

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO :
EFEITOS DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA E DE
AMBIENTES OXIDANTES E REDUTORES¹**

Fernanda Chiarello Stedile

Dissertação realizada sob a orientação dos Drs. Israel Baumvol e Wido Schreiner e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS , em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Física.

Porto Alegre , abril de 1990

¹Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

Ao Pappa e a Mamma , meus queridos pais ,
que propiciaram as condições para eu
poder estar agora terminando mais esta etapa

meu amor e confiança

Agradecimentos

Ao Israel, meu orientador , amigo e companheiro , por ter estado presente em todos os momentos , com amor e paciência , ajudando-me a construir com o que eu tinha nas mãos ,

Ao Wido , também orientador e amigo sempre prestativo , pela atenção , sugestões e ensinamentos ,

À Adelaide , Nadir , Amábile e Francisco , meus avós , e também meus tios e primos que fizeram parte dessa história ,

À Flávia e ao Edson , que me acompanharam durante esse tempo , pelo estímulo e carinho ,

A todos os colegas de Laboratório , que tanto me ensinaram e ajudaram ,

Aos colegas de sala , que tão bem me acolheram ,

Às secretárias , funcionários das oficinas , da biblioteca , ... , os quais , pertencendo à infra-estrutura do IF , possibilitaram-me desenvolver este trabalho ,

o meu Muito Obrigada .

Resumo

Filmes finos de óxido de estanho depositados por "sputtering" reativo foram caracterizados com bases em análises feitas por Espalhamento Nuclear Ressonante, Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford, Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão e Difração de Raios-X e pelas medidas de Resistência de Folha. Numa primeira fase, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em ar e expostas à gás de cozinha, a fim de testar as propriedades sensoras do material. Os filmes finos como depositados foram modificados pelos tratamentos térmicos e exposições a gases, que aumentaram sua condutividade elétrica e alteraram a concentração de vacâncias de oxigênio. Numa segunda fase, os filmes foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, implantados com os íons Fe^+ , Zn^+ , Cu^+ , Ga^+ e As^+ e novamente tratados termicamente. Foram observados aumentos na condutividade elétrica induzidos pela dopagem dos filmes e algumas correlações entre o perfil de distribuição das espécies implantadas e as razões O/Sn em função da profundidade.

Abstract

Tin oxide thin films deposited by reactive sputtering were characterized by Nuclear Resonant Scattering , Rutherford Backscattering , Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction analyses and Sheet Resistance measurements . In a first stage , the samples were submitted to a thermal annealing in air and exposed to commercial butane , in order to test the gas sensing properties of the material . The as-deposited thin films were modified under thermal processing and gas exposure , enhancing its electrical conductivity and altering the oxygen vacancy concentration . In a second stage, the films were submitted to different thermal annealings , implanted with Fe^+ , Zn^+ , Cu^+ , Ga^+ e As^+ and again annealed . An increase in the conductivity induced by the doping of the films and some correlations between the depth distribution of the implanted species and the O/Sn ratios as a function of the depth were found .

Tabela de Conteúdos

1	ÓXIDO DE ESTANHO IV	9
1.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS DO ÓXIDO	9
1.2	ESTRUTURAS CRISTALINA E ELETRÔNICA	9
1.2.1	EFEITO DA SUPERFÍCIE NA ESTRUTURA ELETRÔNICA . .	11
1.3	DEFEITOS NOS CRISTAIS IÔNICOS	13
1.3.1	DEFEITOS NA INTERFACE CRISTAL-GÁS DE CRISTAIS IÔNICOS NÃO-ESTEQUIOMÉTRICOS	20
1.4	FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO	26
1.4.1	MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO	26
1.4.2	MODELOS PARA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS FILMES	29
1.5	EFEITOS DA DOPAGEM NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO ÓXIDO DE ESTANHO IV	45
1.6	APLICAÇÕES	56
2	MÉTODOS DE ANÁLISE DOS FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ES- TANHO	61
2.1	ESPALHAMENTO NUCLEAR RESSONANTE	63

2.1.1	O ESPALHAMENTO NUCLEAR RESSONANTE $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$.	74
2.2	RESISTÊNCIA DE FOLHA	80
2.2.1	RESISTIVIDADE	80
2.2.2	RESISTÊNCIA DE FOLHA	84
2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	88
2.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS DE CONVERSÃO	94
2.5	ESPECTROSCOPIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD	98
3	CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DEPOSITADOS POR “SPUTTERING” REATIVO SUBMETIDOS A TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AMBIENTES OXIDANTES E RE- DUTORES	99
3.1	INTRODUÇÃO	100
3.2	CHARACTERIZATION OF TIN OXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE SPUTTERING	101
4	EFEITOS DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E COMPOSICIONAIS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DEPOSITADOS POR “SPUTTERING” REATIVO	108
4.1	INTRODUÇÃO	108
4.2	THE EFFECTS OF ION IMPLANTATION ON THE ELECTRICAL AND COMPOSITIONAL PROPERTIES OF TIN OXIDE THIN FILMS	121

5 SUMÁRIO E CONCLUSÃO	148
5.1 SUMÁRIO	148
5.2 CONCLUSÕES	149
5.2.1 Mecanismos de sensoreamento	149
5.2.2 Efeito da implantação iônica como método de dopagem	149
5.2.3 Efeito dos tratamentos térmicos sobre as propriedades do óxido de estanho	150
5.3 SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

Capítulo 1

ÓXIDO DE ESTANHO IV

1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO ÓXIDO

O óxido de estanho IV, que na realidade é SnO_x ($x < 2$), é um semicondutor do tipo-n, isto é, seus portadores de carga são elétrons em uma concentração da ordem de 10^{17} cm^{-3} à temperatura ambiente. A resistividade elétrica do cristal é baixa em comparação com outros óxidos (10^{-2} a $10^{-4} \Omega.cm$) e a largura da faixa de energias proibidas é suficientemente grande para fazer do óxido de estanho IV um material transparente à luz no intervalo de frequências do visível. Além disto ele mostra-se bom refletor no intervalo de frequências do infravermelho.

1.2 ESTRUTURAS CRISTALINA E ELETRÔNICA

A estrutura cristalina do óxido de estanho IV (cassiterita) é a da rutila (tetragonal), pertencendo ao grupo espacial D_{4h}^{14} . Sua célula unitária possui dois átomos de estanho e

quatro átomos de oxigênio e tem dimensões : $a = 0,4737$ nm e $c = 0,31861$ nm ($c/a = 0,673$) como mostrado na Figura 1. Cada átomo de estanho é rodeado por um octaedro distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanhos vizinhos mais próximos nos vértices de um triângulo quase equilátero [1,2]. A densidade do SnO_2 é $6,95$ g/cm^3 , a temperatura de fusão é 2170 K e a temperatura de decomposição é ainda mais elevada.

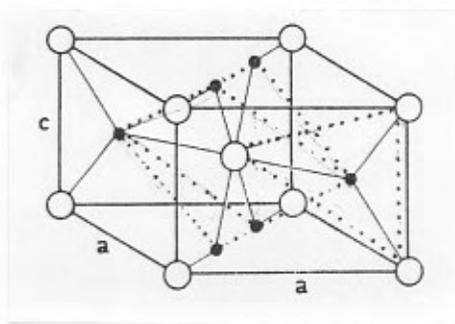


Figura 1 - Célula unitária do volume do SnO_2 . $\circ = \text{Sn}$, $\bullet = \text{O}$ [1]

O caráter predominante das ligações químicas entre o Sn e o O é iônico, onde o Sn assume a carga positiva (cátion) e o O a negativa (ânion). Os dois tipos de íons distribuem-se por sítios diferentes mas específicos, ditos sub-redes do cátion e do ânion, que se interpenetram formando a rede do óxido.

A ligação química entre o Sn e o O , cujas configurações são respectivamente $4d^{10}5s^25p^2$ e $1s^22s^22p^4$, é governada preponderantemente pelos orbitais $2s$ e $2p$ do O e $5s$ e $5p$ do Sn (Figura 2). As bandas de valência e de condução do SnO_2 estão representadas na Figura 2 com indicações do caráter do orbital dominante em cada região. Nota-se

que os orbitais p do O , que contribuem no intervalo de -9 a -5 eV da banda de valência juntamente com os orbitais s do Sn , têm essencialmente um caráter p -ligante, isto é, estão direcionados ao longo do eixo $Sn-O$ vizinho mais próximo contribuindo apreciavelmente à ligação química. Já a região superior da banda de valência é formada principalmente por orbitais p “par-isolado” do O , que são direcionados perpendicularmente ao eixo de $Sn-O$, contribuindo pouco à ligação química, mas formando uma carga iônica próxima ao núcleo de O , reforçando o caráter iônico.

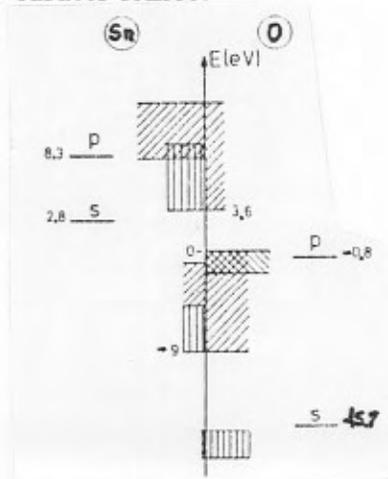


Figura 2 - Representação esquemática das bandas de valência e condução do SnO_2 . O topo da banda de valência está em 0 eV. O caráter orbital dominante para os diferentes grupos de bandas está indicado como : s do Sn (||||), p do Sn (///), s do O (|||), p ligante do O (\\ \\), p par-isolado do O (\\\\ \\). [1]

1.2.1 EFEITO DA SUPERFÍCIE NA ESTRUTURA ELETRÔNICA

A presença de uma interface ou superfície induz ao aparecimento de novas e car-

acterísticas propriedades eletrônicas e estruturais, diferentes daquelas do volume. O trabalho teórico feito por Munnix e Schmeits [1] estudando a estrutura eletrônica das superfícies das faces (110), (001) e (100) do SnO_2 mostrou existirem tendências comuns entre as três faces. Uma delas é a de que, apesar de serem diferentes o número e o tipo de vizinhos nestes planos cristalográficos, a região de energias entre as faixas de condução e valência é praticamente livre de estados de superfície nos três casos. Foi observado também que os fatores que governam o comportamento de cada estado eletrônico na superfície são o número de coordenação dos cátions na superfície e o caráter iônico do material.

O deslocamento em energia dos estados de superfície em relação aos do volume depende então da coordenação dos átomos da superfície. Os deslocamentos aumentam com o decréscimo da coordenação, isto é, com o número de interações V_{sp} suprimidas. Esses deslocamentos também podem resultar de razões geométricas, como as interações repulsivas entre dois átomos de Sn . Já o fato do SnO_2 ser um semicondutor com caráter iônico relativamente elevado significa que a criação de uma superfície resulta essencialmente na separação dos íons. Dessa forma, como também não estão presentes ligações pendentes, que provocam grandes rearranjos na estrutura atômica e eletrônica da superfície, a criação de uma interface leva a pequenas modificações na distribuição de cargas eletrônicas produzindo superfícies relativamente estáveis.

Outro fato observado foi que a estrutura eletrônica das superfícies do SnO_2 mostram grande analogia com as do ZnO , o qual, como o SnO_2 , é um semicondutor do tipo-n [3].

1.3 DEFEITOS NOS CRISTAIS IÔNICOS

Os cristais iônicos podem ser classificados, de maneira geral, em estequiométricos e não-estequiométricos. Como exemplo dos primeiros temos o *AgBr* e o *NaCl*, os quais apresentam predominantemente defeitos iônicos (vacâncias e intersticiais) além de uma concentração negligível de defeitos eletrônicos (elétrons *quasi*-livres e lacunas), sendo portanto chamados de condutores iônicos.

Por outro lado, existem sistemas cristalinos que intrinsecamente carecem de composição estequiométrica, isto é, exibem um excesso ou deficiência de um ou outro dos elementos constituintes do cristal se comparados com a estequiometria nominal. Nesses casos, o número de defeitos eletrônicos é da mesma ordem de magnitude que o número de defeitos iônicos. A baixas temperaturas a mobilidade dos elétrons e lacunas é varias ordens de grandeza maior do que a dos defeitos iônicos. Quando se aplica um campo elétrico no cristal a condução é predominantemente eletrônica, enquanto a contribuição iônica à corrente é da ordem de um milésimo da outra. Entretanto, quanto se aumenta a temperatura , aumenta também a mobilidade dos defeitos iônicos, fazendo com que eles se tornem cada vez mais importantes no balanço total da condutividade. Essas características são encontradas em vários óxidos, sulfetos e selenetos que, devido às suas propriedades elétricas são chamados semicondutores. Os semicondutores, por sua vez, são divididos em três grupos: os tipo-**i** ou semicondutores intrínsecos, os tipo-**p** ou semicondutores com deficiência de elétrons e os tipo-**n** ou semicondutores com excesso de elétrons. A principal característica dos semicondutores do tipo-**i** é a igualdade entre as concentrações de elétrons e lacunas numa estrutura sem defeitos na rede (como, por

exemplo, o óxido de cobre II, CuO).

