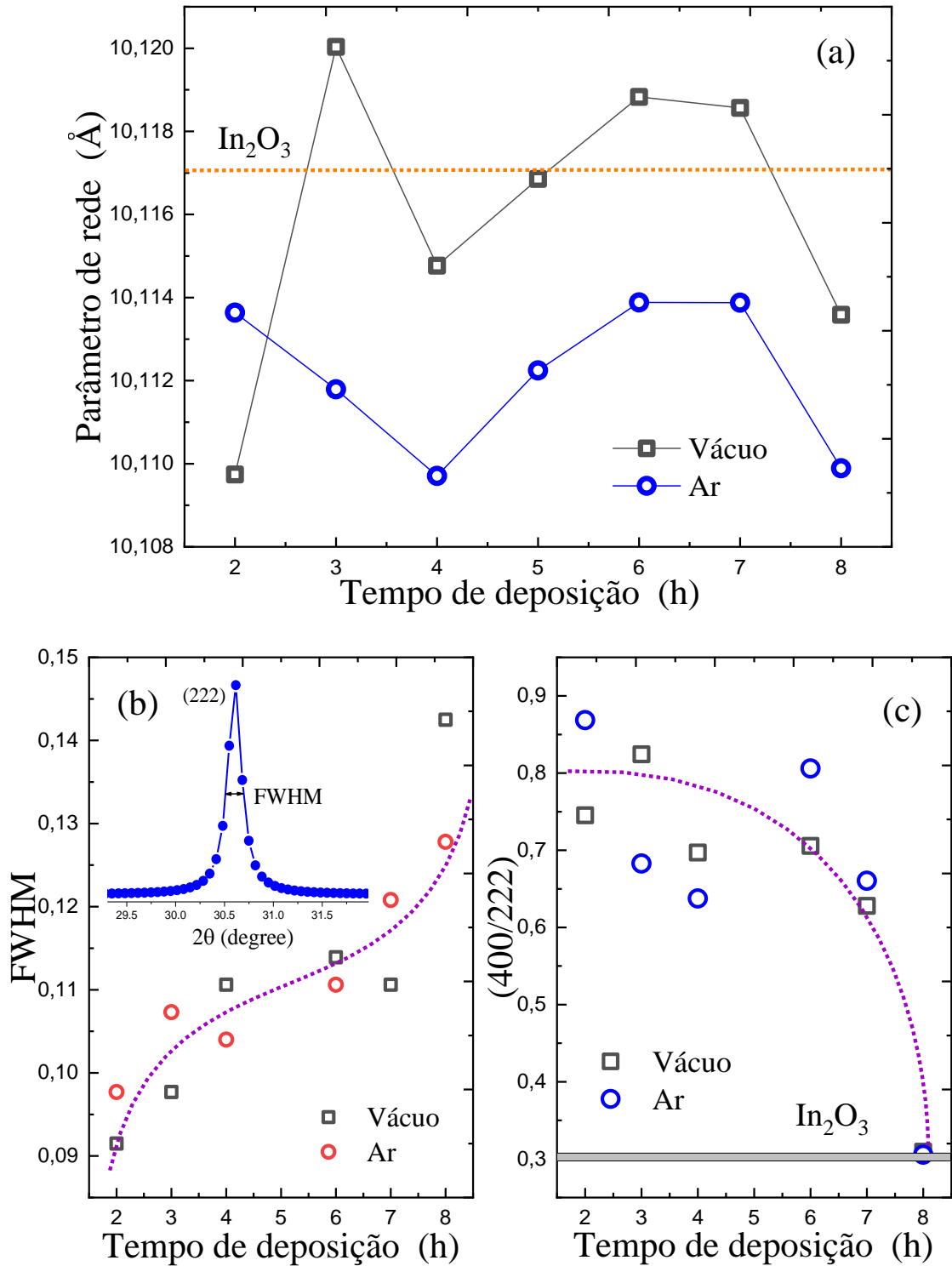


**Figura 3.1. 1: Padrões de difração de raios X, para os filmes crescidos durante os diferentes tempos e tratados em (a) atmosfera de ar e (c) em vácuo. (b) e (d) mostram o plano (110) pertencente à fase  $\text{In}_2\text{O}_3$  hexagonal.**

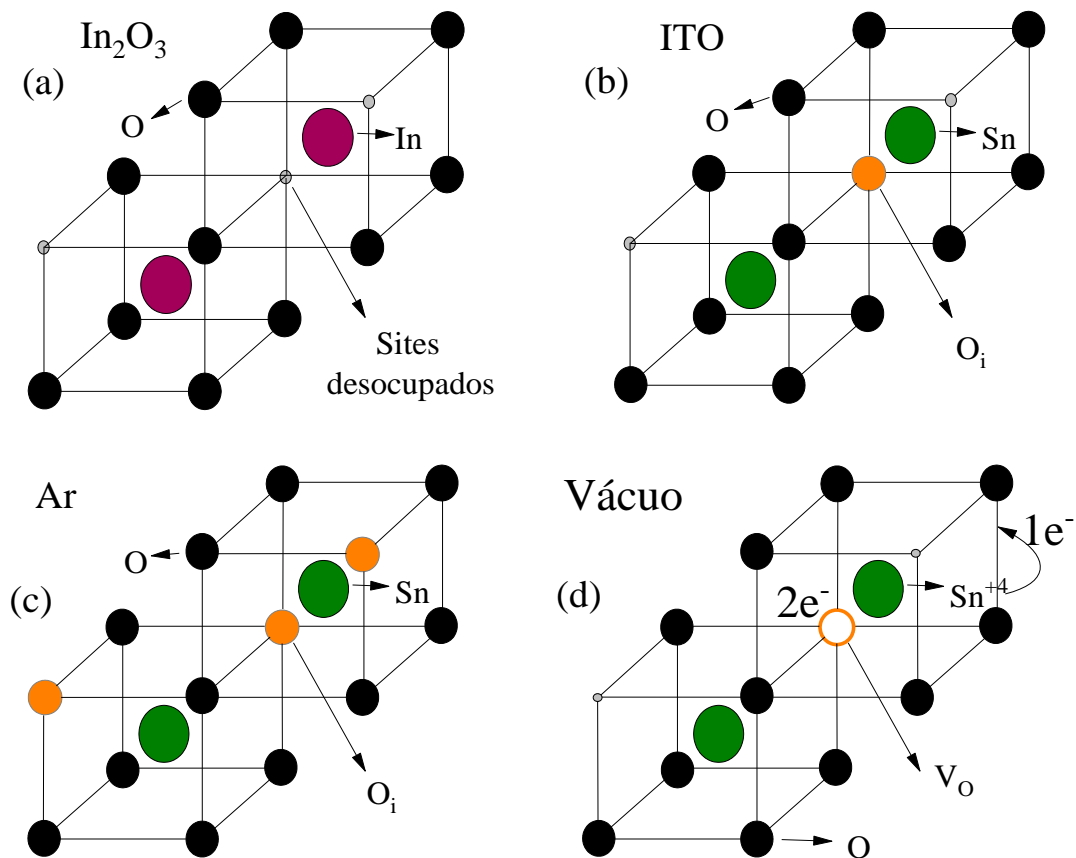


**Figura 3.1. 2:** Difratoograma do filme ITO-8h em atmosfera de ar refinado usando o método de Rietveld. Os pontos azuis representam os dados experimentais, a linha laranja, o ajuste, e os pontos verdes, a diferença entre o valor teórico e experimental. (b) Mostra as reflexões associadas com a segunda fase hexagonal de  $In_2O_3$ .

Na figura 3.1.3 (a) se mostra o gráfico do parâmetro de rede em função do tempo de deposição dos filmes, para as duas séries. Como pode observar-se, o parâmetro de rede não mostra uma dependência clara com o tempo de deposição (a espessura). Além disso, os filmes que foram tratados termicamente em vácuo apresentam em média um parâmetro de rede superior aos tratados no ar. Isso pode estar relacionado a defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio ou defeitos relacionados com a dopagem extrínseca que podem estar presentes na rede cristalina, quando a matriz de  $In_2O_3$  é dopada com Sn. A entrada do dopante produz uma desordem na rede cristalina, devido à diferença de raios iônicos entre os íons de  $Sn^{4+}$  y  $In^{3+}$ , induzindo à presença de oxigênios intersticiais ou vacâncias. Para neutralizar a carga extra de íons de  $Sn^{4+}$  durante a substituição pode se formar “clusters” de  $(2Sn-O_i)$  vizinhos próximos como proposto [27]. Estes defeitos produzem distorções na rede, produzindo assim uma variação nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas.



**Figura 3.1. 3:** (a) Parâmetro de rede dos filmes de ITO em função do tempo de deposição e (b) Largura a meia altura (FWHM) do pico de reflexão (222) em função do tempo de deposição. (c) Variação relativa das reflexões (400/222).



**Figura 3.1. 4:** Esquema da estrutura de (a)  $\text{In}_2\text{O}_3$ , (b) formação de oxigênio intersticial ( $\text{O}_i$ ) ITO, seguindo o modelo de Frank, e os efeitos produzidos por tratamento térmico em (c) ar e em (d) vácuo.

A Figura 3.1.4 (a) mostra um esquema dos dois sítios não equivalentes de cátions (sítios b e sítios d). Quando dois íons vizinhos próximos de  $\text{Sn}^{4+}$  substituem dois íons de  $\text{In}^{3+}$  pode estar presente um oxigênio intersticial para manter a carga neutra de acordo com o modelo de Frank, como pode ser visto na figura 3.1.4 (b). Durante o tratamento térmico em uma atmosfera de ar, é mais provável a introdução de oxigênio intersticial (figura 3.1.4 (c)), que será responsável por (aprisionar) os elétrons gerados devido a presença de  $\text{Sn}^{4+}$  e, portanto, diminuirá a densidade de carga produzindo um aumento na resistividade como se discutirá mais em diante. Por outro lado, se o tratamento for em vácuo, um efeito oposto ocorrerá. Os oxigênios intersticiais podem deslocar-se para sítios regulares dos ânions da rede cristalina bixbyite. Isto provocará a ativação de carga extra do íon de  $\text{Sn}^{4+}$ . Além disso, devido ao ambiente deficiente de oxigênio, a densidade das vacâncias de oxigênio pode aumentar, como ilustrado na figura 3.1.4 (d). Estas vacâncias são as responsáveis por fornecer elétrons extras na estrutura, aumentando assim o número de portadores de carga para a condução elétrica.

A presença destas vacâncias de oxigênio podem produzir repulsões eletrostáticas locais que podem ser responsáveis por aumentar o parâmetro da rede, o que explicaria o maior parâmetro de rede determinado para os filmes tratados em vácuo.

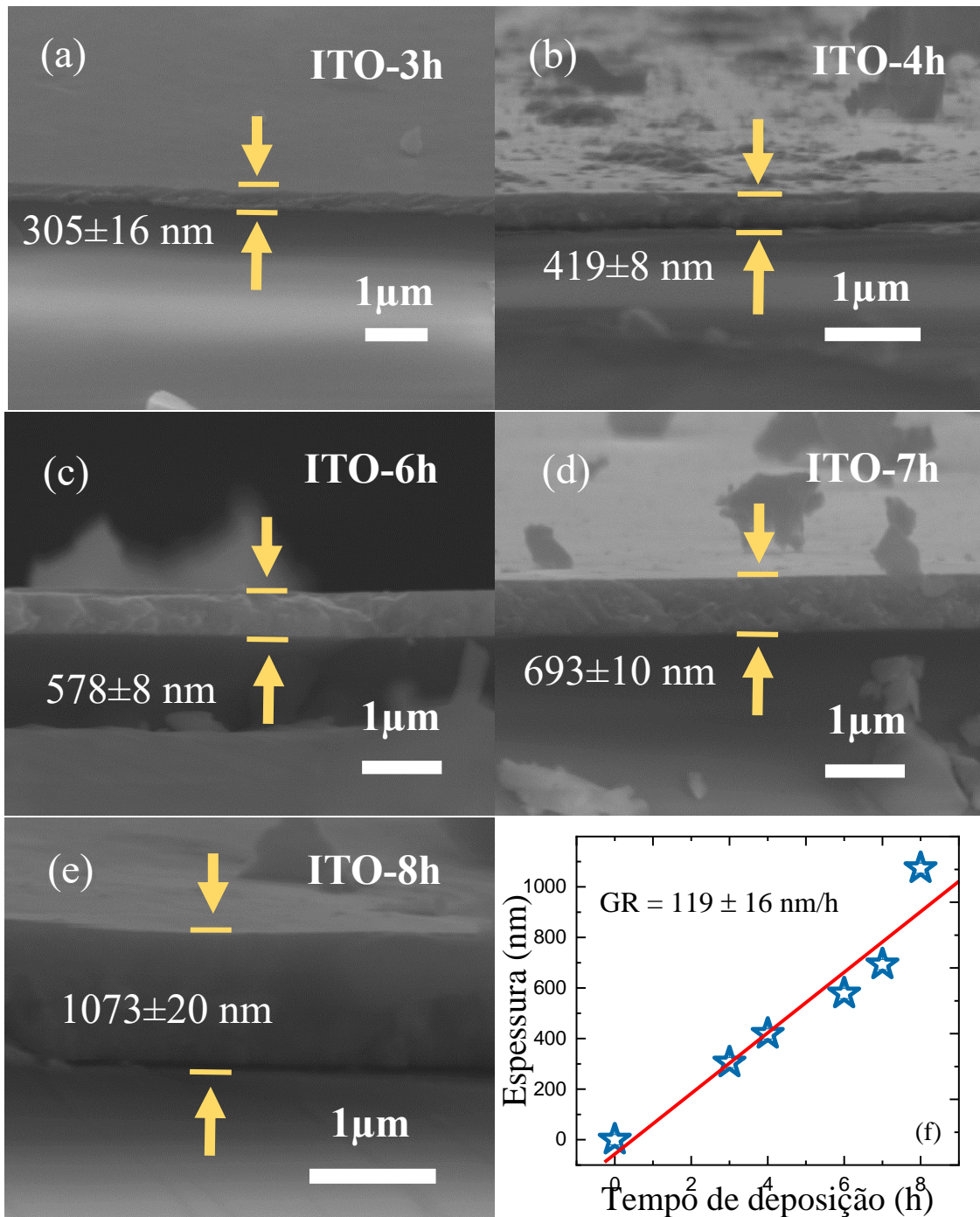
Sabe-se que quando o tratamento térmico é realizado no ar ou em vácuo a altas temperaturas espera-se que ocorra um rearranjo dos átomos e alguns defeitos são eliminados, tais como  $\text{Sn}^{2+}$ , In intersticial, como mencionado na literatura [50] formando filmes cristalinos com estrutura bixbyite. No entanto, esta cristalinidade parece ser reduzida à medida que se aumenta o tempo de deposição, já que a largura a meia altura (FWHM) do pico principal mostra um aumento com o tempo de deposição como se mostra na figura 3.1.3 (b). Por outro lado, devido a que o  $\text{In}_2\text{O}_3$  é dopado com altas concentrações de estanho (10% em massa), é muito provável a formação de ligações Sn-O [28] ou mesmo estados de oxidação diferentes. Portanto, espera-se que ocorra uma maior quantidade de defeitos nos filmes tratados em ar como consequência da maior quantidade de defeitos associados aos oxigênios intersticiais.

Na figura 3.1.3 (c) mostra-se o gráfico da intensidade relativa da reflexão (400) a (222) em função do tempo de deposição. Como se observa, há uma diminuição da razão (400/222) à medida que aumentamos o tempo de crescimento. Sabe-se que o plano (400) está relacionado à deficiência de oxigênio durante o crescimento de filmes finos de ITO. Segundo a literatura, para filmes de ITO crescidos em substratos de vidro e em argônio puro este plano apresenta orientação preferencial [6]. Como se mostra na figura 3.1.3 (c) a diminuição da razão de (400/222) como tempo de crescimento até um valor esperado para  $\text{In}_2\text{O}_3$  bulk observado para o filme ITO-8h indica que mais oxigênio está sendo introduzido na câmara do ambiente exterior, sendo maior quanto mais longe for o tempo de deposição. Acredita-se que isto explicaria a maior perda de cristalinidade em filmes depositados por maior tempo.

### **3.2 Caracterização morfológica**

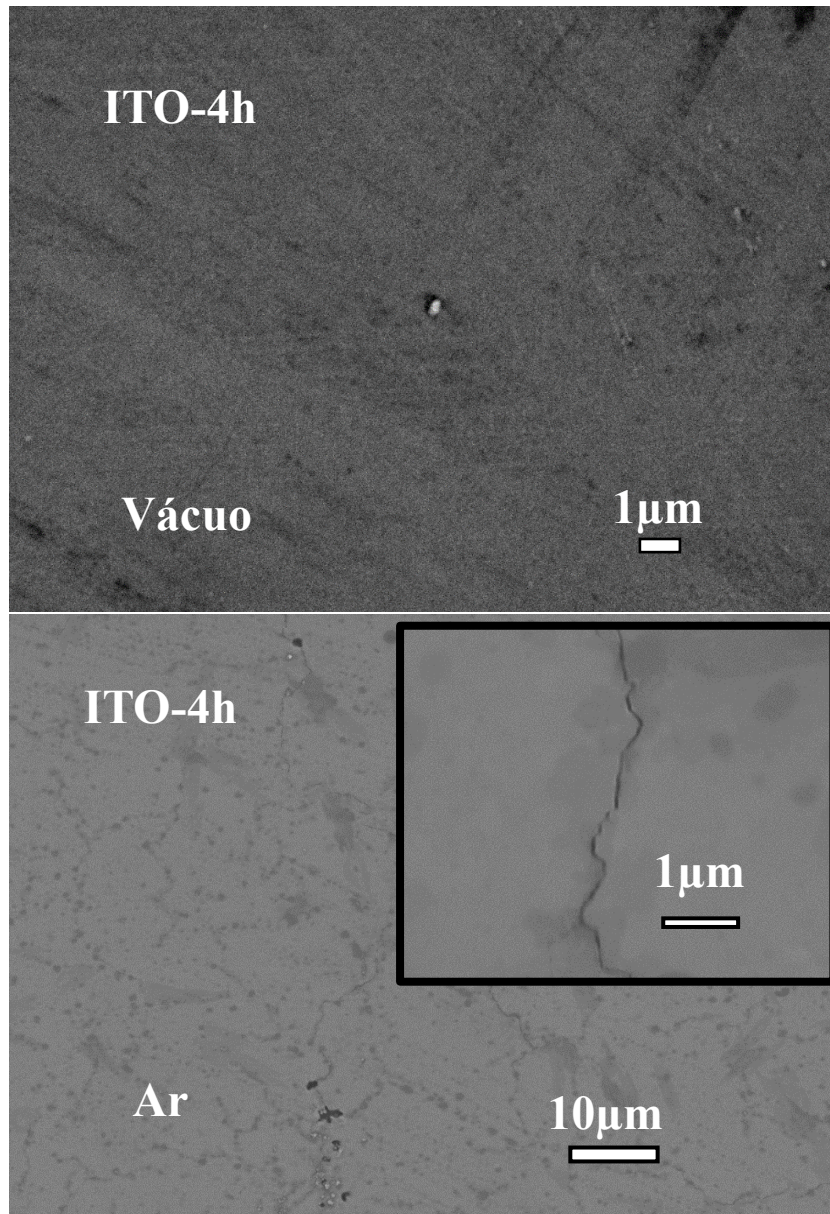
Imagens da seção transversal dos filmes de ITO foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Figura 3.2.1). Como se observa conforme se aumenta o tempo de crescimento a espessura aumenta, sendo de 305 nm para a amostra ITO-3h e de 1073 nm para o filme depositado por maior tempo (ITO-8h). Determinou-se a relação entre a espessura e o tempo de deposição para poder estimar a taxa de crescimento dos filmes apresentando um valor de 119 nm / h.

Imagens da superfície dos filmes de ITO também foram obtidas conforme mostrado na figura 3.2.2. Como se pode observar, os filmes tratados em atmosfera de vácuo apresentam uma superfície mais compacta e lisa, e os filmes que foram tratados em atmosfera de ar apresentam rachaduras ou fissuras, como visto na inserção da figura 3.2.2 (b). Isso pode ser devido à entrada de oxigênio na estrutura que cria uma alta densidade de defeitos, como oxigênio intersticial, o que provocaria rachaduras na superfície dos filmes de ITO.





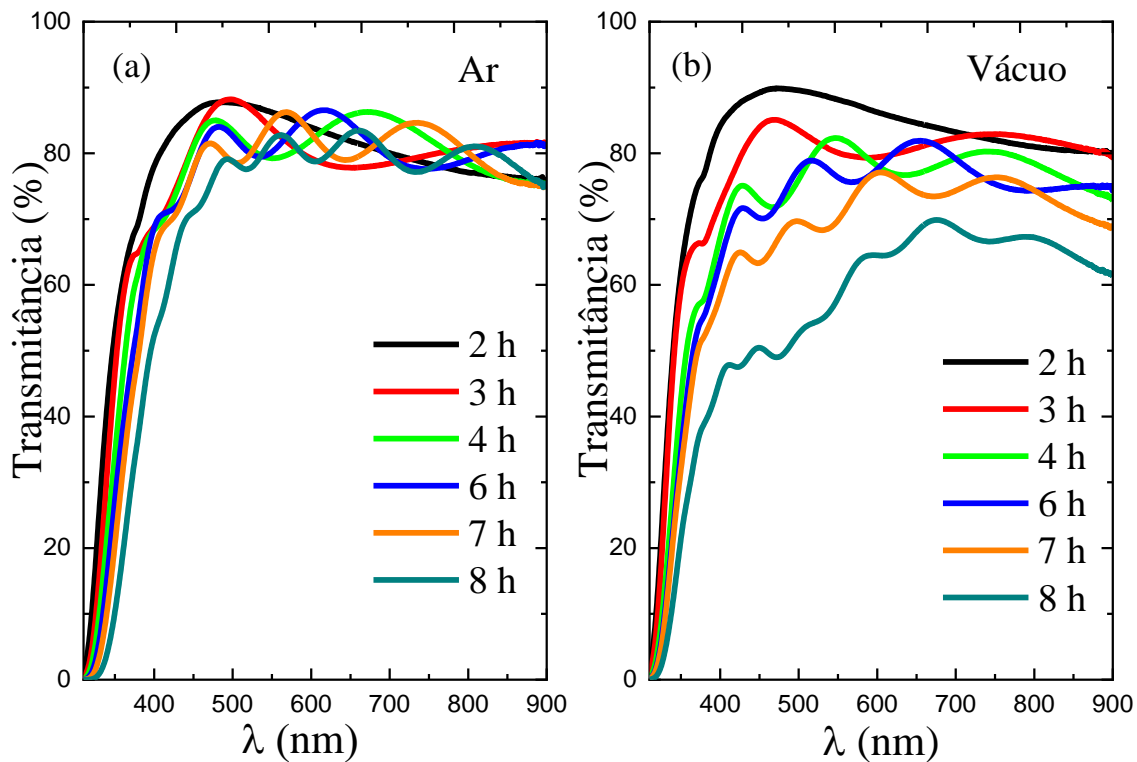
**Figura 3.2. 1:** (a) a (e) Micrografias da seção transversal dos filmes de ITO, para tempos de crescimento diferentes, (f) determinação da taxa de deposição dos filmes de ITO.