Já nos óxidos semicondutores do tipo-p o que ocorre é um excesso do íon não-metálico e/ou uma deficiência do metálico. Tal configuração pode ser obtida se íons de oxigênio (no caso dos óxidos) forem introduzidos em posições intersticiais na rede (fato que fica desfavorecido devido ao tamanho grande do ânion) ou se houver vacâncias do íon metálico, ambas alterações sendo seguidas pelo aparecimento de um número equivalente de lacunas na banda de valência para manter a neutralidade elétrica. Essas lacunas “reagem” rapidamente com os cátions da rede formando cátions em estados mais oxidados (por exemplo : $Cu^+ + \oplus \rightleftharpoons Cu^{2+}$). Assim, para o óxido de cobre I, onde cátions divalentes aparecem substituindo os monovalentes, a estequiometria ao invés de ser Cu_2O será Cu_xO , com x valendo aproximadamente 1,8 para que seja mantida a neutralidade de cargas.

Nos óxidos semicondutores tipo-n o que ocorre é um excesso de íon metálico e/ou uma deficiência do não-metálico. Para que se obtenham essas configurações, ou íons metálicos são introduzidos nos sítios intersticiais (por exemplo : $Zn_{1+x}O$) ou se formam vacâncias dos íons de oxigênio (por exemplo : SnO_{2-y} e Al_2O_{3-n}). Em qualquer dos casos a eletroneutralidade é mantida devido aos elétrons em excesso, os quais não sendo utilizados para ionizar o elemento não-metálico formam bandas de condução adicionais

(Figura 3).

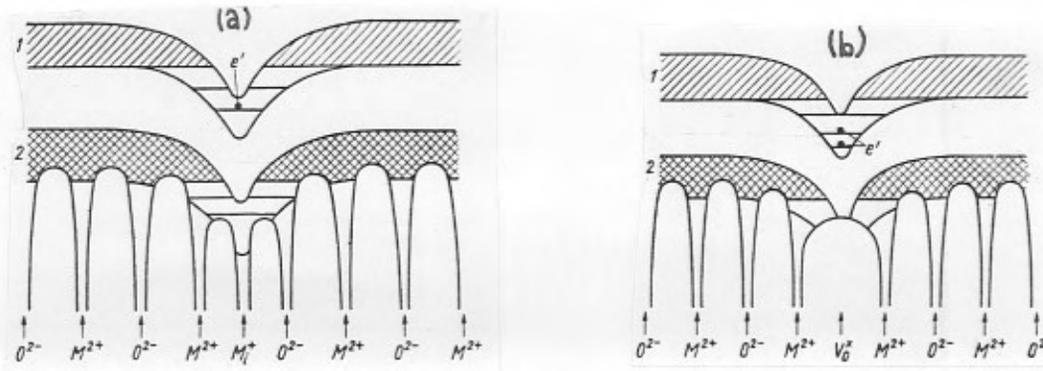
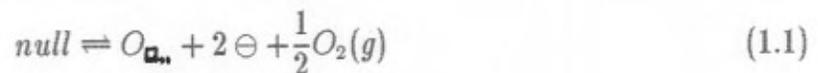


Figura 3 - Representação esquemática da deformação da energia potencial periódica e das bandas de energia nas vizinhanças de : (a) um átomo intersticial e (b) uma vacância de oxigênio, num cristal MO . 1-banda de condução, 2-banda de valência, e' -elêtron localizado num nível doador. [4]

Considerando-se o sistema em equilíbrio composto pelo óxido de estanho IV, a princípio sem defeitos, em um ambiente com uma certa pressão parcial de oxigênio, P_{O_2} , pode-se propor que a formação de vacâncias de oxigênio divalentes, que são os seus defeitos iônicos típicos [5], ocorre da seguinte forma :



onde :

$null$ = cristal estequiométrico sem defeitos na rede

$O_{\square..}$ = vacâncias do íon oxigênio com 2 cargas positivas em excesso

\ominus = elétrons de condução

Aplicando a Lei da Ação das Massas à equação acima obtemos :

$$K = x_{O_{\square..}} P_{O_2(g)}^{1/2} x_{\ominus}^2 \quad (1.2)$$

onde :

K = constante de equilíbrio da equação

$x_{O_{\square..}}$ e x_{\ominus} = concentrações relativas das vacâncias dos íons de oxigênio e dos elétrons, respectivamente

P_{O_2} = pressão parcial do oxigênio gasoso (considerado gás ideal).

Para haver equilíbrio entre os defeitos, supondo que todas as vacâncias são divalentes:

$$x_{\ominus} = 2x_{O_{\square..}} \quad (1.3)$$

Daí

$$K = \frac{x_{\ominus}}{2} x_{\ominus}^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (1.4)$$

$$\frac{x_{\ominus}^3}{2} = K P_{O_2}^{1/2} \quad (1.5)$$

$$x_{\ominus} = \text{Constante} \times P_{O_2}^{-1/6} \quad (1.6)$$

O que essa relação evidencia é que, diferentemente do caso dos cristais onde a condução iônica predomina, no caso do SnO_2 (e outros mais) a atmosfera gasosa influencia tanto na concentração de defeitos iônicos quanto na concentração de defeitos eletrônicos, alterando diretamente sua condutividade : quanto maior for a pressão parcial de oxigênio menor será a concentração de elétrons (equação 1.6) e de vacâncias de íons de oxigênio (equação 1.3), induzindo a uma diminuição da condutividade total. Assim, uma amostra aquecida em ambiente evacuado (P_{O_2} baixa) incorporará um grande número de vacâncias de oxigênio

até chegar à condição de equilíbrio. Se, então, for introduzido oxigênio no sistema, haverá um movimento das vacâncias de oxigênio do volume para a superfície, processo que é equivalente a difusão de oxigênio da superfície para o volume. A observação de mudanças na condutividade fica relacionada com o processo difusivo pela solução da Lei de Fick em uma dimensão [6]. A equação que resulta, após algumas aproximações é

$$\frac{\Delta\sigma(t)}{\sigma_0} \simeq 1 - \frac{\delta}{2(\pi D_v t)^{1/2}} \quad (1.7)$$

onde σ_0 é a condutividade inicial, $\Delta\sigma$ é a alteração na condutividade inicial, δ é a espessura do filme, D_v é o coeficiente de difusão das vacâncias e t é o tempo. Assim, verifica-se que é possível calcular D_v através de um gráfico linear de $\rho(t) / \rho_0$ versus $t^{1/2}$. O resultado apresentado na Referência [6] é $D_v = 1,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, o qual, apesar de ser pequeno, pode-se tornar importante em dispositivos que exijam grande estabilidade. Entretanto, essa dificuldade pode ser sanada se for utilizada dopagem do óxido, de forma que o efeito das vacâncias de oxigênio se tornem negligíveis a uma certa temperatura. Podemos, assim, pensar que outra forma de alterar a concentração de defeitos na rede, além de alterar a pressão parcial de oxigênio e/ou a temperatura, é introduzir átomos estranhos com valências maiores ou menores que as dos íons originais.

Existem três meios possíveis de se incorporar átomos estranhos na rede cristalina de um óxido: ocupando sítios na sub-rede do cátion, na sub-rede do oxigênio ou sítios intersticiais. Nos dois primeiros casos, os átomos estranhos mostram uma tendência de se incorporar na sub-rede normalmente ocupada por átomos de eletronegatividade semelhante. Assim, átomos metálicos são geralmente incorporados na sub-rede dos cátions e átomos não-metálicos na sub-rede dos oxigênios. Se, no entanto, a eletronegatividade do átomo estranho tiver um valor intermediário, serão os fatores geométricos que decidirão

sobre o seu sítio. A incorporação desses átomos no cristal é acompanhada pelo aparecimento de níveis de energia na região proibida. A localização desses níveis depende do tipo de átomos adicionados e da natureza dos componentes da matriz da rede. A regra geral é que se o átomo estranho tiver um número maior de elétrons de valência que os da matriz ele dará origem a nível(eis) doador(es), próximo(s) à banda de condução (Figura 4.a), enquanto que se ele tiver menos elétrons de valência que os da matriz ele dará origem à nível(eis) aceitador(es) próximo(s) à banda de valência (Figura 4.b).

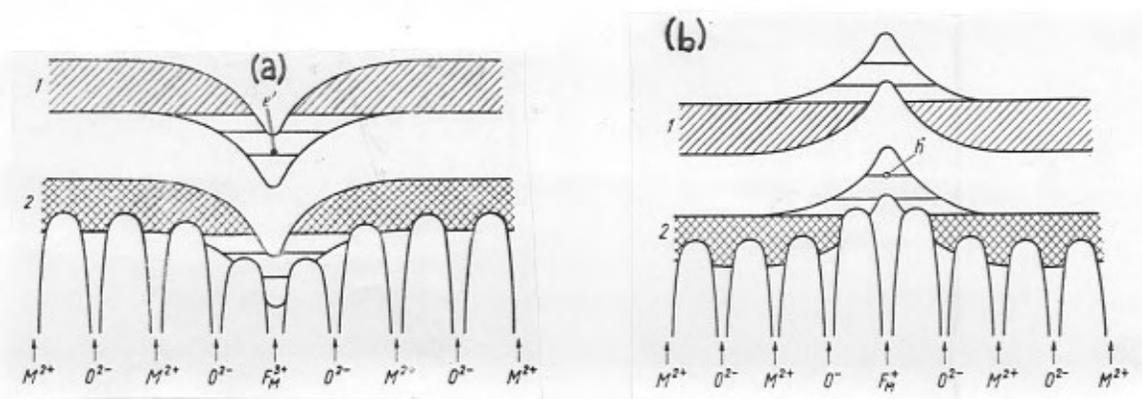
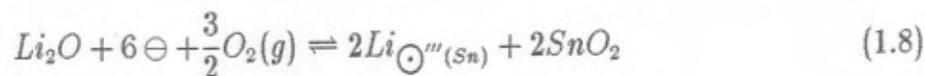


Figura 4 - Representação esquemática da deformação da energia potencial periódica e das bandas de energia na vizinhança de : (a) um átomo estranho doador e (b) um átomo estranho aceitador, num cristal MO . 1-banda de condução , 2-banda de valência , e⁻- elétron localizado num nível doador e h⁻- lacuna localizada num nível aceitador. [4]

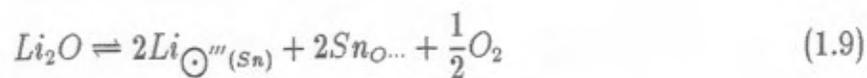
Supondo que esses átomos sejam dissolvidos uniformemente no óxido e que exibam sua valência usual, ao se introduzir, por exemplo, Li₂O no SnO₂ obtém-se (lembrando

que a valência do Li^+ é menor do que a do Sn^{4+}) :



onde $Li_{\odot'''(Sn)} = Li^+$ substituindo Sn^{4+} (é trivalente negativo e está substituindo o Sn)

ou



onde $Sn_{O\dots} = Sn$ intersticial trivalente positivo proveniente da reação



Da primeira equação nota-se que a adição de Li^+ diminui a concentração de elétrons, diminuindo a condutividade eletrônica e a razão elétron/cátion, e da segunda equação nota-se que foram criados íons positivos intersticiais, aumentando a condutividade iônica e a razão cátion/ânion, levando a uma hipoestequiometria mais acentuada, isto é, a um óxido mais defeituoso. Por analogia, pode-se inferir que os íons com valência maior do que quatro adicionados ao SnO_2 levam a um aumento na concentração de elétrons livres, aumentando a condutividade eletrônica e a razão elétron/cátion, e a um decréscimo de íons de Sn em sítios intersticiais, diminuindo a condutividade iônica e a razão cátion/ânion, levando a um óxido menos defeituoso, mais próximo à estequiometria nominal.

A temperaturas mais baixas outros fatores podem dominar as reações, fazendo com que a dependência com a pressão seja alterada ou desapareça. Se o passo dominante for a chegada da molécula de oxigênio na superfície e sua dissociação, por exemplo, a

dependência com a pressão será :



Da Lei de Ação das Massas :

$$K_P = \frac{[O^{2-}]^2}{P_{O_2}} \quad (1.12)$$

Isto é, na formação do óxido por quimissorção a dependência da constante de equilíbrio é com $(P_{O_2})^{-1}$.

Para vários óxidos tipo-n (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) a velocidade de oxidação do metal torna-se independente de pressão, acima de um certo valor da pressão parcial de oxigênio. Isso ocorre porque os defeitos iônicos do óxido (vacâncias de oxigênio), que são em pequeno número, tornam-se completamente saturados em oxigênio a pressões parciais relativamente baixas [7].

1.3.1 DEFEITOS NA INTERFACE CRISTAL-GÁS DE CRISTAIS IÔNICOS NÃO-ESTEQUIOMÉTRICOS

O tratamento dos defeitos em cristais iônicos não-estequiométricos como sendo dependentes da temperatura e pressão parcial dos gases, feito no item anterior, está baseado na suposição de que os defeitos dos íons da rede e os elétrons livres e lacunas do cristal como um todo estão uniformemente distribuídos e em equilíbrio termodinâmico com a atmosfera gasosa circundante. Esse equilíbrio pode ser atingido se a temperatura do sistema for de tal forma elevada que as velocidades de migração dos defeitos iônicos e eletrônicos sejam suficientemente altas, permitindo assim uma distribuição uniforme de defeitos e mantendo a eletronegatividade do cristal. Entretanto, se a temperatura for

abaixada de modo a diminuir a velocidade de migração dos defeitos iônicos, pode-se impedir que o equilíbrio seja atingido num tempo finito. Sob tais condições ocorrem grandes modificações nas concentrações de elétrons e lacunas devido à quimissorção preferencial de oxigênio na superfície exterior do óxido (Figura 5). As alterações na concentração dos defeitos iônicos devido a essa quimissorção vão tornando-se insignificantes a medida que a temperatura baixa. Assim, a quimissorção de oxigênio, diferentemente da sua penetração na rede causa, em primeira análise, apenas o deslocamento dos elétrons, ou melhor, a transferência ou de elétrons livres ou de elétrons da rede do óxido para o oxigênio quimissorvido.

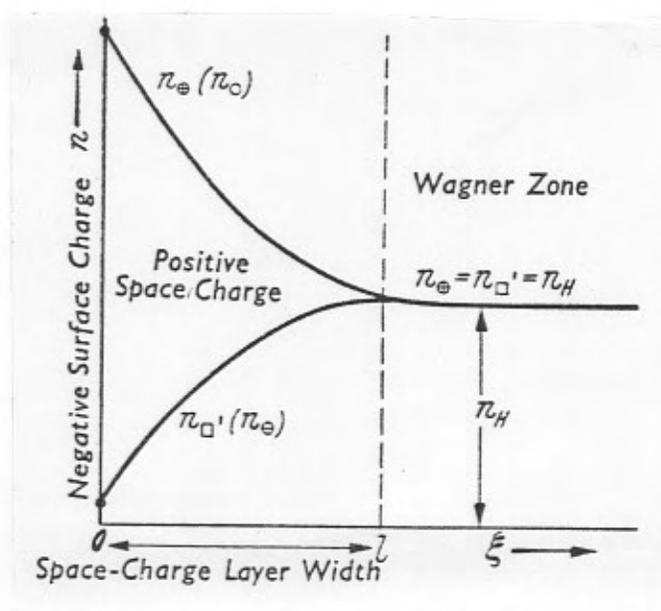


Figura 5 - Representação esquemática de uma camada de carga espacial positiva e da variação das concentrações de defeitos n_{\ominus} ou n_{\bullet} e n_{\square} ou n_{\ominus} nessa camada e na zona quasi-neutra de Wagner. l é a espessura máxima da camada. [8]

Isso ocorre devido a grande afinidade do gás (oxigênio) que reage da forma :



onde o subíndice b significa provindo do volume do semiconductor. O fluxo de elétrons do semiconductor (óxido) sem uma simultânea difusão iônica significativa resulta num desbalanço entre as concentrações dos elétrons de condução e a de cátions intersticiais ou vacâncias de ânions (em semicondutores tipo-n), originando uma diferença de carga entre o interior do semiconductor e a sua superfície.

Esse efeito de carga, o qual está associado ao aparecimento de um campo elétrico relativamente forte, limita os movimentos para dentro e para fora dos elétrons no semiconductor, contrapondo-se ao processo de quimissorção. Em outras palavras, durante a quimissorção as trocas de elétrons vão tornando-se, com a profundidade, cada vez mais desfavoráveis energeticamente até que se atinge uma profundidade crítica em que ela praticamente cessa. Essa profundidade pode ficar de dez a algumas centenas de nanômetros, dependendo das condições de temperatura e pressão do gás. O excesso de carga fica localizado ou na camada quimissorvida, onde forma uma fase plena carregada negativamente, denominada fase- σ , ou formando uma carga espacial positiva na região próxima à superfície externa do semiconductor, denominada camada de carga espacial. No caso de semiconductor tipo-n ela é dita depletada ou esvaziada de elétrons, enquanto que nos tipo-p ela é dita enriquecida em lacunas.

Assim, estabelece-se uma diferença de potencial entre a superfície e o volume igual a $\Delta V = \Delta G/q$, ΔG sendo a diferença entre as energias livres de formação dos defeitos individuais. A variação do potencial e da carga espacial com a distância da superfície são dadas pela teoria de Debye-Hückel : o potencial varia de forma aproximadamente

exponencial e as concentrações dos defeitos com carga dependem exponencialmente do potencial, com os defeitos com um tipo de carga aumentando e os com outro diminuindo com a proximidade da superfície (Figura 6).

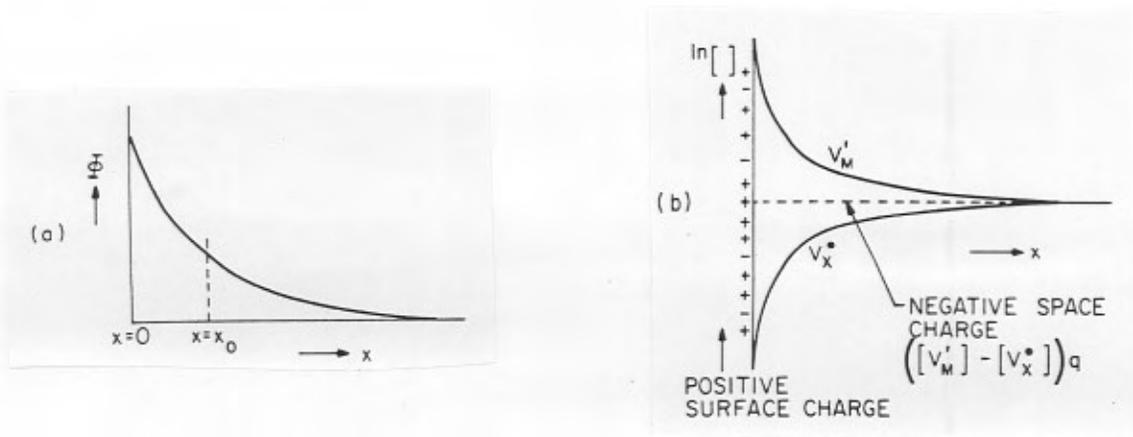


Figura 6 - Variações com a distância da superfície (x) : (a) do potencial (Φ) e (b) das concentrações de defeitos V'_M e V_X para um composto MX no caso de haver um excesso de íons M^+ sobre os X^- na superfície. [9]

Em semicondutores a carga superficial é usualmente formada por elétrons ou lacunas presos em estados de superfície, com a carga espacial sendo formada por elétrons ou lacunas e/ou defeitos atômicos. É essa variação de potencial que origina o encurvamento da banda.

A força motriz que gera toda essa movimentação é o gradiente de potencial

eletroquímico η dado por $\eta = \mu + 2V$, onde μ é o potencial químico e V o potencial eletrostático.

Göpel *et al.* [10] fizeram um estudo sobre filmes finos de materiais com sensibilidade química seletiva para diferentes gases. Para o óxido de estanho, em particular, encontraram três regiões de temperaturas com mecanismos sensores distintos. Quando operado em altas temperaturas ($T > 1000\text{ K}$), onde é possível ocorrer a ação reversível do sensor controlada termodinamicamente, o sensoreamento dá-se devido aos defeitos no volume, pois a concentração das vacâncias de oxigênio (defeitos) é, então, função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura, como foi visto na seção anterior. Já em torno de 400 K o óxido de estanho opera como sensor por quimissorção, quando pode-se considerar que a concentração de defeitos no volume está estabilizada e desacoplada da fase gasosa. Os gases são adsorvidos quimicamente na superfície do filme, sendo ionizados ou mesmo decompostos e originando a região de carga espacial, como discutido acima. A temperaturas ainda mais baixas ($T < 300\text{ K}$) o processo dominante no mecanismo de sensoreamento é a fisissorção ou adsorção puramente física.

Estudando o crescimento do óxido em atmosfera de oxigênio sobre uma superfície do metal, Hauffe e Ilschner [11] mostraram que a energia requerida para a formação de um defeito na rede em equilíbrio com uma fase vizinha (metal ou gás reagente à diferentes pressões parciais) dependia da existência de um excesso ou deficiência do componente metálico (Me) ou não-metálico (X) do cristal iônico Me_xX_y na fase vizinha, como está

mostrado na Figura 7.

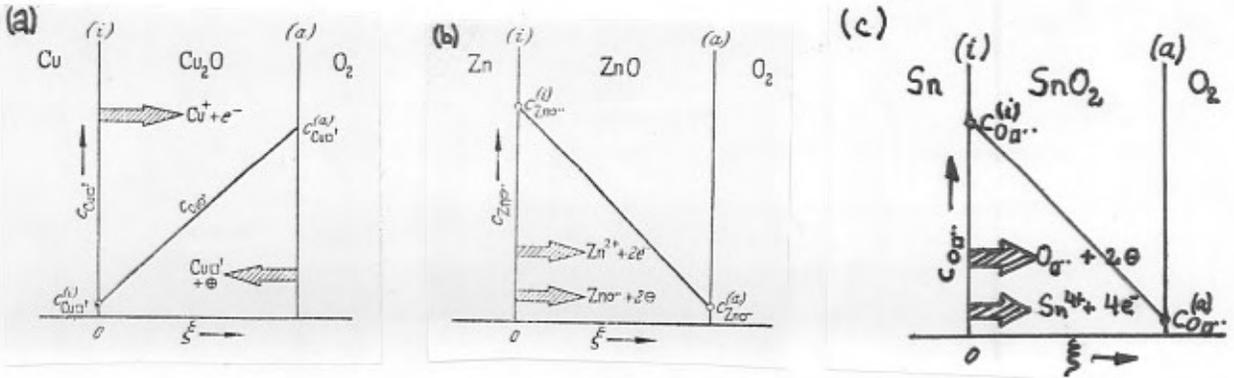


Figura 7.a - Representação esquemática da concentração de vacâncias do íon cuproso, Cu_{Cu}^+ , através da camada de Cu_2O durante a oxidação. [8]

Figura 7.b - Representação esquemática da concentração de íons Zn^{2+} em posições intersticiais da rede, Zn_{O}^{2+} , através da camada de ZnO durante a oxidação. [8]

Figura 7.c - Representação esquemática da concentração de vacâncias de oxigênio, $O_{Sn}^{\cdot\cdot}$, através da camada de SnO_2 durante a oxidação.

Observa-se que tanto para o ZnO quanto para o SnO_2 , semicondutores tipo-n, as correntes de defeitos na rede (íons intersticiais e vacâncias de oxigênio, respectivamente) e as correntes de íons metálicos, têm o mesmo sentido, enquanto que para o Cu_2O , que é um semiconductor tipo-p, as correntes de vacâncias dos cátions e dos íons metálicos têm sentidos opostos.

1.4 FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO

1.4.1 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

Devido à tendência da moderna tecnologia de buscar a miniaturização dos dispositivos associada a uma redução de custos tanto de fabricação (utilização de menos material) quanto de operação (menor consumo de energia) tem surgido como alternativa ideal no preenchimento desses requisitos a utilização de materiais na forma de filmes finos.

A necessidade de produzir revestimentos que tivessem boa condutividade elétrica e alta transparência na região do visível levou ao desenvolvimento de várias técnicas de deposição de filmes finos , dentre eles o óxido de estanho. As que vêm sendo mais utilizadas para depositar óxido de estanho são : deposição a partir de vapor químico (CVD) , “spray”-pirólise, evaporação resistiva em vácuo, “ sputtering ” dc e rf e “ ion plating ”, entre outras . Dentre os diferentes processos, a preferência por um deles depende dos objetivos a que se propõe o recobrimento, já que as técnicas que produzem os filmes de melhor qualidade, como o “ sputtering ”, são as que exigem equipamentos mais caros, enquanto que as de menor custo, como as de “ spray ”, produzem filmes com características indesejáveis e/ou com menor reprodutibilidade.

O método de deposição escolhido para produzir os filmes finos deste trabalho foi o “ magnetron sputtering ” reativo. O “sputtering” reativo inicia-se com a introdução do gás base do plasma (*Ar*) e do gás reativo (*O₂*) na câmara de deposição (Figura 8.a) e com a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos, possibilitando a criação de um plasma no espaçamento intereletrodos. Como o pólo negativo (cátodo) é ligado ao alvo (*Sn* metálico), os cátions *Ar⁺* (mais pesados e por isso mais eficientes no arrancamento do

material) vão desbastando o alvo, causando o “sputtering”. Os átomos de Sn arrancados, que são na sua grande maioria ($\sim 90\%$) neutros, reagem com o oxigênio formando óxido de estanho nas superfícies circundantes, inclusive nos substratos, depositando filmes de SnO_x ($x < 2$). Já o termo “magnetron” deve-se à presença de um ímã permanente na parte posterior do alvo (ambos circulares no nosso caso). O campo magnético desse ímã, cujas linhas de fluxo atravessam o alvo, forçam os elétrons do plasma a seguirem uma trajetória cicloidal (Figura 8.b), produzindo um plasma de maior densidade bem próximo ao alvo.