**Figura 3.2. 2:** Imagens SEM obtidas da superfície do filme depositado por 4 horas (ITO-4h). (a) Filme tratado termicamente em uma atmosfera de vácuo e (b) no ar.

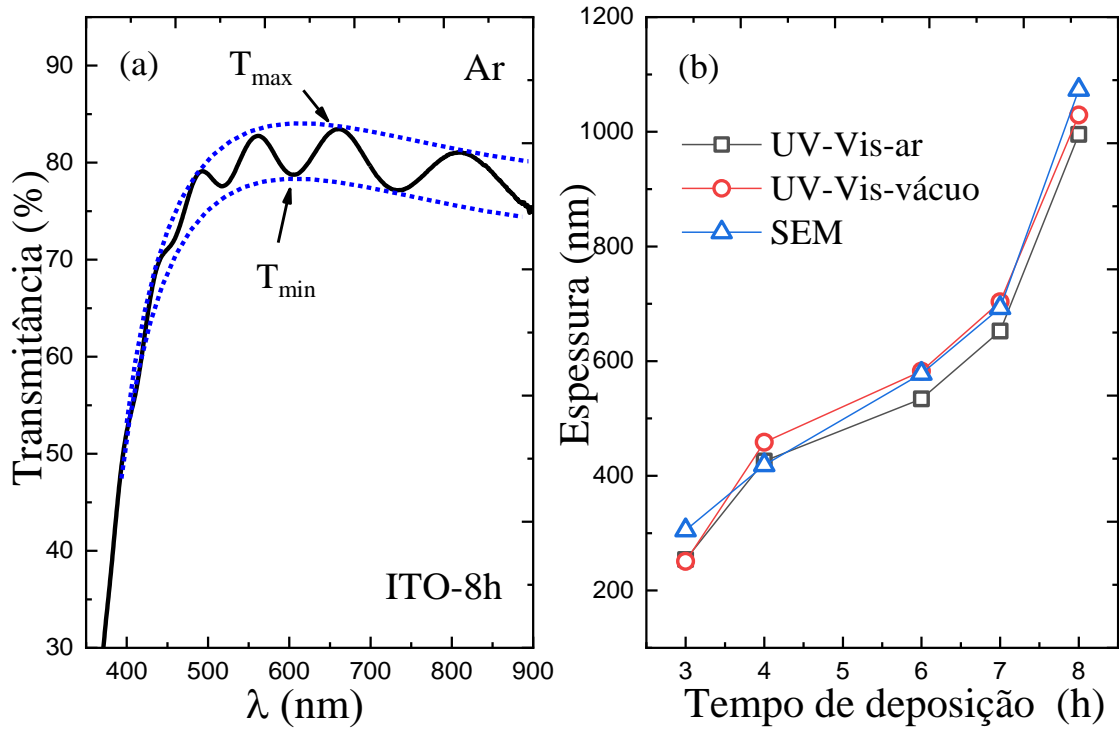
### **3.3 Caracterização óptica**

As medidas de transmitância foram realizadas nos filmes de ITO, usando uma faixa de comprimento de onda de 300-900 nm. Como se mostra na figura 3.3.1, os filmes tratados em atmosfera de ar apresentam uma transmitância média de 85%, e com o aumento do tempo de deposição a transmitância permanece essencialmente constante. Já nos filmes tratados em atmosfera de vácuo se observa que a transmitância tende a diminuir com o tempo de crescimento até ~70% (para o comprimento de onda de 676 nm) e até ~50% (para comprimento de onda de 450 nm). Essa diminuição da transmitância acompanha ao aumento dos portadores de carga determinado por medidas de efeito Hall (ver seção 3.3) que mostram um aumento na densidade dos portadores de carga à medida que se aumenta a espessura dos filmes tratados em vácuo. Acredita-se que a maior densidade de portadores seja responsável por produzir maior absorção de luz fazendo com que a transmitância diminua. Este efeito não é observado para os filmes que são tratados no ar, uma vez que os portadores de carga tendem a permanecer constantes conforme a espessura aumenta. Isto implica que a espessura não está tendo uma grande contribuição na a transmitância dos filmes. Também observa-se que a medida que se aumenta o tempo de deposição o número de ondulações nos espectros aumenta. Isto nos permitirá obter informações sobre a espessura dos filmes de ITO.



**Figura 3.3. 1:** Espectros de transmitância dos filmes de ITO (a) tratados em ambiente de ar e (b) tratado em vácuo.

Através das ondulações apresentadas pelos espectros de UV-Vis, foi possível obter o valor da espessura dos filmes de ITO aplicando o método do envelope proposto por Guerra [29]. Na Figura 3.3.2 (a) se exemplifica a análise realizada para o filme ITO-8h tratada no ar. Os valores das espessuras estimadas pelo método do envelope são mostrados na figura 3.3.2 (b) para as duas séries de filmes. Como se observa, os pontos experimentais dos filmes tratados em ar e vácuo são consistentes. Também, esses valores são consistentes com as espessuras obtidas das imagens de microscopia eletrônica da seção transversal, conforme se mostra na figura 3.3.2 (b).

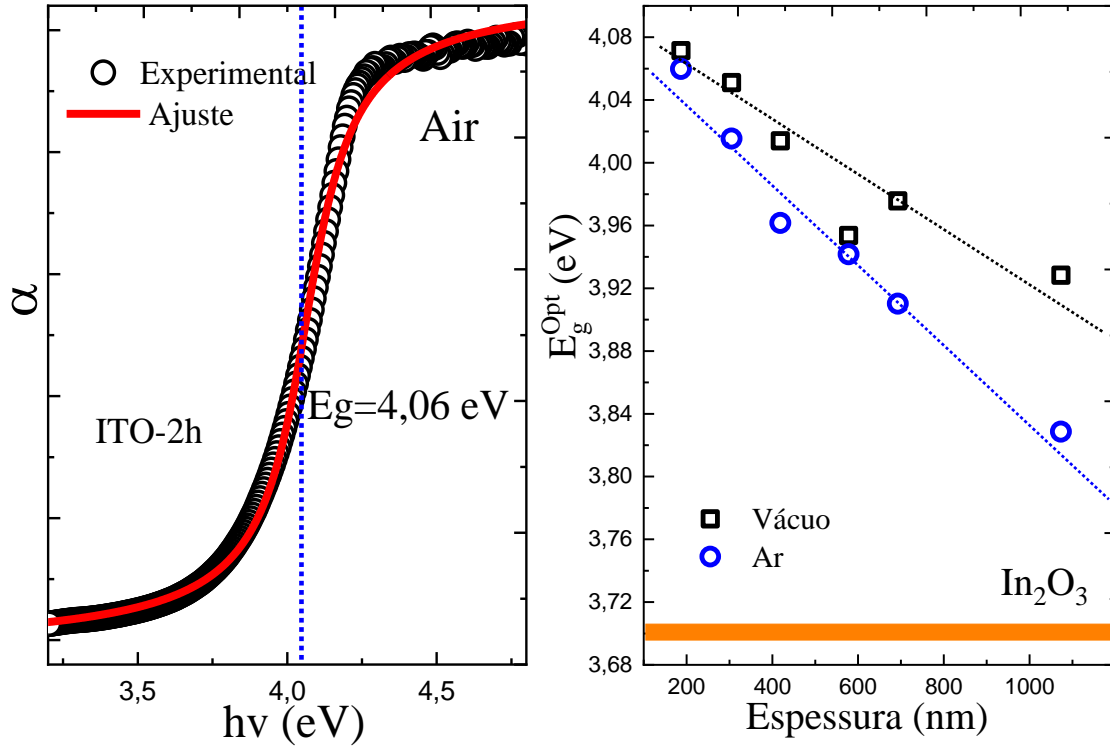


**Figura 3.3. 2:** (a) Análise dos espectros de transmitância usando o método de envelope para determinar a espessura dos filmes de ITO, (b) Espessuras dos filmes obtidos por UV-Vis e SEM em função do tempo de deposição.

Com o objetivo de determinar a energia do gap os espectros de transmitância foram usados para calcular o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) em função da energia do fóton ( $h\nu$ ). Para isto, o método de Hamberg foi usado para ajustar as curvas  $\alpha \times h\nu$  [41].

$$\alpha = 1 - \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{E_g - h\nu}{\Gamma}\right) \quad (1.4.10)$$

Onde  $E_g$  é o gap de energia,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  a frequência e  $\Gamma$  é a largura da transição eletrônica.



**Figura 3.3. 3:** (a) O ajuste da função arco tangente é mostrado para o filme ITO-2h (b) gap óptico dos filmes ITO em função da espessura para diferentes atmosferas de ar e vácuo.

Na Figura 3.3.3 (a) se mostra o ajuste do espectro do filme de ITO-2h com a eq. 1.4.10. Os valores do gap óptico de energia obtidos dos ajustes em função da espessura são mostrados na figura 3.3.3 (b) para as duas séries. Os filmes tratados em vácuo mostram valores de gap óptico ligeiramente maiores em comparação com aqueles que foram tratados em atmosfera de ar. Isto foi associado ao aumento dos portadores de carga que preenchem os níveis de energia mais baixos da banda mais rapidamente, produzindo um aparente aumento no gap óptico de energia em consistência com o proposto por Moss-Burstein [36]. Observa-se também uma diminuição no gap óptico em função da espessura dos filmes, isto se deve ao fato de que o elevado número de portadores de carga podem causar interações elétron-elétron e elétron-impurezas provocando um efeito de redução do gap óptico oposto ao de Moss-Burstein conhecido como efeito de renormalização proposta por Berggren [35], provocando um deslocamento para menores energias do mínimo da banda de condução e um deslocamento para maiores energias do topo da banda de valência, reduzindo assim o gap óptico. Então, há dois efeitos competitivos que estão causando a variação do gap de energia óptica.

Para que o efeito Moss-Burstein exista, o semiconductor degenerado deve exceder uma densidade crítica mínima (densidade crítica de Mott) obtida da seguinte eq. (1.4.5):

$$n_c = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (1.4.5)$$

Onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron,  $k$  Constante de Boltzmann,  $T$  temperatura e  $h$  a constante de Planck.

Usando valores de  $m^*=0,31m_0$  [51] e  $T=300K$ , se obtém um valor de  $n_c = 5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Na **Tabela 2**, podemos ver que tanto os filmes tratados no ar quanto os tratados no vácuo ultrapassam a densidade crítica de Mott. O deslocamento de Moss-Burstein ocorre em ambas as séries, como consequência os valores do gap de energia óptica são maiores que o de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (3,7 eV) como mostrado na figura 3.3.3 (b)

Como se observa na figura 3.3.3 (b), os valores de gap de energia para os filmes tratados no ar apresentam maior variação em função da espessura (de 4,06 eV a 3,83 eV), em comparação com os filmes tratados em vácuo (de 4,07 eV a 3,92 eV). Isto foi associado provavelmente ao maior número de defeitos presentes nas amostras tratadas no ar.

Com o objetivo de avaliar estas contribuições vamos usar a expansão em serie da absorvância. Da expansão até a primeira ordem em  $E_g$  [39] se obtém a seguinte expressão.

$$\alpha = 1 - \frac{2}{\Gamma\pi} (E_g^{opt} - hv) \quad (3.3.1)$$

A partir da equação (3.3.1) fazemos  $\alpha = 0$  e temos que:

$$E_g^{opt} = hv + \frac{\Gamma\pi}{2} \quad (3.3.2)$$

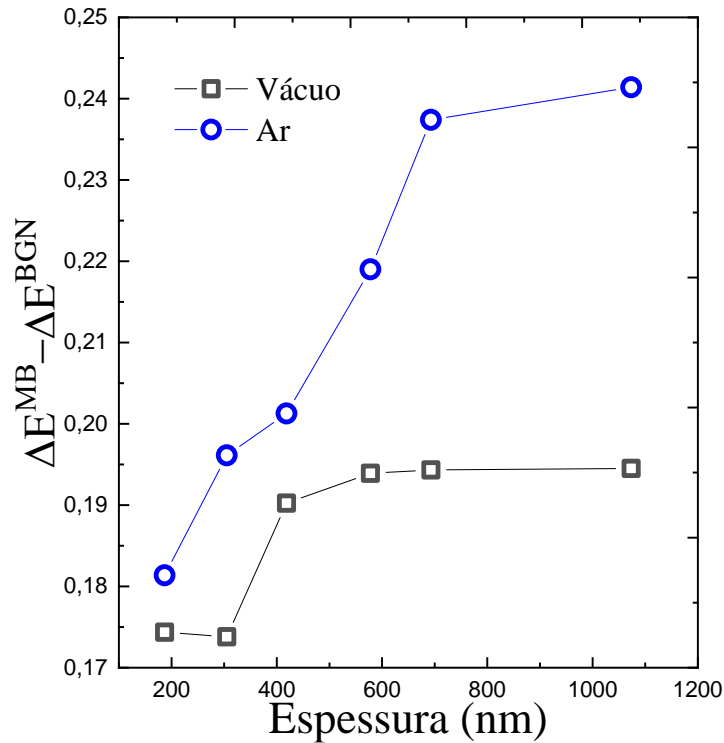
O termo de correção está relacionado com a energia de Moss-Burstein (MB) e a energia de renormalização (BGR) segundo a seguinte expressão [51].

$$\frac{\Gamma\pi}{2} = \Delta E_g^{MB} - \Delta E_g^{BGR} \quad (3.3.3)$$

Os valores de  $\Delta E_g^{MB}$  podem ser calculados usando a eq. (1.4.6) da seção (1.4).

$$\Delta E_g^{MB} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_e)^{2/3}}{2m^*} \quad (1.4.6)$$

E o valor de  $\Gamma$  é obtido a partir do ajuste usando a eq. (1.4.10). Através da diferença de  $\Gamma\pi/2$  e  $\Delta E_g^{MB}$ , podemos obter a energia de renormalização  $\Delta E_g^{BGR}$ .

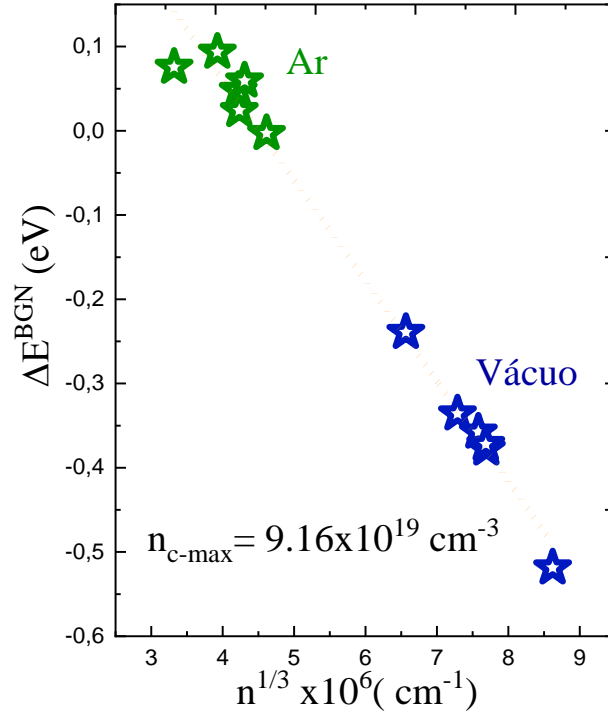


**Figura 3.3. 4: Termo de correção  $\Delta E^{MB} - \Delta E^{BGN}$  da energia do gap óptico em função da espessura para os filmes tratados em diferentes atmosferas.**

Na Figura 3.3.4 mostra-se o termo de correção (a energia associada ao aumento ( $\Delta E^{MB}$ ) e fechamento ( $\Delta E^{BGR}$ )) do gap em função da espessura. Observa-se que para os filmes tratados em ar a energia de correção tende a aumentar à medida que aumenta a espessura. Isto sugere que a energia  $\Delta E^{MB}$  é dominante sobre  $\Delta E^{BGN}$ .

Por outro lado, para os filmes tratados em vácuo, a energia  $\Delta E^{BGN}$  quase iguala o termo  $\Delta E^{MB}$  fazendo com que o gap óptico de energia mostre menos variação com o aumento da espessura. Isto implica que o termo Moss-Burstein seja compensado como resultado das interações elétron-elétron, que se tornam mais visíveis à medida que a densidade de portadores aumenta. No entanto, para que esse efeito seja dominante, uma densidade crítica máxima deve ser superada.

Os valores estimados de  $\Delta E^{BGN}$  da equação 3.3.3, podem ser usados para montar um gráfico em função dos portadores de carga ( $n^{1/3}$ ).



**Figura 3.3. 5:** Energia de renormalização em função de  $n^{1/3}$ , a linha pontilhada representa o ajuste linear para obter a densidade crítica máxima.

Na figura 3.3.5 mostra-se o gráfico de  $\Delta E^{BGN}$  vs  $n^{1/3}$  onde os dados experimentais das duas séries apresentam uma dependência linear. O ajuste linear proporcionou uma densidade crítica máxima de  $n_{c,max} = 9,16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Isso revela que os portadores de carga obtidos nos filmes tratados termicamente em vácuo excedem a densidade crítica máxima, portanto a energia de renormalização  $\Delta E^{BGN}$  está permitindo que os valores do gap óptico comecem a diminuir com o aumento do número de portadores. No caso dos filmes tratados no ar, os portadores de carga não excedem a densidade crítica, portanto, o efeito Moss-Burstein continua sendo dominante.

Para verificar estes resultados, podemos usar uma forma analítica para calcular a energia de renormalização proposta por Berggren. Para materiais altamente degenerados, tipo n, como o ITO, devem ser consideradas as duas contribuições (interações elétron-elétron e elétron-impurezas) descritas na seção 1.4.

$$\Delta E^{BGR} = \Delta E^{ee} + \Delta E^{ei}$$

O termo de interação elétron-elétron é dado por



$$\Delta E^{ee} = \frac{e^2 k_F}{2\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_S} - \frac{e^2 k_{TF}}{8\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_S} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \arctan \left( \frac{k_F}{k_{TF}} \right) \right] \quad (1.4.7)$$

E para interações elétron-impureza

$$\Delta E^{ei} = - \frac{e^2 n_e}{2\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_S a_B^* k_{TF}^3} \quad (1.4.8)$$

Os resultados são apresentados na **Tabela 1**. O sinal negativo das energias indica que se trata de um fechamento do gap de energia (energia de renormalização). O valor positivo de  $\Delta E^{MB}$  e o valor absoluto de  $\Delta E^{ee}$  são altos para filmes tratados em vácuo, revelando uma maior contribuição das interações elétron-elétron. Isto é esperado devido ao elevado número de portadores de carga, o que torna esse efeito mais dominante e está de acordo com os resultados obtidos da análise anterior. Também notamos que  $\Delta E^{ei}$  apresenta valores menores em comparação com  $\Delta E^{ee}$  em ambas as séries de filmes de ITO, e eles tendem a permanecer constantes conforme o tempo de deposição aumenta, nem mesmo se vê uma grande variação de  $\Delta E^{ei}$  nos filmes tratados nas diferentes atmosferas. Isto significa que as interações elétron-impureza não têm uma forte contribuição na energia de renormalização para o estudo destes filmes de ITO.

**Tabela 1: Valores dos termos de correção do gap óptico de energia. O termo  $\Delta E^{BM}$  contribui com o alargamento do gap e os termos  $\Delta E^{ee}$  e  $\Delta E^{ei}$  que representam a energia de renormalização  $\Delta E^{BGN}$ .**

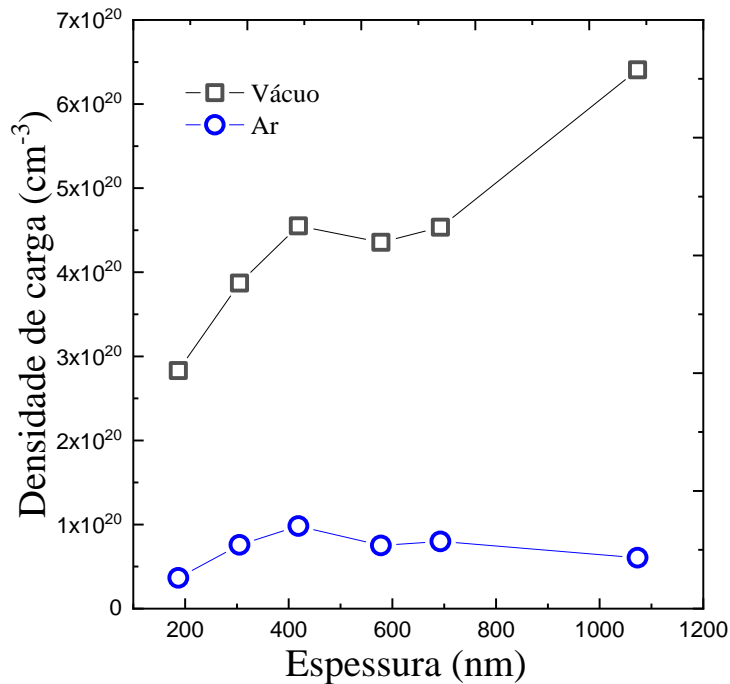
Tempo (h)	Vácuo				Ar			
	$\Gamma\pi/2$ (eV)	$\Delta E^{BM}$ (eV)	$\Delta E^{ee}$ (eV)	$\Delta E^{ei}$ (eV)	$\Gamma\pi/2$ (eV)	$\Delta E^{BM}$ (eV)	$\Delta E^{ee}$ (eV)	$\Delta E^{ei}$ (eV)
2	0,17	0,507	-0,56	-0,05	0,18	0,13	-0,21	-0,06
3	0,17	0,625	-0,60	-0,06	0,20	0,21	-0,26	-0,08
4	0,19	0,696	-0,63	-0,07	0,20	0,25	-0,28	-0,09
5	0,18	0,750	-0,64	-0,07	0,21	0,22	-0,27	-0,09
6	0,19	0,676	-0,62	-0,07	0,22	0,21	-0,26	-0,08
7	0,19	0,694	-0,63	-0,07	0,24	0,22	-0,26	-0,09
8	0,19	0,874	-0,68	-0,08	0,24	0,18	-0,24	-0,07

### 3.4 Caracterização elétrica

Foram realizadas medidas elétricas dos filmes das duas séries. Na **Tabela 2** são listados os valores de resistência superficial ( $R_s$ ), concentração de portador de carga ( $n_e$ ) e resistividade ( $\rho$ ). Os resultados revelam que os filmes de ITO tratados em vácuo mostram melhores propriedades elétricas com uma resistência superficial de  $R_s = 7,6 \Omega/sq$ , uma resistividade  $\rho = 7,63 \times 10^{-4} \Omega - cm$  e uma alta concentração de portadores  $n_e = 6,41 \times 10^{20} cm^{-3}$ . Por outro lado, os filmes tratados termicamente em atmosfera de ar apresentam maior resistência superficial e resistividade assim como uma menor concentração de portadores de carga (~ uma ordem de grandeza menor) em relação aos filmes tratados em vácuo, mas apresentam valores de transmitância óptica maiores (~85%). Já os filmes tratados em vácuo mostram uma diminuição na transmitância à medida que os portadores de carga aumentam, conforme discutido na seção 3.3. Esta relação entre as propriedades é importante já que dependendo das aplicações que se deseja para os filmes de ITO, buscam-se os parâmetros adequados que permitam otimizar sua aplicação.