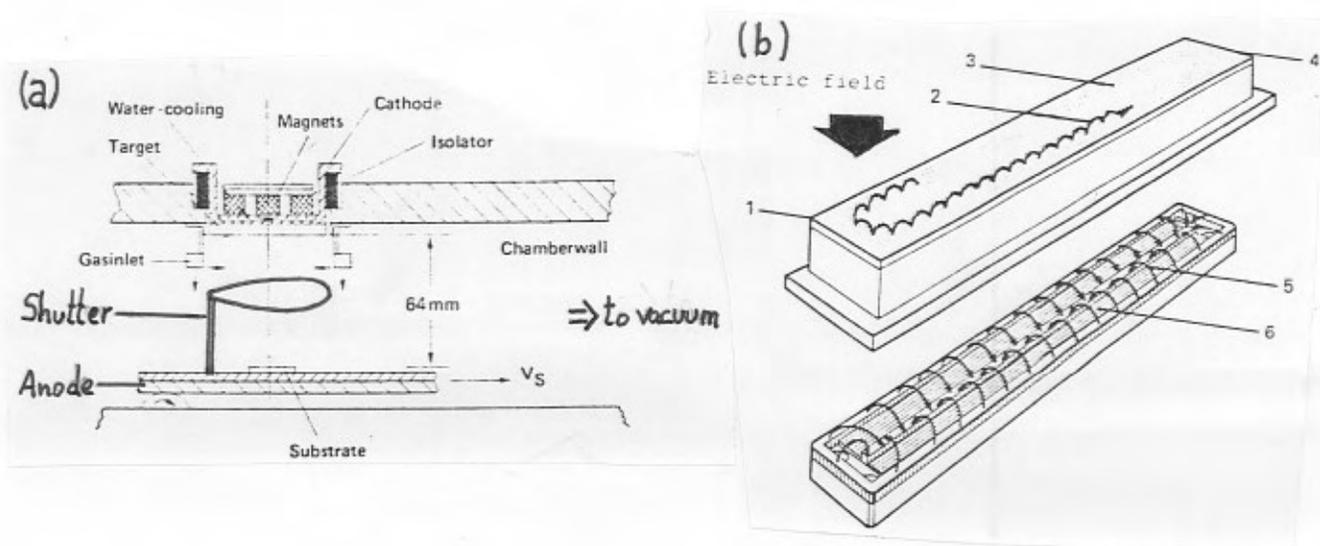


Figura 8.a - Esquema de uma câmara de deposição por “magnetron sputtering” reativo. [12]

Figura 8.b - Ilustração do processo que ocorre no “magnetron cathode sputtering”: 1-alvo , 2- caminho cicloidal dos elétrons , 3- zona de erosão , 4-cátodo , 5-linhas de fluxo

magnético , 6-grupo de ímãs permanentes. [12]

O “ sputtering ” permite um controle adequado dos parâmetros de deposição (pressões parciais dos gases, dimensões dos eletrodos, espaçamento e tensão entre o cátodo e o ânodo, corrente da descarga, temperaturas do alvo e do substrato e outros), os quais influem diretamente nas propriedades dos filmes, e proporcionam a deposição de filmes homogêneos, reprodutíveis, livres de contaminantes indesejáveis (já que as pressões utilizadas são baixas), com boa aderência (pois a energia com que átomos chegam ao substrato é relativamente elevada), e com a espessura desejada, permitindo que seja feito um estudo sistemático. Além dessas vantagens, o próprio confinamento do plasma por um campo magnético em uma região próxima à superfície do alvo faz com que o aquecimento do substrato devido ao bombardeamento por elétrons secundários seja minimizado, pois os elétrons ao espiralarem em torno das linhas de campo magnético não mais incidem tão freqüentemente no ânodo. Como o comprimento de trajetória dos elétrons aumenta devido a presença de um campo magnético, aumenta também a sua taxa de colisão com os átomos dos gases e, assim sua eficiência na ionização. Devido a esse fato, o plasma pode ser sustentado a pressões mais baixas, o que leva ao desejável aumento do livre caminho médio dos íons do plasma (da ordem de 1 metro para $P \sim 10^{-4} Torr$) que incidem, então, com maior energia sobre o alvo de *Sn*, aumentando a taxa de “sputtering” no alvo e, por conseqüência, a taxa de deposição no substrato.

Já é sabido que quando óxidos são depositados em vácuo (evaporação resistiva, canhão de elétrons ou outros métodos) o filme formado é sempre hipostequiométrico, isto é, a sua quantidade de oxigênio é sempre menor do que no óxido do material em

volume. O “ sputtering ” em presença de oxigênio (reativo) permite que se possa dosar com maior precisão essa quantidade de oxigênio e avaliar melhor a sua influência sobre as propriedades do filme depositado. Essa variação na estequiometria ou razão O/Sn do óxido, juntamente com outros fatores como a concentração de vacâncias, intersticiais, espessura do filme, etc... induzem alterações nas propriedades elétricas e óticas dos filmes. A ênfase desse trabalho será estudar e tentar compreender as influências desses diferentes fatores sobre as propriedades elétricas de filmes finos de óxido de estanho.

1.4.2 MODELOS PARA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS FILMES

A teoria de bandas original foi desenvolvida para um cristal infinito fictício. Mas, em materiais cristalinos, a superfície, que de fato representa uma grande perturbação do potencial cristalino, modifica a densidade dos estados de energia nas vizinhanças da superfície e, assim, causa alterações na estrutura das bandas de energia que podem ser observadas experimentalmente. Dentre essas alterações estão os estados de superfície dos semicondutores, os quais são níveis de energia permitidos discretos que só existem na superfície (são proibidos no volume). Quando se passa de um cristal com uma superfície para um filme fino, *i.e.*, para um sistema com duas superfícies, as mudanças na estrutura de bandas são ainda mais pronunciadas e aparecem os chamados efeitos quânticos devidos ao tamanho. Esses efeitos tornam-se importantes quando a espessura do filme fica comparável não só ao livre caminho médio dos elétrons mas também ao seu comprimento de onda efetivo, já que então seu momentum se torna quantizado e, conseqüentemente, seu espectro de energias fica *quasi*-discreto. Além disso, começam a tornar-se importantes as interações mútuas entre as duas superfícies, o que também influencia as posições dos

níveis de energia.

A estrutura de um filme fino é usualmente bastante diferente da ideal, suposta na teoria. Muitos filmes são policristalinos. A estrutura de bandas básica permanece idêntica à desenvolvida para monocristais infinitos, mas os contornos de grão tornam-se muito importantes. Tanto, que em alguns casos são eles que determinam as propriedades das amostras ao invés dos parâmetros do volume. Para filmes amorfos, está ausente a ordem de longo alcance. Assim, já se pode prever que as propriedades físicas de uma substância quando monocristal, policristal ou amorfa podem diferir substancialmente, dependendo do estado cristalino.

Estudos sobre as propriedades elétricas do óxido de estanho têm sido feitos desde 1910. A compreensão das estruturas cristalina e eletrônica do monocristal de óxido de estanho veio auxiliar o entendimento dos processos de transporte de carga, principalmente no volume do cristal. Observou-se que a condutividade não era uniforme nos cristais : fatos experimentais indicavam a existência de defeitos , vacâncias de oxigênio, na superfície de monocristais de ZnO (que são muito semelhantes aos de SnO_2), cuja concentração podia ser ordens de grandeza maior que a correspondente concentração de defeitos no volume. Esses defeitos superficiais levavam a uma diminuição na resistência de folha e na resistência superficial [3]. Já a camada superficial de cristais tratados termicamente em ar tinha uma resistividade muito maior que o interior ($10^5 \Omega.cm$ contra $0,5 \Omega.cm$), provavelmente devido à menor densidade de sítios com deficiência em oxigênio na região superficial, que tinha estequiometria mais perfeita após tratamento térmico em presença de oxigênio [5]. Nota-se que o fator determinante nas alterações de comportamento descritas é a presença da interface óxido-ambiente gasoso. Uma estrutura cuja

característica principal é a de que todos os seus átomos ou íons são afetados de alguma forma pela presença de interfaces é o filme fino. Assim era de se esperar que filmes finos de óxido de estanho exibissem propriedades diferentes das já conhecidas e razoavelmente compreendidas do volume de monocristais. Yamazaki et. al. [13] observaram que a concentração de portadores nos seus filmes depositados por evaporação à vácuo e tratados em oxigênio era quatro ordens de grandeza maior que a concentração em monocristais recém-crescidos.

A condutividade elétrica de filmes de óxido de estanho puros podem variar de várias ordens de grandeza (5×10^{-2} a $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1}.cm^{-1}$) se forem modificados o tipo e os parâmetros de deposição do filme e os tratamentos térmicos durante e após a deposição, pois assim são modificadas a estrutura e a estequiometria do óxido.

Apesar dos vários esforços já feitos na tentativa de elucidar esses mecanismos de condução, dos quais vamos abordar alguns com maior detalhe, não se chegou ainda a nenhuma evidência conclusiva sobre qual (ou quais) são os mecanismos que realmente intervêm no processo de condução elétrica.

O modelo teórico adotado por Clifford e Tuma [14] para explicar a condutância em filmes espessos de SnO_2 utilizados no sensoreamento de gases foi o modelo de camada-barreira ("barrier-layer"). Ele possibilita estabelecer uma correlação entre o estado químico da superfície, isto é, a quantidade de gás adsorvido e as propriedades elétricas do volume da espécie semicondutora. É sabido que um adsorbato pode ser adsorvido na forma iônica (ionossorvido) se a sua função trabalho for maior que a do óxido metálico semicondutor com o qual está em contato (Figuras 9.a,9.b e 11.a). Assim, elétrons podem ser transferidos do volume do semicondutor até a superfície, ionizando o adsorbato

e criando uma camada com carga negativa na superfície do semiconductor. Posterior ionossorção é limitada pela diminuição de elétrons disponíveis próximo à superfície, justificando uma dinâmica que leva a tempos de estabilização grandes, freqüentemente observados na adsorção de gás. A condutividade σ , pode ser determinada a partir da barreira de potencial da superfície eV_s na temperatura T por

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[\frac{-eV_s}{kT} \right] \quad (1.14)$$

onde σ_0 representa a condutividade intragranular do volume e é dada por

$$\sigma_0 = g e \mu n_b \quad (1.15)$$

com g sendo um fator geométrico (aproximadamente 0,01 para o filme do sensor observado), e a carga eletrônica, μ a mobilidade eletrônica na região de carga espacial próxima à superfície e n_b a concentração de elétrons na banda de condução do volume.

O potencial de superfície V_s , por outro lado, é dado pela relação de Schottky :

$$V_s = \frac{eN_t^2}{2K_s \epsilon_0 N_d} \quad (1.16)$$

com N_t sendo a densidade superficial de oxigênios ionossorvidos, $K_s \epsilon_0$ a permissividade do semiconductor e N_d a densidade volumétrica dos doadores de elétrons.

Dáí, vemos estarem relacionados a condutividade macroscópica tanto com o recobrimento da superfície pela espécie ionossorvida quanto com a difusão de espécies gasosas para o volume e/ou com a difusão de defeitos e impurezas no volume. Tanto o fator pré-exponencial σ_0 , quanto o potencial de superfície V_s são funções da temperatura e do tempo, mantida a pressão parcial de oxigênio constante. Clifford e Tuma determinaram o comportamento estacionário e o dependente do tempo de σ_0 e V_s para várias pressões

parciais de oxigênio e temperaturas do sensor. O ajuste das curvas obtidas experimentalmente foi feito de acordo com as predições cinéticas da equação 1.14 . Os principais resultados a que chegaram os autores são :

— As medidas dinâmicas permitiram separar três contribuições para a resposta cinética do sensor : processos térmicos, ionossortivos e de difusão.

— A condutividade do volume resulta de defeitos não-estequiométricos nativos que consistem em vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, que agem como um doador de elétrons.

— A difusão de defeitos nativos em resposta às modificações nas condições de temperatura e pressão parcial de oxigênio do sensor resulta na deriva durante tempos grandes (“ long-term drift ”) da condutividade do sensor

— Dos processos potencialmente limitantes da velocidade de reação na ionossorção de oxigênio (condensação, dessorção, difusão, reação química e transferência de elétrons) foi mostrado que um modelo no qual o passo limitante é a transferência de elétrons controlada por uma barreira de potencial intergranular é consistente com a cinética do comportamento observado.

No modelo proposto por Windischmann e Mark [15] a modulação da condutância seria feita diretamente pela interação do óxido de estanho com um gás ativo, o qual seria adsorvido e trocava cargas (elétrons) com o óxido, alterando a concentração de elétrons na banda de condução do semicondutor. A premissa fundamental do modelo é a existência de íons negativos (ânions) de um gás sensibilizador (oxigênio no caso) quimissorvidos no óxido. Foi notado que a presença desse gás era vital para que houvesse o sensoreamento de, por exemplo, CO : uma câmara evacuada até 5×10^{-7} Torr e preenchida com

CO exibiu uma modificação negligível na condutividade quando da admissão do CO no sistema de vácuo. Para que se compreenda o processo é bom analisar o diagrama de bandas de energia simplificado de um semiconductor tipo-n sem adsorbatos na Figura 9.a onde E_S é um estado de superfície livre tipo aceitador, que no caso está abaixo do nível de Fermi, E_F . Se uma molécula eletronegativa como O_2 , NO ou NO_2 se aproximar da superfície do semiconductor, a molécula tenderá a retirar um elétron da banda de condução de semiconductor e quimissorver-se na superfície. Com adsorções adicionais, a superfície tornar-se-á mais negativamente carregada, enquanto uma camada de carga espacial positiva formar-se-á atrás dela. Nesse processo a banda de energia na superfície entortar-se-á para cima e a função trabalho aumentará como na Figura 9.b . O resultado líquido da quimissorção do gás tipo aceitador sobre o semiconductor será um decréscimo na concentração eletrônica na banda de condução próximo a superfície, levando a uma diminuição da condutividade paralela à superfície. Se, além disso, o material for exposto a um ambiente com gases redutores, a concentração de portadores na região de carga espacial aumentará , pois a interação desses gases com o óxido torna-o mais defeituoso , *i.e.* , faz aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio e , por conseqüência , sua condutividade .