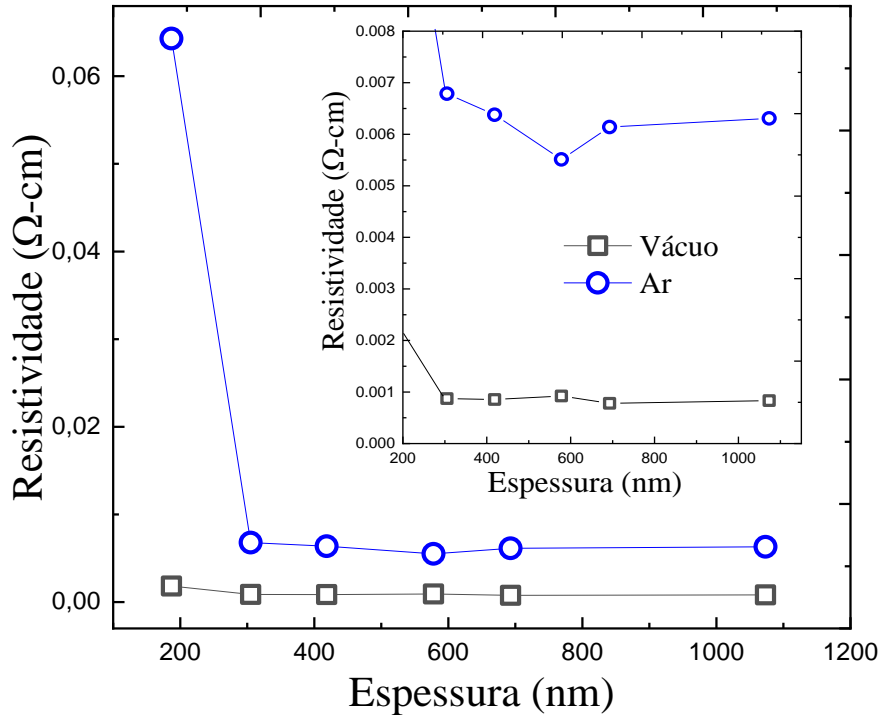
**Tabela 2. Resultado da caracterização elétrica dos filmes de ITO tratados termicamente em atmosfera de ar e vácuo, realizada à temperatura ambiente.**

Tempo (h)	Vácuo			Ar		
	$R_s$ ( $\Omega/sq$ )	$n_e \cdot 10^{20}$ ( $cm^{-3}$ )	$\rho \cdot 10^{-4}$ ( $\Omega cm$ )	$R_s$ ( $\Omega/sq$ )	$n_e \cdot 10^{20}$ ( $cm^{-3}$ )	$\rho \cdot 10^{-4}$ ( $\Omega cm$ )
2	93,0	2,83	17,39	2866,1	0,37	535,8
3	28,1	3,87	8,58	190,6	0,76	58,1
4	19,9	4,55	8,35	130,0	0,98	54,4
6	15,6	4,36	9,00	83,0	0,75	48,0
7	11,0	4,54	7,63	76,9	0,80	53,3
8	7,6	6,41	8,14	50,8	0,61	54,5



**Figura 3.4. 1:** Densidade de portadores de carga dos filmes ITO tratados termicamente no ar e em vácuo em função da espessura dos filmes.

Na figura 3.4.1 mostra-se a densidade de portadores de carga em função do tempo de deposição (espessura), que foram obtidas através de medidas de Hall. Como se observa, para os filmes tratados em vácuo, a concentração de portadores de carga mostra uma tendência a aumentar com o tempo de deposição (espessura) desde  $n_e = 2,83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para o filme de 238 nm até  $n_e = 6,41 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para o filme de 1073 nm. Como discutido na seção das propriedades estruturais dos filmes, a formação de vacâncias de oxigênio e a presença de  $\text{Sn}^{4+}$  ativados (sem compensação de carga) são os responsáveis por fornecer elétrons de condução nos filmes de ITO e estes defeitos aumentam com a espessura. No entanto, para os filmes tratados em uma atmosfera de ar, os portadores de carga parecem permanecer essencialmente constante, como se mostra na figura 3.4.1. Este resultado foi relacionado com a presença de oxigênios em sítios intersticiais, favorecida com o ambiente oxidante do ar. Estes defeitos desativam a carga extra proporcionada pelos íons de  $\text{Sn}^{4+}$ .

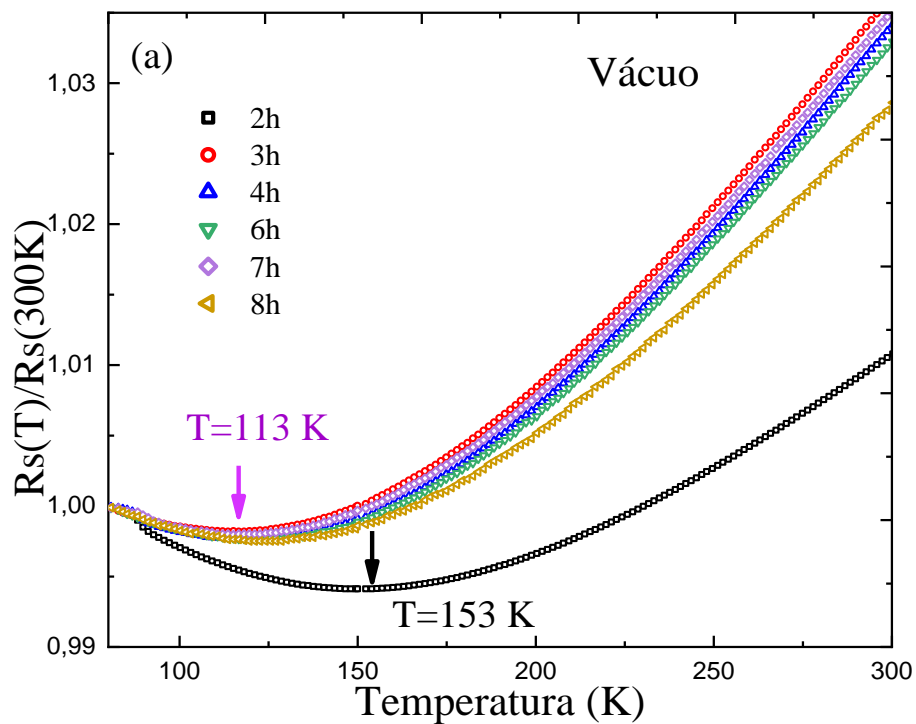


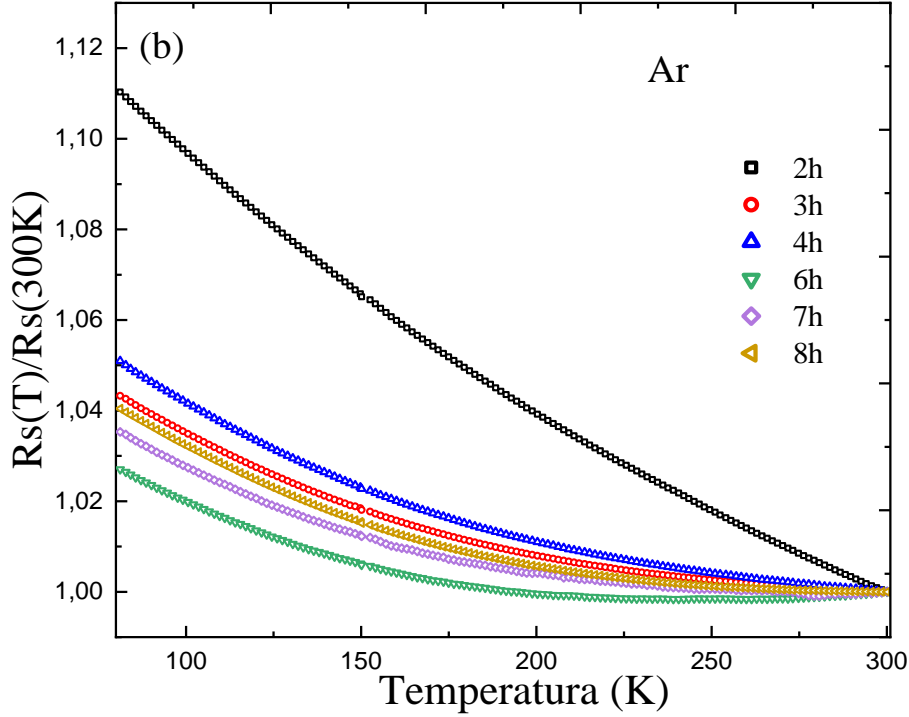
**Figura 3.4. 2:** Resistividade elétrica obtida a temperatura ambiente em função da espessura dos filmes tratados em ar e vácuo.

Como se observa na **Tabela 2**, para maiores valores de portadores são obtidos menores valores de resistividade. Isto mostra que os filmes que foram tratados em vácuo apresentam menores valores de resistividade em comparação com aqueles que foram tratados em atmosfera de ar. Na figura 3.4.2 mostra-se a variação da resistividade com a espessura. Observa-se que a resistividade dos filmes tratados em ar diminui abruptamente para espessuras acima de 238 nm. Esta queda rápida na resistividade pode ser devido ao fato de que em filmes mais finos (238 nm) são formadas ilhas descontínuas durante o crescimento, obstruindo o movimento dos elétrons de condução. Por outro lado, para espessuras superiores a 305 nm, a superfície dos filmes torna-se mais uniforme, conseqüentemente o valor de resistividade diminui. Acima desta espessura, a resistividade permanece constante, como se mostra no gráfico inserido da figura 3.4.2. Este efeito de diminuição da resistividade é menos drástico para os filmes tratados em vácuo.

Medidas de resistividade em baixa temperatura foram realizadas para entender o mecanismo de transporte de carga nos filmes de ITO. Na figura 3.4.3 (a) se mostra a dependência da resistência relativa  $R_s(T)/R_s(300K)$  com a temperatura de medida. Como se observa, todos os filmes tratados em atmosfera de vácuo mostram uma resistência diminuindo ao aumentar a temperatura, típico de semicondutores, até atingir um mínimo uma

determinada temperatura. Para temperaturas maiores, a resistência tende a aumentar com a temperatura, caracterizando um comportamento metálico. Essa transição de comportamento semiconductor para metálico é reportado na literatura para ITO e é conhecida como transição metal-isolante. Determinou-se uma temperatura crítica em torno de 113K para o filme de ITO-3h. Este valor é consistente com valores reportados em torno de 110 K [14], [15]. Já para os filmes tratados em atmosfera de ar não se observa este tipo de comportamento, apresentam somente um comportamento semiconductor em toda a faixa de temperaturas como se observa na figura 3.4.3 (b). Acredita-se que este resultado esteja relacionado com a baixa concentração de portadores de carga destes filmes, o que impede de ultrapassar o valor da densidade crítica máxima de ( $n_{c-max} = 9,16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), obtido na análise das propriedades ópticas (seção 3.3).





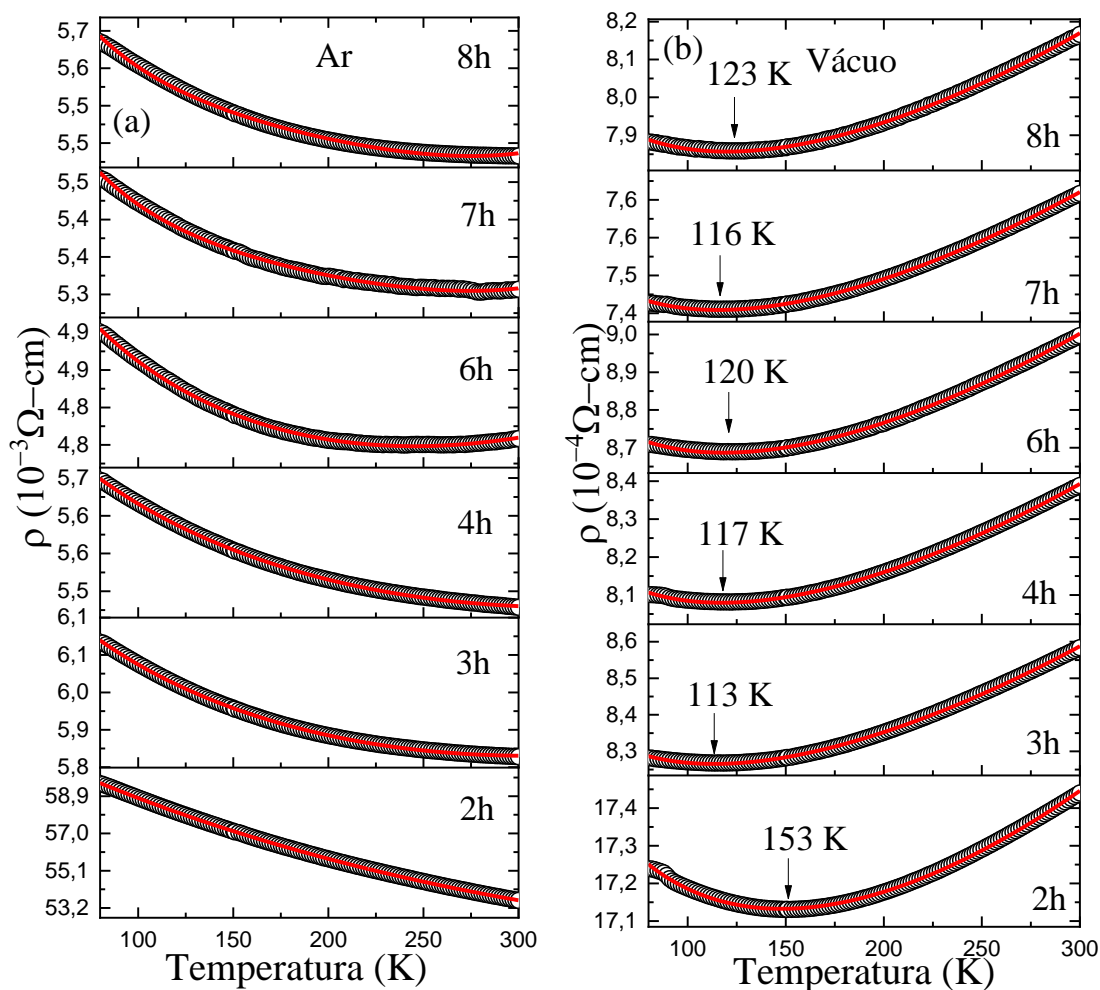
**Figura 3.4. 3:** Resistência superficial relativa em função da temperatura para os filmes de ITO tratados (a) em vácuo e (b) em uma atmosfera de ar.

Para obter mais informações sobre o mecanismo de transporte de carga nos filmes de ITO é necessário levar em consideração correções quânticas em baixas temperaturas na condutividade tais como localização fraca e interações elétron-elétron [52], de tal forma que nos permitam explicar adequadamente os resultados experimentais. Neste caso, as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura foram ajustadas usando a seguinte relação:

$$\rho = \frac{1}{\sigma_0 + mT^{1/2} + BT^{p/2}} + kT^2 \quad (3.4.1)$$

Onde  $\sigma_0$  representa a condutividade de Boltzmann ou condutividade residual, o termo  $mT^{1/2}$  está associado a interações elétron-elétron,  $BT^{p/2}$  é atribuído a efeitos de localização fraca,  $p$  depende da natureza da interação (2 para interações elétron-elétron e 3 para interações elétron-fônon) e finalmente um termo  $kT^2$  que representa as contribuições de espalhamento em temperaturas mais altas (comportamento metálico).

As curvas ajustadas são mostradas na figura 3.4.4 para as duas séries de filmes. Os ajustes mais satisfatórios foram obtidos para  $p = 2$ , indicando que o efeito de localização fraca é governado por interações elétron-elétron.



**Figura 3.4. 4:** Ajuste das curvas de resistividade em função da temperatura para os filmes de ITO tratados termicamente (a) no ar e (b) em vácuo. A linha vermelha representa o ajuste dos pontos experimentais (pontos pretos) usando a equação (3.4.1).

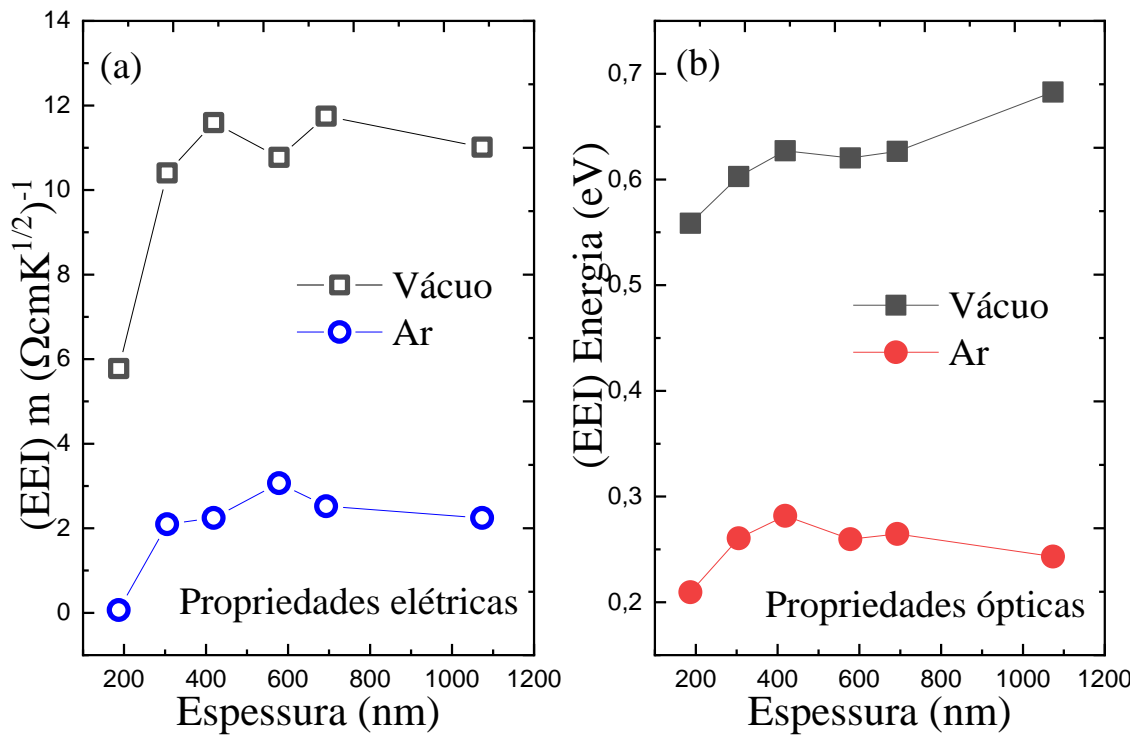
Os parâmetros obtidos dos dois conjuntos de dados experimentais estão listados na **Tabela 3**. Como pode ser visto, os valores dos parâmetros são razoavelmente consistentes com os relatados na literatura para filmes de ITO tratados termicamente a vácuo [53]. A condutividade residual é menor para os filmes tratados em ar do que para filmes tratados em vácuo, o que sugere um maior grau de desordem na estrutura [15] dos filmes tratados em atmosfera de ar. De acordo com os resultados obtidos das propriedades estruturais deduzimos que os filmes tratados em atmosfera de ar apresentam uma maior densidade de defeitos, principalmente relacionados com os oxigênios intersticiais, o que é consistente com os resultados obtidos da dependência térmica da resistividade.

**Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas  $\rho \times T$  com a equação (3.4.1) para os filmes ITO tratados em atmosferas de ar e em vácuo.**

Temp o (h)	Ar				Vácuo			
	$\sigma_0$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	m ( $\Omega \cdot \text{cm}$ $\text{K}^{1/2}$ ) <sup>-1</sup>	B ( $\Omega \cdot \text{cm}$ $\text{K}$ ) <sup>-1</sup>	$\text{K} \cdot 10^{-9}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ $\text{K}^{-2}$ )	$\sigma_0$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	m ( $\Omega \cdot \text{cm}$ $\text{K}^{1/2}$ ) <sup>-1</sup>	B ( $\Omega \cdot \text{cm}$ $\text{K}$ ) <sup>-1</sup>	$\text{K} \cdot 10^{-10}$ ( $\Omega \cdot \text{cmK}$ $^{-2}$ )
2	15,56	0,07	0,01	18,2	544,08	5,78	-0,18	5,05
3	147,33	2,10	-0,02	1,88	1146,78	10,40	-0,35	4,61
4	156,76	2,24	-0,02	1,61	1171,54	11,59	-0,38	4,39
6	181,37	3,07	-0,07	1,34	1084,46	10,77	-0,36	4,62
7	162,88	2,52	-0,05	1,39	1281,94	11,75	-0,39	4,05
8	158,52	2,24	-0,03	2,03	1199,36	11,01	-0,36	3,72
[53]					6730,92	200,1	-10,2	-1,11

Como se observa na **Tabela 3**, os valores de "m" revelam que em baixas temperaturas as interações elétron-elétron são mais fortes nos filmes tratados em vácuo. Isto deve estar associado com o elevado número de portadores de carga determinado para esta série à temperatura ambiente. A mesma tendência foi determinada a partir das análises dos resultados das propriedades ópticas, mostrando que o número de portadores de carga provoca uma variação no valor do gap de energia óptico. Além disso, quando a densidade de portadores ultrapassa a densidade crítica máxima, as interações elétron-elétron foram mais dominantes. Na figura 3.4.5 (a) e (b) mostra a dependência da interação elétron-elétron (EEI) em função da espessura a partir de dois métodos diferentes (medidas elétricas e medidas ópticas), os resultados obtidos apresentam comportamentos similares, existindo uma correlação entre a energia de interação elétron-elétron com o parâmetro "m", revelando que as propriedades elétricas e ópticas em filmes de ITO estão fortemente relacionadas, o que é de interesse em aplicações optoeletrônicas.





**Figura 3.4. 5: Interação elétron-elétron (EEI) em função da espessura dos filmes (a) resultados obtidos das propriedades eléctricas, (b) resultados obtidos das propriedades ópticas.**