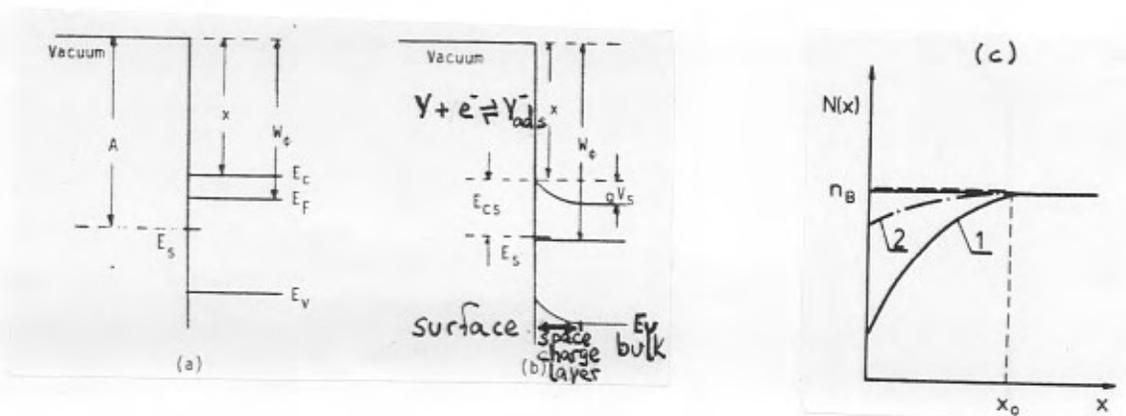


Figura 9 - Efeito da quimissorção de moléculas eletronegativas na superfície de um semiconductor tipo-n com estados superficiais tipo aceptores, E_S (a) antes da quimissorção e (b) após a quimissorção. A- eletronegatividade da molécula, W_Φ - função trabalho, V_S - barreira de Schottky máxima, E_C - banda de condução, E_V - banda de valência, χ - eletroafinidade do semiconductor, E_F - nível de Fermi. [16]; (c) Distribuição espacial da densidade eletrônica na banda de condução do SnO_2 : curva 1, com uma camada de oxigênio adsorvida, curva 2, após tratamento térmico em uma atmosfera redutora; n_B é a concentração de elétrons no volume. [17]

Para um semiconductor fino, se a extensão da camada de depleção causada pela quimissorção for comparável à espessura do filme, a condutância do filme será fortemente modulada pela quimissorção, fato que também foi observado para a quimissorção de oxigênio do ar e de NO_x sobre óxido de estanho por Chang [16]. A seqüência de etapas do processo proposta por Windischmann e Mark [15] é a seguinte:

- Fisissorção do gás sensibilizador (oxigênio, no caso)
- Quimissorção desse gás pela captura de elétrons
- Fisissorção do gás reagente (CO , no caso)
- Reação entre o reagente e o sensibilizador (formando CO_2^-)
- Retorno do elétron do ânion-produto para a banda de condução (passo responsável pela modulação da condutância)
- Dessorção térmica do produto neutro (CO_2), deixando livres os sítios de reação

para reiniciar o processo (Figura 10).

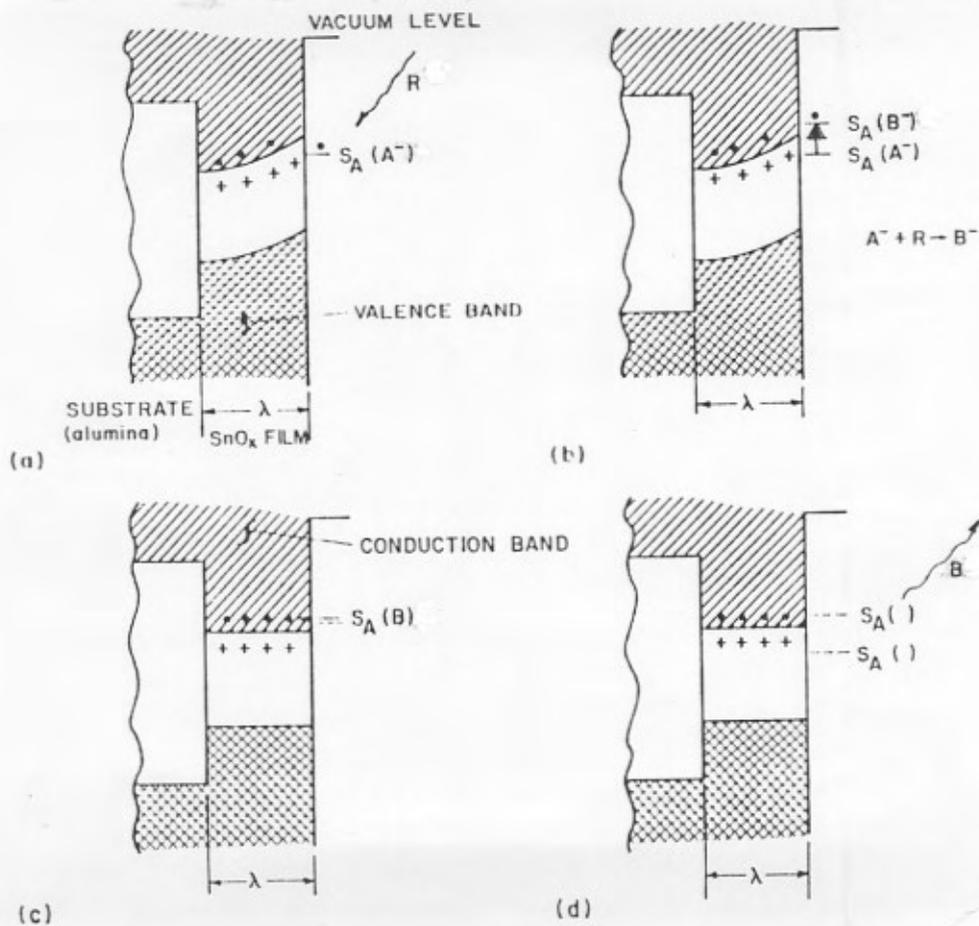


Figura 10 - Diagramas esquemáticos das bandas de energia da combinação sensor-substrato durante a seqüência de reações de detecção . R- gás reatante , A- gás sensibilizador e B- gás produto . A corrente flui perpendicularmente ao plano da página. (a) sem gás reatante adsorvido , (b) com gás reatante e sensibilizador reagindo para formar o gás produto quimissorvido, B^- , (c) emissão do elétron do gás produto para a banda de condução do sensor , (d) dessorção térmica do gás produto fisissorvido e sítio

sensibilizador vazio. [15]

Essa reversibilidade evidenciada no processo também foi estudada por Szklarski *et al.* [18].

A energia envolvida na primeira e na terceira etapas, ambas exotérmicas, deverá ser maior do que kT_o , onde T_o é a temperatura de operação do sensor, para que os gases sensibilizador e reagente possam se acumular na superfície. Entretanto, a energia na última etapa (endotérmica) deverá ser menor do que kT_o para que o gás produto possa ser desorvido e não envenene os sítios de reação. Essas duas condições ajudaram a prever o intervalo de temperaturas no qual funciona o sensor : de 200 a 500° C, verificado experimentalmente.

Capelhart e Chang [19] ao estudarem as propriedades sensoras de filmes de óxido de estanho para vários gases notaram que a determinação do caráter da adsorção gasosa na interface gás-filme era de central importância na compreensão de como ocorreria a condutividade elétrica no óxido. No caso de a molécula ser adsorvida como tal, ocorreriam modificações induzidas pelo entortamento das bandas de valência e de condução na interface gás-filme, gerando o aparecimento de um campo elétrico, E , e alterando a condutividade nas proximidades dessa superfície (λ_S na Figura 11.a) . Entretanto, se a molécula se dissociasse ao ser adsorvida, a concentração de defeitos no volume seria modificada pela difusão de espécies atômicas a partir da superfície alterando a condutividade, que, nesse caso, se daria por saltos dos elétrons entre os defeitos, em uma extensão, λ_D ,

muito maior (Figura 11.b).

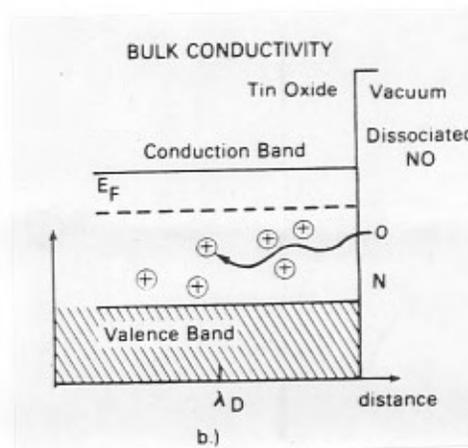
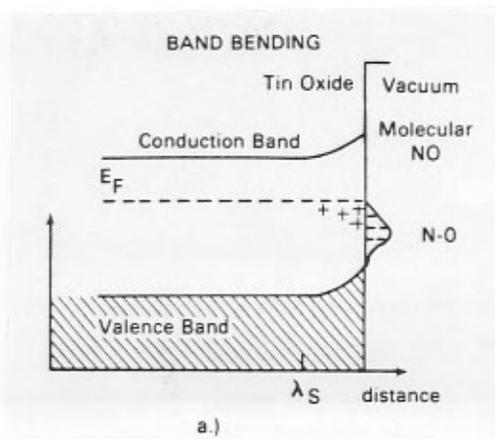


Figura 11 - Dois modelos fundamentais para as alterações observadas na condutividade : (a) entortamento da banda na superfície devido à adsorção de *NO* (b) condutividade por saltos mediada por alterações na concentração de defeitos do volume. O entortamento da banda altera a condutividade numa distância de poucos comprimentos de blindagem , λ_S da superfície, enquanto que a alteração na condutividade por saltos

ocorre envolvendo vários comprimentos de difusão, λ_D . [19]

Esses comportamentos foram observados em sensores com diferentes estequiometrias. Nos filmes de óxido de estanho hipoestequiométricos ou reduzidos (SnO_x , $x \sim 1,3$) a adsorção do gás NO foi dissociativa, conforme análise das medidas de XPS, que identificou o pico de nitrogênio como sendo o de um nitreto, enquanto que num filme mais oxidado (SnO_x , $x \sim 1,7$) a adsorção foi molecular. Medindo a resistência elétrica desses filmes foi observada a existência de uma forte dependência com a estequiometria do óxido. Quando a estequiometria era próxima a SnO_2 a resistência era elevada. Contrariamente, quando a concentração de defeitos (vacâncias de oxigênio) era grande, a resistência era pequena (Figura 12). Daí eles concluíram que as variações na resistência eram causadas pela oxidação/redução da amostra com o concomitante decréscimo/aumento na concentração de vacâncias de oxigênio no volume e não por entortamento de bandas na superfície. Essas modificações no número de átomos de oxigênio modulariam a condutância por saltos dos elétrons entre as vacâncias ao alterarem o número de elétrons de condução disponíveis.

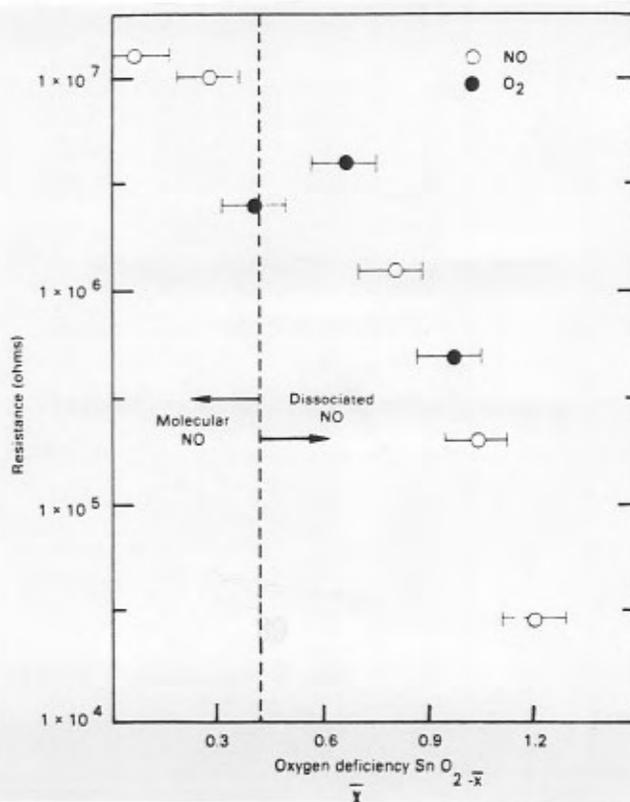


Figura 12 - Diagrama mostrando a resistência da amostra em função do desvio da estequiometria, \bar{x} , após exposição à NO e O_2 , determinada por XPS . [19]

A abordagem apresentada por Yamazaki *et al.* [13] fundamenta-se no fato de os filmes finos de óxido de estanho consistirem num agregado de cristalitos e de os contornos de grão atuarem no processo de espalhamento como barreira de potencial para os elétrons. As oxidações e reduções dar-se-iam preferencialmente ao longo dos contornos de grão. Durante o processo de redução, por exemplo, os átomos de oxigênio nos contornos de grão (provavelmente ionizados) seriam mais facilmente liberados que os átomos de oxigênio da rede cristalina, sendo responsáveis pelo aumento do número de portadores (elétrons) e, conseqüentemente da condutividade.