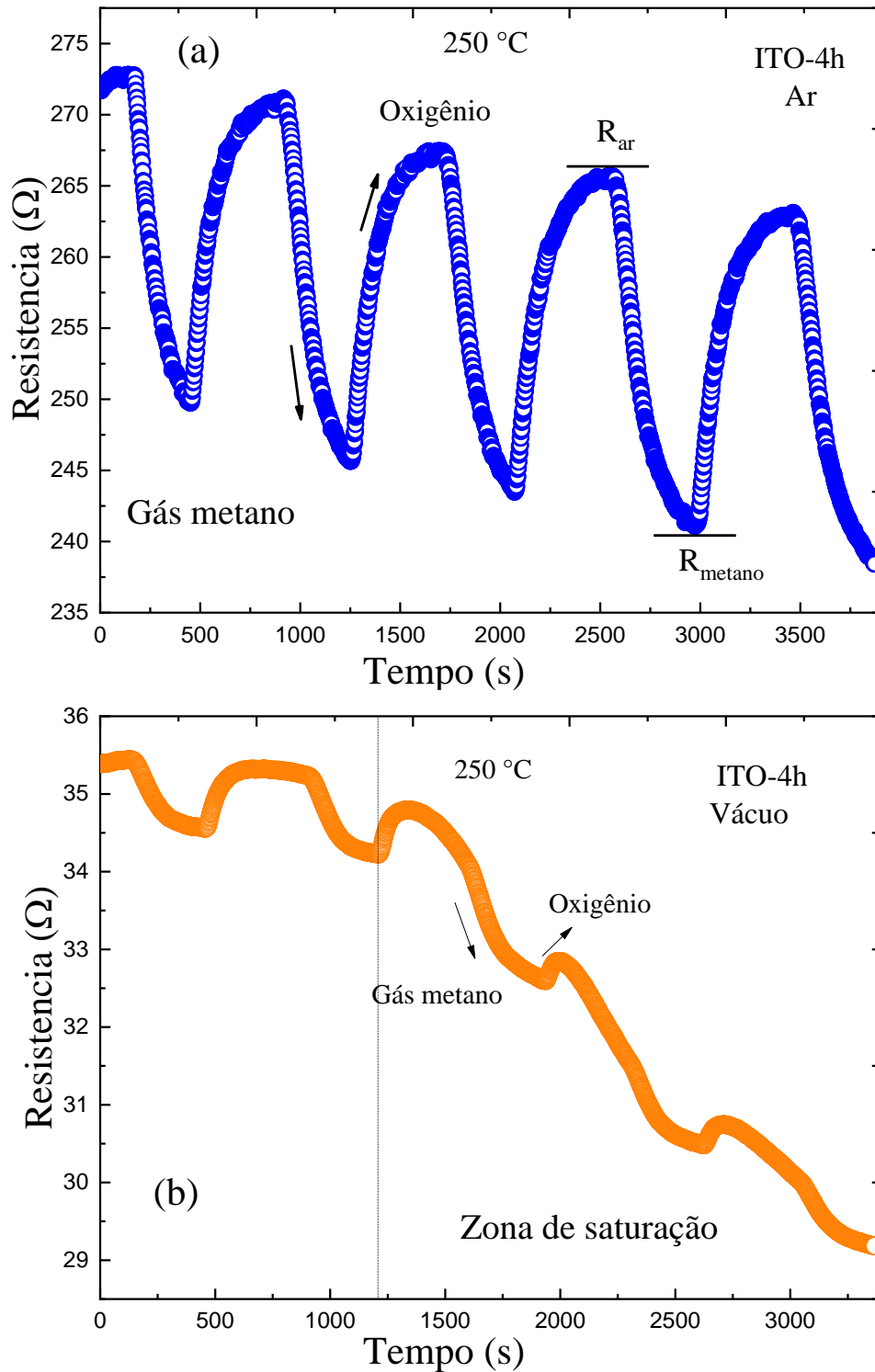
### 3.5 Resposta sensorial

As medições sensoriais foram realizadas com gás metano, mantendo-se a temperatura de 250 °C ao longo do processo. O fluxo de metano foi de 0,8 L/h (13,3 cm<sup>3</sup>/min), na figura 3.5.1 mostram-se a resistência elétrica em função do tempo para o filme de ITO-4h tratado em ar e em vácuo. Como se mostra, conforme o tempo passa se observa uma diminuição na resistência elétrica dos filmes quando se introduziu o gás metano até atingir um valor mínimo (ponto de saturação mínima,  $R_{metano}$ ). Quando o gás metano é retirado e o oxigênio é introduzido, a resistência começa a aumentar, tentando recuperar seu valor inicial  $R_{ar}$ , até atingir um ponto de saturação alto, Depois disso, o gás oxigênio é fechado e o gás metano é introduzido novamente, causando uma diminuição no valor da resistência elétrica. O processo foi repetido 5 vezes (ciclos) obtendo-se o mesmo comportamento. Como o gás metano é um gás redutor, quando posto em contato com semicondutores do tipo n, os portadores de carga aumentam; portanto, a resistência diminui. A seguinte relação foi usada para calcular a sensibilidade.

$$Sensibilidade = \frac{R_{ar}}{R_{metano}} \quad (3.5.1)$$

Onde ( $R_{ar}$ ) é a resistência do ar antes de entrar em contato com o gás e ( $R_{metano}$ ) é o valor da resistência mínima alcançada na presença de gás metano.

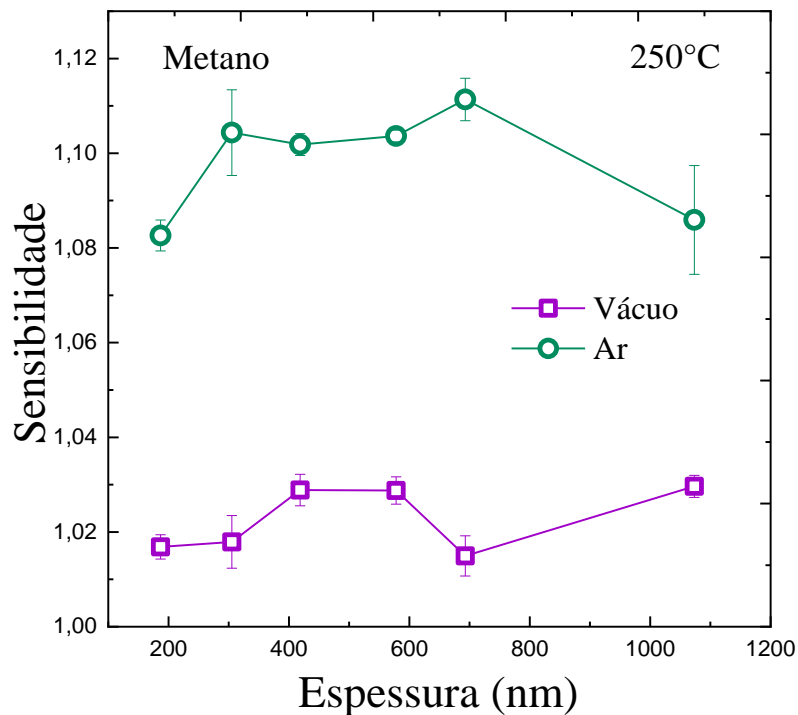
Como se mostra na figura 3.5.1 (a) para o filme de ITO-4h tratado em ar, observa-se claramente uma variação na resistência elétrica quando o filme é colocado em contato com o gás metano. Determinou-se um tempo de resposta de ~7 min (tempo em que o gás metano reage com a superfície da amostra até atingir um valor mínimo de resistência). Vemos também que a diferença entre a resistência máxima ( $R_{ar}$ ) e a resistência mínima ( $R_{metano}$ ) permanece constante em cada ciclo mostrando uma boa reprodutibilidade. No caso de filmes tratados em vácuo, também há uma resposta ao gás metano, só que a partir do segundo ciclo, a diferença entre a resistência máxima ( $R_{ar}$ ) e a resistência mínima ( $R_{metano}$ ) varia a cada ciclo, perdendo reprodutibilidade como mostrado na figura 3.5.2 (b). Isto foi associado ao alto número de portadores de carga fazendo com que a amostra sature. No entanto, estudos adicionais são necessários para conhecer a exata razão para este comportamento. Portanto, pode concluir-se que os filmes tratados em vácuo não seriam bons para serem aplicados como sensores de gás metano.



**Figura 3.5. 1: Resposta sensorial para o filme ITO-4h tratado em atmosfera de (a) ar e (b) em vácuo (resistência elétrica em função do tempo).**

Na figura 3.5.2 os valores de resposta sensorial para as duas séries de amostras são mostrados em função da espessura dos filmes. Como observarse, a resposta sensorial é maior e reproduzível para os filmes tratados em ar

do que para os filmes tratados em vácuo e não há uma dependência clara da sensibilidade com o tempo de deposição (espessura), isso pode estar relacionado ao fato de que os filmes de ITO têm maior resposta sensorial a gases voláteis em temperaturas em torno de 400 °C [20]. Já a maior resposta sensorial dos filmes tratados termicamente em atmosfera de ar pode ser atribuída a um efeito relacionado com a topologia da superfície dos filmes. Os filmes tratados em ar apresentaram maiores rachaduras (aberturas) na superfície, conforme revelado através das imagens SEM da superfície dos filmes. Isto faria com que a área de contato entre gás-grãos seja maior para os filmes tratados em ar, conseqüentemente, o gás metano terá uma maior reação com a superfície do filme. No entanto, como mencionado antes, são necessários mais estudos para verificar esses efeitos na sensibilidade dos filmes de ITO.



**Figura 3.5. 2:** Resposta sensorial ao gás metano em função da espessura dos filmes de ITO tratados em atmosferas de ar e vácuo.

# CAPÍTULO 4

## Conclusões e perspectivas futuras

### 4.1 Conclusões

Através da técnica de DC sputtering, foram crescidos filmes de ITO de diferentes espessuras controlando o tempo de deposição. Os filmes como crescidos submetidos a tratamentos térmicos em dois ambientes diferentes (em ar e alto vácuo) mostraram a formação da fase cúbica tipo bixbyite do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , nas duas séries, com uma orientação preferencial ao longo da direção [111] e picos extras correspondentes a uma fase secundária hexagonal de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Determinou-se uma perda de cristalinidade à medida que se aumentou o tempo de crescimento, evidenciado pelo ligeiro aumento da largura dos picos de reflexão. Oscilações periódicas nas curvas de espectroscopia UV-Vis foram associadas com as características de filmes finos, determinando-se as espessuras dos filmes, os que foram consistentes com os valores determinados através da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Nos filmes tratados em vácuo, a substituição de  $\text{Sn}^{4+}$  em  $\text{In}^{3+}$  e o aumento das vacâncias de oxigênio devido ao ambiente deficiente de oxigênio, causam um aumento na concentração de portadores de carga e uma diminuição na resistividade dos filmes. A ocorrência de interações elétron-elétron, devido à alta concentração de portadores foi associada como a responsável por produzir variações no gap de energia óptica, evidenciando uma forte dependência entre as propriedades elétricas e ópticas. A maior densidade de defeitos associados com oxigênio ocupando sítios intersticiais da estrutura bixbyite são os responsáveis pela menor concentração de portadores de carga, diminuindo a absorção de luz e, conseqüentemente, apresentando uma maior transmitância (~ 85%).

Apesar da menor concentração de portadores de carga, os filmes de ITO tratados em atmosfera de ar mostraram melhores propriedades sensoriais que os filmes tratados em vácuo, sendo os primeiros bons candidatos à detecção de gás metano. Isto parece estar associado ao comportamento puramente semicondutor dos filmes tratados em atmosfera de ar; entanto que os filmes tratados em vácuo mostram uma transição metal-isolante em ~113-153K, apresentando boas propriedades elétricas e sendo melhores candidatos para aplicação em dispositivos eletrônicos, devido à sua alta densidade de portadores de carga e baixa resistividade à temperatura ambiente.

## **4.2 Perspectivas futuras**

Dar continuidade ao estudo das propriedades optoelectronicas dos filmes de ITO variando outros parâmetros durante o crescimento, inclusive realizar deposições de filmes sobre outros substratos, assim como estudar o efeito dos oxigênios intersticiais e vacâncias de oxigênio sobre as propriedades óticas, elétricas, morfológicas utilizando outras técnicas.

Realizar medidas sensoriais com diferentes gases e voláteis, mudando a temperatura de operação. Também, realizar um estudo sistemático do efeito da morfologia dos filmes de ITO sobre a resposta sensorial.