Shanti *et al.* [20] também atribuem as modificações na mobilidade dos portadores e, portanto, na resistência elétrica do material, à incorporação de átomos de oxigênio nos contornos de grão do filme. A quimissorção de oxigênio durante tratamentos térmicos em ambientes oxidantes e sua difusão para os contornos de grão levariam a um aumento na altura da barreira de potencial, diminuindo a mobilidade dos elétrons, enquanto que um tratamento térmico em vácuo, ambiente inerte ou ambiente redutor, a temperaturas em torno de $400^\circ C$ induziria a dessorção de oxigênio dos contornos de grão, diminuindo a altura da barreira e aumentando a mobilidade dos elétrons. Também foi notado pelos autores que a concentração relativa de átomos de oxigênio tanto nos contornos de grão quanto na atmosfera circundante ao material eram relevantes na determinação de qual o processo, quimissorção ou dessorção seria dominante no material para uma dada temperatura.

Boyle e Jones [21] estudaram a condutividade de filmes de SnO_x expostos a ambientes com CO e vapor d'água. Eles observaram que a condutividade do sensor aumentava com a diminuição da pressão e que, a baixas pressões, a condutividade aumentava com o aumento da temperatura, ou seja, sempre que houvesse dessorção de oxigênio. Então, concluíram que o oxigênio adsorvido na superfície do sensor diminuía sua condutividade. Isso ocorreria devido à captura de elétrons dos doadores pelo oxigênio durante sua quimissorção, levando a uma diminuição na concentração dos portadores no sensor, e por isso, à criação de uma região com carga espacial positiva, que por sua vez induziria a um entortamento nas bandas de energia para igualar as energias dos níveis de Fermi (Figura 13.a). Por outro lado, as moléculas de água (polar) ao serem adsorvidas orientar-se-iam de modo a deixar os prótons (parte positiva do dipolo) em contato com a superfície do semiconductor, gerando uma camada com carga espacial negativa e entortando para baixo as bandas de energia (Figura 13.b).

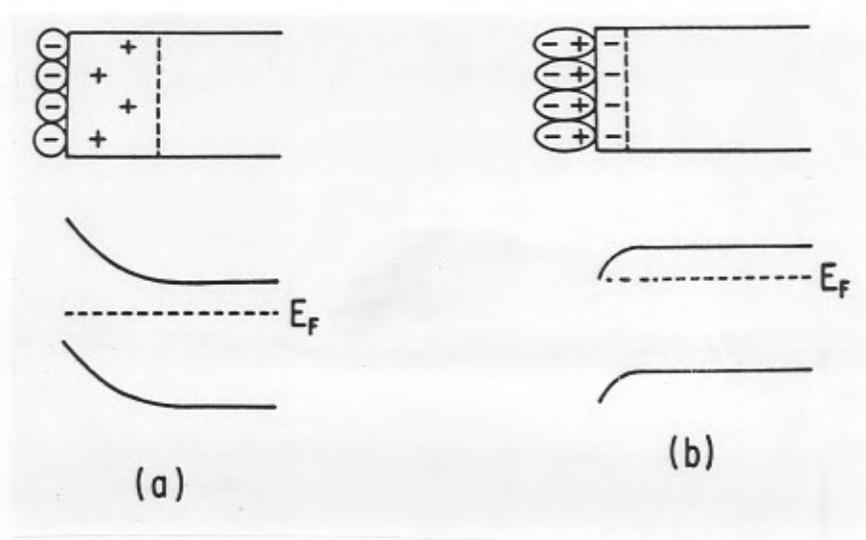


Figura 13 - Diagramas simplificados das bandas de energia para a superfície de um semiconductor tipo-n no qual (a) a concentração superficial de elétrons foi depletada por transferência ao átomo adsorvido e (b) os elétrons são atraídos para a superfície pelos dipolos, alinhados preferencialmente. [21] 41

Essa hipótese fundamenta-se no fato do vapor de água aumentar a condutividade e de ser dessorvido térmicamente com facilidade, o que caracteriza a fisissorção, modo de adsorção preferido pelas moléculas polares. A presença de monóxido de carbono também causaria um aumento na condutividade pois, segundo os autores, apesar de não ser adsorvido reagiria com o oxigênio, dessorvendo-o da superfície e formando CO_2 . O vapor d'água parece desempenhar um papel importante na catálise dessa reação, especialmente o seu grupamento hidroxila, já que foi notado um grande aumento na condutividade quando da presença de vapor d'água junto aos reatantes. Os autores chegaram a propor um novo mecanismo para a reação (Figura 14)que, entretanto, ainda não foi comprovado.

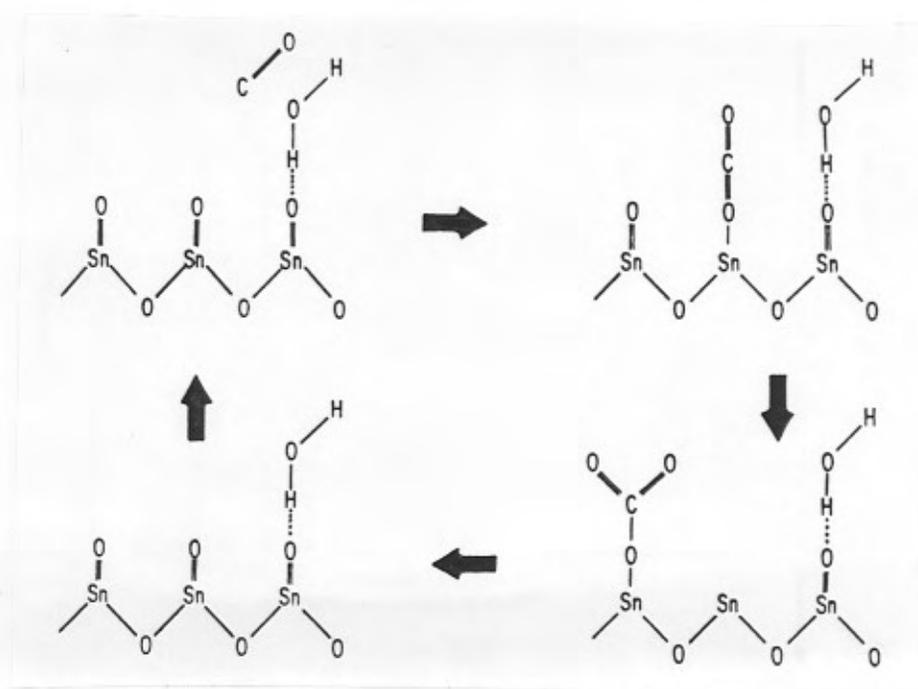
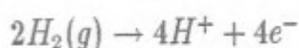


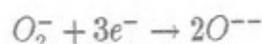
Figura 14 - Um possível mecanismo mostrando como a água adsorvida na superfície do SnO_2 catalisa a oxidação do CO a CO_2 . [21]

O estudo feito por Advani e Jordan [22] evidenciou que os mecanismos fundamentais de transferência de carga em filmes finos de óxido de estanho expostos a gás hidrogênio deviam-se à interação dos átomos de hidrogênio com íons de oxigênio quimissorvidos sobre a superfície do semiconductor.

As reações propostas para o processo foram :



(dissociação)(1.17)



(reação na superfície)(1.18)

que somados dão



A situação acima poderia ser modificada se existissem poucos átomos de oxigênio na superfície, quando, então, as moléculas de hidrogênio apenas se dissociariam, não interagindo com os íons oxigênio adsorvidos, ou quando a temperatura fosse modificada, já que a espécie O_2^- é estável somente até $150^\circ C$, segundo Nanis e Advani [23] enquanto que o O^- é estável acima de $150^\circ C$ e O^{--} em torno de $450^\circ C$.

Yamazoe *et al.* [24], entre outros, fizeram um trabalho similar sobre as espécies dessorvidas da superfície do SnO_2 em função da temperatura e do ambiente gasoso. Os cromatogramas obtidos com amostras expostas a oxigênio permitiram a identificação de quatro espécies: O_2 , O_2^- , O^- ou O^{--} e oxigênio da rede em temperaturas de dessorção de, respectivamente, 80, 150, 560 e 600° C, as quais, com exceção do O_2 , depletam o sensor em elétrons, diminuindo sua condutividade. A água foi adsorvida na forma molecular até os 100° C e na forma dissociada (hidroxilas na superfície) em torno de 400° C. A espécie dissociada produziu um grande aumento na condutividade elétrica do SnO_2 por enriquecê-lo em elétrons, enquanto que a forma molecular (neutra) influenciou pouco. As interações da superfície do SnO_2 com H_2 são complexas porque o óxido é reduzido pelo hidrogênio mesmo a temperaturas moderadas: grande parte do H_2 foi adsorvido de forma irreversível, sendo adsorvido na forma de água (a 100° C e 400° C), isto é, reduzindo o óxido a uma estequiometria mais rica em Sn, enquanto que a outra parte do gás foi dessorvida reversivelmente a 100° C e 220° C.

1.5 EFEITOS DA DOPAGEM NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO ÓXIDO DE ESTANHO IV

A dopagem de semicondutores com elementos de valência diferentes da valência do elemento da matriz tem sido uma técnica largamente utilizada quando se objetiva alterar as propriedades elétricas do material base. No caso do óxido de estanho em particular, a introdução de impurezas pode levar a modificações na resistência elétrica do material de até três ordens de grandeza. Os resultados da dopagem dependem, em primeira análise, da natureza e da concentração da impureza introduzida, do método empregado na dopagem e dos tratamentos térmicos efetuados sobre o material.

Cox *et al.* [25,26] prepararam óxido de estanho policristalino dopado com 3 % de antimônio por coprecipitação e procederam a caracterização por XPS, UPS e HREELS. Os resultados de XPS demonstraram haver um grande enriquecimento em *Sb* na superfície externa, enquanto que a HREELS e a UPS evidenciaram que a concentração de elétrons de condução muito próxima à superfície era similar ao seu valor do volume, o que indicaria que a superfície do material dopado seria uma terminação da fase-rutilo do volume com ocupação dos sítios dos cátions superficiais pelo *Sb* ao invés de *Sn*, e que a razão entre o número de átomos *Sn/Sb* já retornaria ao seu valor do volume na camada atômica subjacente. Além disso, os dados de UPS indicariam que os elétrons de condução introduzidos pela dopagem de *Sb* ocupariam uma banda cujo perfil de densidade de estados aproximar-se-ia daquele previsto pela Teoria de Elétrons Livres. A situação dos perfis de densidade de estados antes e após a dopagem do SnO_2 com *Sb* estão esquematizados na Figura 15, onde a região hachurada corresponde aos estados ocupados. Nota-se que na Figura 15.b elétrons foram introduzidos na banda de condução como consequência da dopagem.

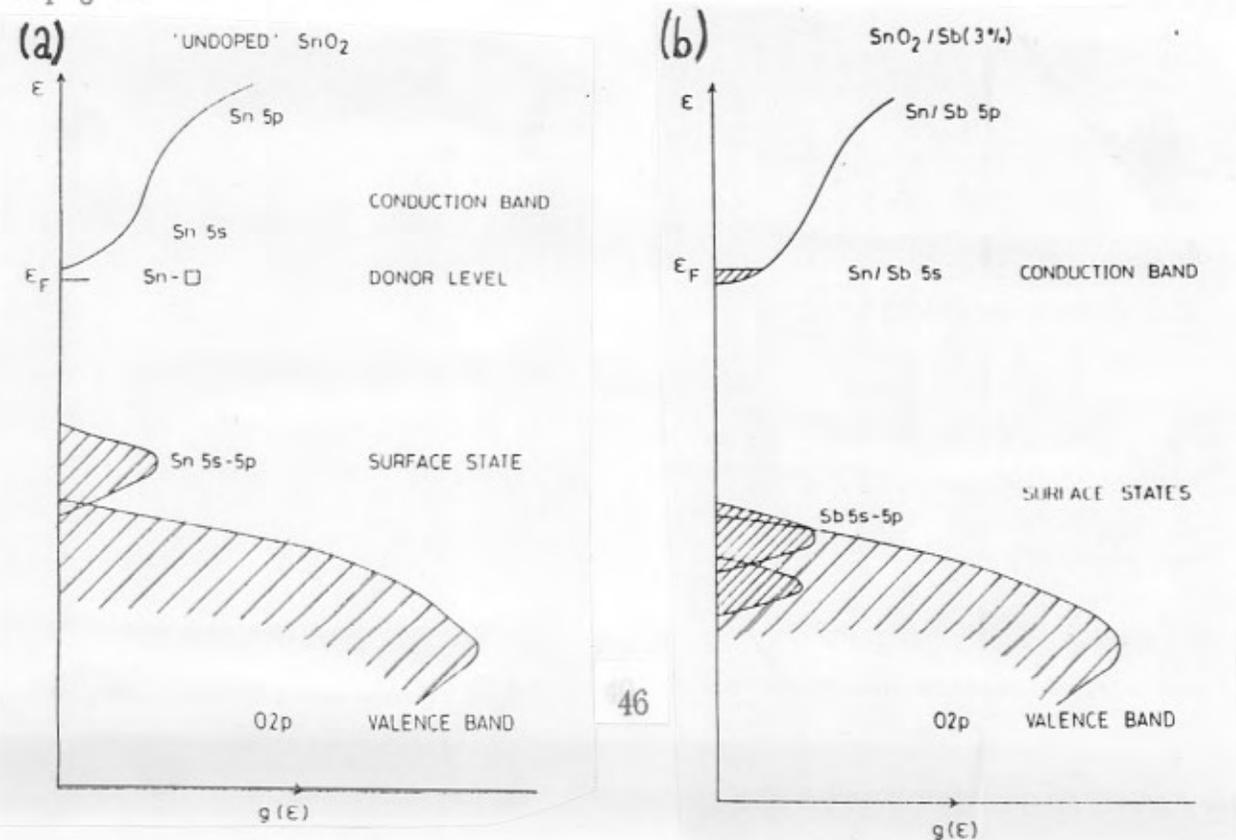


Figura 15 - Esquema do perfil das densidades de estados do (a) SnO_2 puro , (b) SnO_2 dopado com 3% de Sb . (///) indicam estados ocupados. A banda de valência 2p do O e a de condução 5s-5p do Sn são intrínsecas ao SnO_2 sem defeitos. Os seus níveis doadores advêm dos elétrons apanhados pelos íons de Sn adjacentes às vacâncias de oxigênio do volume. Os estados híbridos 5s-5p estão associados com os átomos de Sn da superfície tetracoordenados . No $SnO_2/Sb(3\%)$ os elétrons são introduzidos na banda de condução pela dopagem . Os estados híbridos 5s-5p do Sb estão associados com os íons Sb da superfície com coordenação 5 (superior) e 4 (inferior). Em ambos os casos, a eletroneutralidade da superfície (110) fica preservada se todos os estados forem ocupados.

[25]

Astaf'eva e Skorniyakov [27] fizeram um estudo sistemático na tentativa de correlacionar as características atômicas (valência, eletroafinidade, raio atômico e configuração eletrônica na camada mais externa) das quarenta impurezas introduzidas nos filmes de óxido de estanho já durante a "spray"-pirólise com as características do Sn e do O . O objetivo da análise era explicar as modificações na resistência de folha observadas após a dopagem . A única forte correlação por eles encontrada foi que os cátions introduzidos e que causavam as maiores alterações na atividade elétrica tinham sua configuração na camada eletrônica mais externa similar a dos íons substituídos, enquanto que as impurezas com menor atividade tinham sua configuração eletrônica diferindo da dos íons substituídos por um elétron. Se nenhuma dessas condições era satisfeita, as impurezas exibiam uma atividade elétrica muito baixa ou mesmo nula .

Upadhyay *et al.* [28] depositaram filmes de óxido de estanho dopados com fósforo por CVD. Pela sua distribuição eletrônica, o *P* pertence ao grupo V da Tabela Periódica (5 elétrons na camada de valência) e é de se esperar que ele aja como doador, ao excitar seu elétron extra para a banda de condução do cristal, quando substituir o Sn^{4+} .

Na Figura 16 está explicitada a dependência da resistividade elétrica ρ , concentração de portadores n e sua mobilidade μ com a concentração do dopante *P* na solução-mãe dos filmes, mantida constante a temperatura de deposição. O mínimo na curva ocorre na concentração de 3,7 % peso de *P*. A adição de *P* ao SnO_2 a princípio liberaria um grande número de portadores que reduziriam a resistência elétrica do filme. Todavia com a adição de mais dopante cresceria o desvio da estequiometria inicial do composto, produzindo um desordenamento da rede que aumentaria a eficiência do espalhamento dos elétrons pelos fônons e por impurezas ionizadas, aumentando a resistividade.

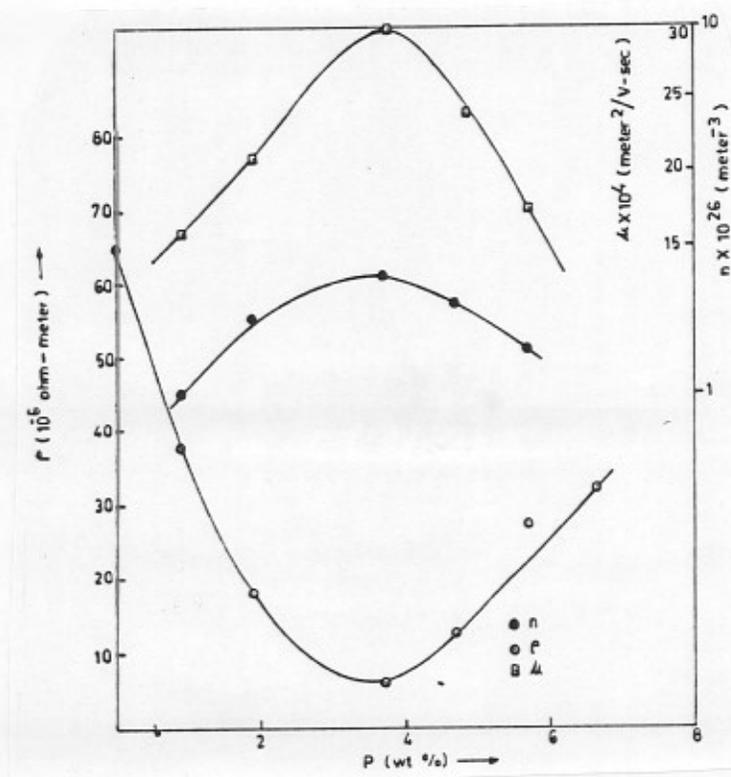
O incremento inicial na mobilidade com a adição de fósforo é atribuída a um decréscimo no potencial dos contornos de grão devido ao aumento no tamanho dos grãos, o que pode ser compreendido pela equação

$$\mu = AT^{-1/2} \exp(-eV_b/kT) \quad (1.20)$$

e então decresce para maiores concentrações de fósforo. Esse fato foi explicado pela formação de “clusters” de átomos segregados a altas concentrações, o que causaria o aumento no potencial dos contornos de grão e um correspondente decréscimo na mobilidade. O fato do valor máximo para a mobilidade encontrado ($\mu = 30 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ser muito menor que o previsto teoricamente ($\mu = 150 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) indica que o mecanismo de espalhamento dominante nesses filmes seria o espalhamento dos portadores no potencial dos contornos de grão.

Shanti *et al.* [20] prepararam filmes de óxido de estanho dopados com *Sb* e não-dopados, depositando-os por “spray”-pirólise. Após, os filmes foram submetidos a vários tratamentos térmicos em diferentes ambientes gasosos. Analisando o efeito da dopagem eles observaram que os filmes dopados com *Sb* exibiam um comportamento similar ao dos não-dopados, o que os permitiu concluir que, também nos filmes dopados, os oxigênios na superfície dos contornos de grão seriam os responsáveis pela modulação da resistividade (como já foi abordado na seção anterior). A principal diferença entre os filmes, comprovada pelos dados experimentais, foi que os filmes dopados teriam uma maior afinidade por oxigênio.

Figura 16 - Curvas da variação da resistividade ρ , concentração de portadores n e mobilidade μ com a concentração de P na solução-mãe. [28]



Yamazaki *et al.* [13] doparam seus filmes de óxido de estanho já durante a deposição, evaporando SnO_2 e Pd puro sucessivamente e depois submetendo os filmes a tratamentos térmicos. Como no caso acima citado, a dependência da condutividade dos filmes dopados com a temperatura foi similar a dos filmes de óxido de estanho puros, sendo apenas mais drástica. Essa dependência mais acentuada da condutividade com a temperatura seria o fator responsável pela alta sensibilidade dos filmes dopados com paládio aos gases O_2 e H_2 (Figura 17).

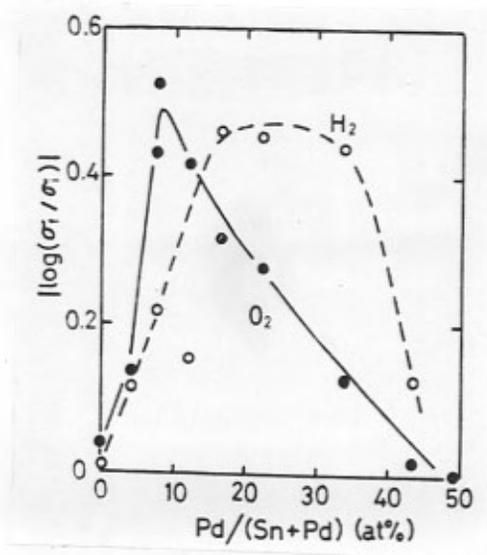


Figura 17 - Gráfico da dependência da sensibilidade a gases de filmes finos de SnO_2 (1000Å) com a concentração de dopante (Pd), medida a 570 K. [13]

Lou e Lin [29] foram dos poucos autores a utilizarem-se da implantação iônica como método de dopagem dos filmes de óxido de estanho. Os filmes depositados por CVD foram implantados com íons de As^+ de 100 KeV à temperatura ambiente com doses variadas e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. O estudo sobre os efeitos da temperatura dos tratamentos térmicos e das doses de implantação indicaram ser possível obter resistências de folha (R_S) ainda mais baixas do que a dos filmes não-dopados, sem prejuízo para sua transparência. O melhor resultado foi com filmes depositados a $600^\circ C$ e dopados com 10^{15} cm^{-2} : $R_S = 300 \Omega/\square$ (Figura 18.a). Entre os fatos observados, os autores notaram que tratamentos isotérmicos a $250^\circ C$ nos filmes implantados com 10^{15} cm^{-2} não envolviam energia suficiente para recuperar os danos introduzidos pela implantação, levando a uma resistência de folha residual alta. Por outro lado, a temperaturas mais elevadas a R_S desses filmes implantados caía como resultado da implantação iônica e dos tratamentos térmicos. Esse fato evidenciaria a incorporação dos íons de As implantados na estrutura cristalina dos filmes de SnO_2 , que contribuiriam com portadores (elétrons) em excesso , diminuindo a R_S . Tanto o tamanho dos grãos quanto o fundo amorfo seriam também responsáveis por variações na R_S : filmes depositados a 500 e $550^\circ C$ têm grãos menores e fundo mais amorfo que os depositados a $600^\circ C$. Assim, um número maior de átomos de As seriam segregados nos contornos de grão tornando-se inativos eletricamente durante o tratamento térmico. Além disso, o pequeno tamanho dos grãos induziria a uma alta densidade de níveis ativos de captura de elétrons localizados nos contornos de grão. Dessa forma, concluíram os autores, a implantação iônica e os tratamentos térmicos só seriam efetivos na diminuição da R_S dos filmes de SnO_2 dopados com 10^{15} cm^{-2} (menor dose testada) depositados a $600^\circ C$ (maior temperatura testada).

O efeito de doses de implantação mais elevadas (5×10^{15} a $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) seria o de aumentar o grau de amorfização do fundo e causar "sputtering" do filme durante o longo tempo de implantação. A danificação da estrutura cristalina seria de tal ordem que mesmo tratamentos térmicos subsequentes não conseguiriam que a estrutura cristalina se reorganizasse, não permitindo a desejada redução da R_s e prejudicando a sua transparência.