## Referências bibliográficas

- [1] P. M. C. L. S. & T. E. Thilakan, “Investigations on the crystallisation properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide thin films,” *Thin Solid Films*, pp. 34-40, 2001.
- [2] M. J. & C. D. C. Alam, “Investigation of annealing effects on sol–gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres,” *Thin Solid Films*, pp. 76-82, 2002.
- [3] M. I.-E. A. N. H. & Y. N. Yamaguchi, “Characteristics of indium tin oxide thin films prepared using electron beam evaporation,” *Thin solid films*, pp. 115-118, 2004.
- [4] K. S. R. V. S. B. A. K. T. R. D. P. R. D. H. A. E. .. & J. F. S. Ramaiah, “Optical, structural and electrical properties of tin doped indium oxide thin films prepared by spray-pyrolysis technique,” *Semiconductor science and technology*, p. 676, 2000.
- [5] S. S. A. T. N. A. A. N. S. M. & R. M. Najwa, “In-situ tuning of Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO) films properties by controlling deposition Argon/Oxygen flow.,” *Applied Surface Science*, pp. 1220-1225, 2019.
- [6] S. I. M. T. E. S. M. L. & R. P. D. Jun, “A statistical parameter study of indium tin oxide thin films deposited by radio-frequency sputtering,” *Thin Solid Films*, pp. 59-64, 2005.
- [7] A. J. A. W. R. N. S. B. H. P. S. .. & J. S. Bhorde, “(400)-Oriented indium tin oxide thin films with high mobility and figure of merit prepared by radio frequency magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, p. 137972, 2020.
- [8] H. H. J. S. K. G. P. A. K. Z. H. G. C. M. & C. D. B. Kim, “Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films,” *Journal of applied physics*, pp. 6021-6025, 2000.
- [9] J. H. S. T. Y. A. K. J. C. K. B. S. H. J. S. H. J. & K. H. K. Kim, “The effects of film thickness on the electrical, optical, and structural properties of cylindrical, rotating, magnetron-sputtered ITO films,” *Applied Surface Science*, pp. 1211-1218, 2018.
- [10] A. M. B. F. K. G. & K. M. Gheidari, “Effect of sputtering pressure and annealing temperature on the properties of indium tin oxide thin films.,” *Materials Science and Engineering: B*, pp. 37-40, 2007.
- [11] D. K. M. M. L. Y. E. B. S. D. M. J. M. & L. T. I. Hwang, “The role of Ar plasma treatment in generating oxygen vacancies in indium tin oxide thin films prepared by the sol-gel process,” *Applied Surface Science*, pp. 344-349, 2017.
- [12] S. M. & G. R. A. Joshi, “Effect of annealing atmosphere (Ar vs. air) and temperature on the electrical and optical properties of spin-coated colloidal indium tin oxide films,” *Journal of Materials Science*, pp. 1465-1473, 2013.
- [13] N. M. & E.-N. M. M. Khusayfan, “Study of structure and electro-optical characteristics of indium tin oxide thin films,” *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013.

- [14] D. K. K. K. U. & S. A. Kaushik, "Metal-insulator transition in tin doped indium oxide (ITO) thin films: Quantum correction to the electrical conductivity," *AIP Advances*, p. 015109, 2017.
- [15] X. D. J. E. Y. & Z. D. X. Liu, "Electrical transport properties in indium tin oxide films prepared by electron-beam evaporation," *Journal of Applied Physics*, p. 073711, 2008.
- [16] N. B. F. A. A.-S. E. R. F. B. S. K. A. & R. M. A. Manavizadeh, "Influence of substrates on the structural and morphological properties of RF sputtered ITO thin films for photovoltaic application," *Thin Solid Films*, pp. 2324-2327, 2009.
- [17] M. C. B. H. K. H. S. J. S. C. K. D. L. J. I. .. & K. H. R. Park, " Ultrafast laser ablation of indium tin oxide thin films for organic light-emitting diode application," *Optics and Lasers in Engineering*, pp. 138-146, 2006.
- [18] U. O. M. K. M. J. E. M. F. & A. F. Betz, "Thin films engineering of indium tin oxide: large area flat panel displays application," *Surface and Coatings Technology*, pp. 5751-5759, 2006.
- [19] N. G. M. K. K. & P. C. J. Patel, "Fabrication of carbon dioxide gas sensor and its alarm system using indium tin oxide (ITO) thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 193-197, 1994.
- [20] H. J. Pandya, "Thin film Indium Tin Oxide acetone sensor," *International Journal of Signal and Imaging Systems Engineering*, pp. 66-69, 2009.
- [21] V. S. P. S. G. & P. J. N. Vaishnav, "Development of indium tin oxide thin film toluene sensor," *Sensors and actuators B: chemical*, pp. 165-172, 2015.
- [22] N. G. P. P. D. & V. V. S. Patel, "Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 180-189, 2003.
- [23] Á. H. Bedoya Calle, "Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas," 2015.
- [24] Q. P. F. J. S. & C. T. S. Tran, "Properties of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films by a green sol-gel method," *Materials Science in Semiconductor Processing*, pp. 664-669, 2015.
- [25] H. D. Z. L. Z. H. C. H. J. L. H. .. & C. Y. Tong, "Effects of post-annealing on structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin films," *Applied Surface Science*, pp. 4906-4911, 2011.
- [26] R. A. Gilstrap Jr, "A colloidal nanoparticle form of indium tin oxide: System development and characterization," *Georgia Institute of Technology.*, 2009.
- [27] G. & K. H. Frank, "Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers," *Applied Physics A*, pp. 197-206, 1982.
- [28] G. B. C. J. B. H. J. H. M. T. O. H. J. P. & J. J. D. González, "Neutron diffraction study on the defect structure of indium-tin-oxide," *Journal of Applied Physics*, pp. 2550-2555, 2001.



- [29] J. A. W. A. E. O. G. G. D. Z. F. W. R. & W. A. Guerra, "Determination of the Optical Bandgap of thin amorphous (SiC) 1-x (AlN) x films," *In Materials Science Forum*, pp. 263-266, 2010.
- [30] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, p. 1214, 1983.
- [31] J. C. G. J. & F. J. P. Manificier, "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, p. 1002, 1976.
- [32] M. van Duffelen, "Density Functional Theory Study of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Transparent Conductive Oxides: A First Principles Approach," 2021.
- [33] E. F. Schubert, "Physical foundations of solid-state devices," 2015.
- [34] N. Mott, "Metal-insulator transitions," *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 5-7, 1990.
- [35] K. F. & S. B. E. Berggren, "Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors," *Physical Review B*, p. 1971, 1981.
- [36] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb," *Physical review*, p. 632, 1954.
- [37] V. G. K.-G. a. S. S. Palankovski, "Study of dopant-dependent band gap narrowing in compound semiconductor devices," *Materials Science and Engineering: B*, pp. 46-49, 1999.
- [38] S. C. a. D. J. R. Jain, "A simple expression for band gap narrowing (BGN) in heavily doped Si, Ge, GaAs and Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> strained layers," *Solid-State Electronics*, pp. 453-465, 1991.
- [39] A. M. T. O. & P. K. R. Dolgonos, "Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method," *Journal of solid state chemistry*, pp. 43-48, 2016.
- [40] A. R. Zanatta, "Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination.," *Scientific reports*, pp. 1-12, 2019.
- [41] I. G. C. G. B. K. F. S. B. E. & E. L. Hamberg, "Band-gap widening in heavily Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Physical Review B*, p. 3240, 1984.
- [42] L. J. van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips technical review*, pp. 220-224, 1958.
- [43] E. H. Hall, "On a new action of the magnet on electric currents," *American Journal of Mathematics*, pp. 287-292, 1879.
- [44] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review," *Materials Science and Engineering: B*, pp. 206-217, 2018.
- [45] M. T. J. & S. J. Bender, "Deposition of transparent and conducting indium-tin-oxide films by the rf-superimposed DC sputtering technology," *Thin Solid Films*, pp. 100-105, 1999.

- [46] R. V. D. B.H. Toby, "GSAS-II: The genesis of a modern open-source all," *J. Appl. Crystallogr*, p. 544–549, 2013.
- [47] Y. Z. X. & L. J. Ma, "Synthesis of hexagonal-phase indium tin oxide nanoparticles by deionized water and glycerol binary solvothermal method and their resistivity.," *Journal of Materials Science*, pp. 3860-3870, 2020.
- [48] C. A. P.-C. K. J. A. F. F. H. M. M. C. V.-L. L. C. J. A. H. & P.-S. D. G. Vilca-Huayhua, "Growth and vacuum post-annealing effect on the structural, electrical and optical properties of Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films," *Thin Solid Films*, p. 138207, 2020.
- [49] H. I. T. N. K. N. Y. & T. H. Kobayashi, "Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide/silicon oxide/silicon junction solar cells," *Journal of applied physics*, pp. 5288-5293, 1992.
- [50] F. H. C. H. A. Z. K. & W. A. T. S. Zhu, "Investigation of annealing effects on indium tin oxide thin films by electron energy loss spectroscopy," *Thin Solid Films*, pp. 244-250, 2000.
- [51] R. N. A. R. S. & K. J. Chauhan, "Structural, electrical and optical properties of radio frequency sputtered indium tin oxide thin films modified by annealing in silicon oil and vacuum," *Thin Solid Films*, pp. 253-259, 2014.
- [52] P. A. & R. T. V. Lee, "Disordered electronic systems," *Reviews of Modern Physics*, p. 287, 1985.
- [53] A. R. F. N. R. & A. K. Khan, "Structural, optical and electrical transport properties of Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Sciences*, p. 106436, 2020.
- [54] N. W. a. N. D. M. Ashcroft, "Solid state physics," 1976.
- [55] V. Dobrosavljevic, "Introduction to metal-insulator transitions," *Conductor-Insulator Quantum Phase Transitions*, pp. 3-63, 2012.

## Apêndice A

### Transição de metal isolante

O estudo das transições de metais isolantes é interessante ao mesmo tempo complicado pela coexistência de dois sistemas com fenômenos físicos distintos, este comportamento crítico é observado em baixas temperaturas, onde as propriedades de transporte são fortemente influenciadas pelos elétrons livres, em temperaturas baixas ( $T \rightarrow 0$ ) as interações são de natureza quântica, cujo estudo se torna muito interessante do ponto de vista científico.

A transição metal-isolante em materiais como o ITO geralmente aparece com mudanças estruturais. Devido à não estequiometria que apresenta, produz uma desordem na rede cristalina permitindo a ativação ou captura de elétrons livres devido a vacâncias ou substituição de  $\text{Sn}^{4+}$  por  $\text{In}^{3+}$ . Pesquisas recentes deram novas ideias e técnicas para entender este comportamento do metal isolante. Se um material é metálico ou isolante é determinado pela estrutura da banda [54]. Se o nível de Fermi está dentro da banda de condução, isto faz com que o material tenha um comportamento metálico devido aos elétrons serem capazes de se moverem livremente na banda de condução, o que é o caso de materiais degenerados, como ITO. A teoria de bandas descreve a dinâmica de um elétron que se move através de um sólido. Em metais, é comum produzir interações elétron-elétron, mas para materiais degenerados que apresentam defeitos em sua rede como consequência da dopagem, estes também produzem impurezas (que provocam interações elétron-íon). Uma pequena concentração de impurezas ou defeitos simplesmente produz um espalhamento aleatório de elétrons livres.

Neste caso, a teoria de Drude (Ashcroft 1976), onde a condutividade assume a forma

$$\sigma \approx \sigma_0 = \frac{n_e e^2 t_{tr}}{m} \quad (A1)$$

Onde  $n_e$  é a densidade dos portadores,  $e$  carga de elétron,  $m$  massa da banda.

Conforme descrito [55], a taxa de dispersão de transporte leva contribuições aditivas de diferentes canais de dispersão.

$$t_{tr}^{-1} = t_{el}^{-1} + t_{ee}^{-1}(T) + t_{ep}^{-1}(T) + \dots \quad (A2)$$

Aquí  $t_{el}^{-1}$  é a taxa de dispersão elástica (descrevendo a dispersão de impurezas), e  $t_{ee}^{-1}(T)$ ,  $t_{ep}^{-1}(T)$ , descrever processos de espalhamento

inelástico de elétrons, fônons, etc. É importante notar que a resistividade  $\rho = 1/\sigma$  é estritamente uma função do aumento monotônico da temperatura.

$$\rho = \rho_0 + AT^n \quad (A3)$$

Onde  $A > 0$  é uma constante, e o expoente  $n$  depende do processo de espalhamento ( $n=1$  para espalhamento elétron-fônon;  $n=2$  para espalhamento de elétron, etc.). Portanto, a resistividade residual  $\rho_0 = 1/\sigma$  a uma temperatura ( $T = 0$ ) é considerada uma medida da dispersão (elástica) de impurezas.