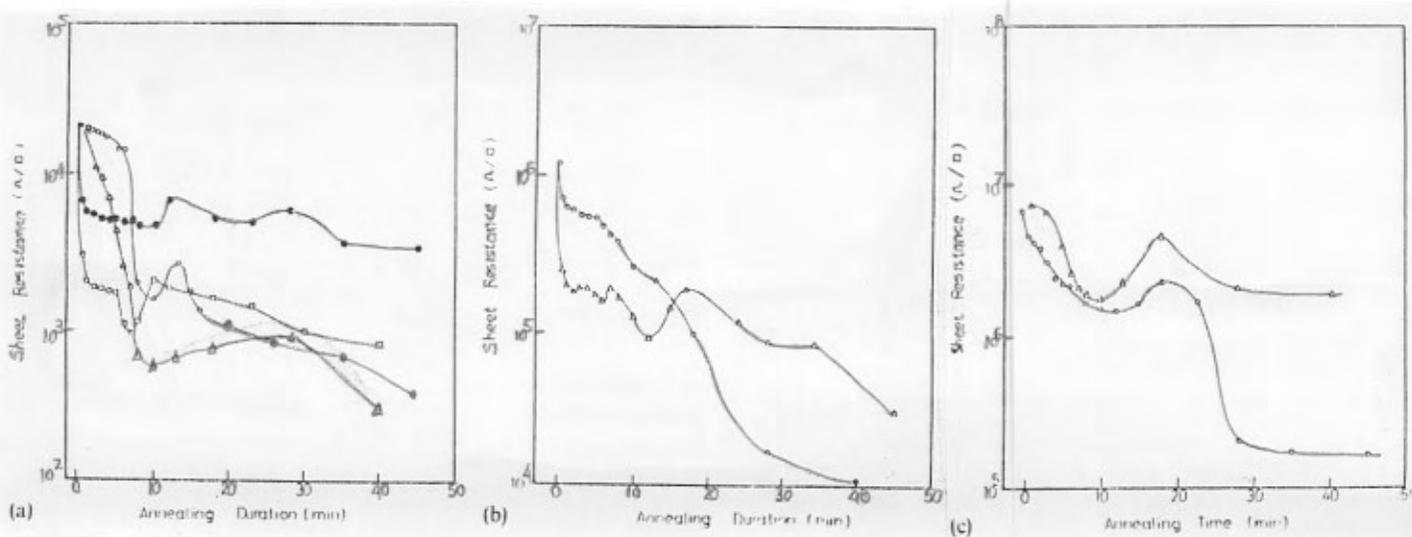


Figura 18 - Gráfico da variação da resistência de folha com a duração do tratamento isotérmico em ar à várias temperaturas. ●, 250° C; △, 275° C; □, 300° C; ○, 600° C. Fluxo de SnCl_4 : $6,96 \times 10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}$; fluxo de O_2 : $4,1 \times 10^{-2} \text{ mol.min}^{-1}$; duração da deposição: 2 min; implantação com As^+ de 100 keV e dose de 10^{15} cm^{-2} . Filmes de SnO_x depositados a : (a) 600° C, resistência de folha original = $3,6 \times 10^3 \Omega/\square$; (b) 550° C, resistência de folha original = $4 \times 10^4 \Omega/\square$; (c) 500° C, resistência de folha original = $2 \times 10^5 \Omega/\square$. [29]

Um outro estudo que utilizou a implantação iônica como método de dopagem dos filmes finos de SnO_2 foi feito por Chang [30]. Ele implantou Sb e In de 100 KeV em filmes preparados por "sputtering" reativo r.f., a partir de um alvo de óxido de estanho em atmosfera de Ar e O_2 , e submeteu-os a tratamentos térmicos. Era esperado que o Sb tivesse um caráter dopante doador, já que mediante ativação térmica substituiria os íons de Sn^{4+} da rede sob a forma de Sb^{5+} , contribuindo com um elétron a mais para a banda de condução e aumentando a condutividade da amostra. Por outro lado o In ocuparia o papel de aceitador de elétrons por ter valência menor (In^{3+}) que a do Sn^{4+} , diminuindo a condutividade do material. Todavia, o efeito da implantação tanto do Sb como do In sobre os filmes de óxido recém-depositados foi o de aumentar a sua condutividade de uma ordem de grandeza. A explicação para o fato foi que a alta energia depositada durante o bombardeamento em alto-vácuo levaria os filmes de SnO_2 a serem depletados em oxigênio da rede, aumentando o número de vacâncias e, assim, a sua condutividade. Posteriores tratamentos térmicos, no entanto, mostraram que a implantação iônica era realmente efetiva para controlar a condutividade elétrica dos filmes: uma dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de Sb aumentava a condutividade do filme em mais de duas ordens de grandeza, enquanto que a mesma dose de In diminuía condutividade desse valor (Figura 19). Outra observação importante feita por Chang foi que as temperaturas dos tratamentos térmicos para ativar os dopantes era da ordem de $350^\circ C$, muito menor que as temperaturas utilizadas para ativar Sb e As em filmes de SnO_x depositados por CVD (~ 560 a $1000^\circ C$).

A análise dos dados também mostrou que as implantações de *Sb* e *In* reduziram a magnitude e a velocidade da atividade quimissortiva do óxido de estanho para o *NO*. Dois mecanismos possíveis que poderiam explicar a influência dos danos induzidos por implantação iônica sobre a quimissorção seriam : (a) que uma significativa fração dos centros ativos para quimissorção na superfície do filme tivessem sido aniquilados ou neutralizados e (b) que uma alta densidade de defeitos e armadilhas teriam sido criadas na camada de carga espacial, transferindo elétrons para as espécies adsorvidas e reduzindo a efetividade da quimissorção ao alterar a concentração de elétrons na banda de condução do óxido de estanho (modelo proposto por Heiland [31,32]).

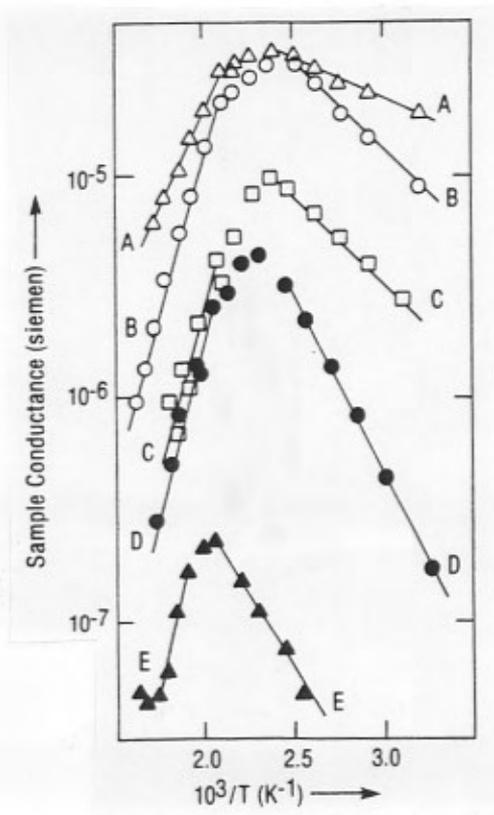


Figura 19 - Curvas da condutância de equilíbrio de filmes de óxido de estanho depositados por "sputtering" em atmosfera de O_2 (seco) com : A- implantação de In , dose $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, duração do tratamento térmico (tt) : 16 h; B- implantação de In , dose $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, duração do tt: 16 h; C- sem implantação, duração do tt: 80 h; D- implantação de In , dose $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, duração do tt: 80 h; E- implantação de In , dose $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, duração do tt: 80 h. As condições dos tt foram : $350^\circ C$ em ar. [30]

1.6 APLICAÇÕES

Materiais semicondutores transparentes e com alta condutividade elétrica, em especial o óxido de estanho, têm sido muito estudados devido às suas vastas aplicações tanto na indústria quanto nos laboratórios de pesquisa. Alguns de seus principais usos são como :

a) Sensores de gás - A condutividade elétrica do óxido de estanho puro depende, como já foi visto, da concentração de vacâncias de oxigênio na sua rede cristalina, sendo influenciada largamente pela atmosfera gasosa circundante ao material. As alterações na condutividade elétrica do óxido assim ocasionadas podem ser utilizadas para medir a concentração de gases na atmosfera próxima ao "sensor". Como o processo responsável pelas modificações na condutividade ocorrem na interface sólido-gás, deve-se atentar para a qualidade da superfície do óxido. Devido a sua grande razão superfície/volume, as estruturas "filmes finos" de óxido de estanho são ideais para sensorear. Sensores de gás já são obrigatoriamente utilizados em ambientes domésticos, industriais e comerciais em alguns países desenvolvidos. Seiyama *et al.* [33] foram os primeiros a utilizar estas propriedades sensoras, em 1962, na detecção de vazamentos de gases inflamáveis. O desenvolvimento dos detectores de gás foi muito aprimorado pela descoberta de que a resposta e a seletividade da detecção poderiam ser muito melhoradas se fossem adicionadas pequenas quantidades de elementos que agissem como catalisadores ou dopantes com atividade elétrica. A Tabela 1 faz um apanhado de alguns dopantes introduzidos no óxido de estanho e da seletividade conseguida com a introdução das impurezas.

Tabela 1 - Óxidos semicondutores quimicamente sensíveis e seletividade obtida como consequência de sua dopagem. HC- hidrocarbonetos ; R- radicais orgânicos . [34]

Basic material	Doping material	Detectable gas
TiO ₂	—	O ₂ , CO
TiO ₂	Pt	O ₂ , CO
TiO ₂	V ₂ O ₅	HC
CoO	—	O ₂
CoO	MgO	O ₂
Co ₃ O ₄	—	CO
LaCrO ₃	SrO	O ₂
Fe ₂ O ₃	Pt, Pd	CO, HC, H ₂
WO ₃	—	HC, R-OH
WO ₃	Rh, Pd, Pt, Ir	HC, H ₂ , N ₂ H ₄ , NH ₃ , H ₂ S
ZnO	—	CO, O ₂ , HC
ZnO	CuO	H ₂ , O ₂
ZnO	Ag, Pt, Au, Pd	HC, R-OH, CO
SnO ₂	Sb ₂ O ₃ , Au	H ₂ , O ₂ , H ₂ S
SnO ₂	—	O ₂ , H ₂
SnO ₂	—	H ₂ , CO
SnO ₂	—	CO, R-OH, H ₂ S
SnO ₂	—	HC, R-OH
SnO ₂	—	NO _x
SnO ₂	Pt, Pd/Cu, Au/Pt	HC, CO, H ₂ S
SnO ₂	ZnO	CO
SnO ₂	Pt	R-OH
SnO ₂	Mg-, Pd-, Nb-, V-, Ti-, Mo-oxides	HC
SnO ₂	PdO, MgO, ThO ₂	CO
SnO ₂	Pd	H ₂ , R-OH, HC, CO
SnO ₂	Cr ₂ O ₃	O ₂

Os principais usos dos sensores de gás baseados em óxido de estanho são atualmente na detecção de vazamentos ou simples monitoração de gases que reduzem o óxido, como CO , os *freons* (CFC) ou os hidrogenados: H_2 , H_2S , NH_3 , CH_4 e outros hidrocarbonetos saturados ou não, álcoois, cetonas, ácidos orgânicos, ou gases que oxidam o óxido como O_2 , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 e outros, os quais são tóxicos e/ou inflamáveis e estão presentes no gás natural (minas), nas estações para prospecção de combustíveis fósseis, no gás de cozinha (GLP), na exaustão de automóveis e caminhões, na queima de madeira, carvão, turfa, etc. Além disso, eles podem ainda ser utilizados na análise aproximada dos gases exalados na respiração e na detecção do ponto final de cozimento de alimentos.

Algumas das vantagens desse tipo de sensor incluem: simplicidade dos equipamentos acessórios; custo de fabricação e de operação dos dispositivos relativamente baixos; capacidade de ser utilizados de forma contínua (algumas unidades por mais de dez anos) e em monitoração *insitu* devido às suas pequenas dimensões; grande sensibilidade em algumas aplicações (detecção de concentrações da ordem de ppm); resposta em tempos relativamente curtos ($< 10\text{ s}$), o baixo consumo de potência (0,5 a 1,0 *Watt*) e seletividade a determinados gases quando dopados. Por outro lado, as desvantagens incluem a drenagem contínua de potência para aquecimento do sensor; deriva após tempos longos; baixa reprodutibilidade em alguns casos; dependência da resposta com a temperatura e a umidade do ambiente de trabalho e perturbações causadas pela presença de outros componentes da mistura gasosa (não dopado o óxido não é seletivo).

b) Filmes Transparentes Refletores de Calor - Esses filmes refletem uma larga faixa de radiação infravermelha (calor) de modo análogo a materiais metálicos , com alta condutividade térmica e, por outro lado, são bons transmissores de radiação na faixa da luz visível, como os materiais isolantes (espelhos quentes). Essa seletividade espectral encontra aplicações na isolação térmica de vidros de janelas e lâmpadas, na conversão de energia solar, etc ...

c) Células Solares de Heterojunção - Células solares de óxidos condutores com camada condutora transparente e silício amorfo (tipo-p) oferecem várias vantagens sobre as células de silício com junções p-n difundidas. Algumas delas são : menor tempo para a formação da junção, evitando a difusão preferencial pelos contornos de grão do silício policristalino, facilitando e barateando a sua fabricação; transmissão de radiação solar diretamente à região ativa, levando a uma maior sensibilidade; o filme serve simultaneamente como um contato de baixa resistência à junção e é anti-refletor na região ativa ; o filme reflete as radiações da faixa do IV não aquecendo , o dispositivo ; etc.

d) Revestimentos Protetores - Revestimento de recipientes de vidro com óxidos metálicos reduzem apreciavelmente o coeficiente de atrito das superfícies de vidro com as esteiras, facilitando o movimentos dos recipientes através de linhas de enchimento de alta velocidade.

e) Trilhas nos mostradores de cristal líquido - Por serem transparentes às radiações da região do visível e condutores de eletricidade , os filmes de óxido de estanho são utilizados nesses mostradores , já que eles permitem ao mesmo tempo que se enxerguem os caracteres no mostrador e que os próprios filmes (trilhas) não sejam vistos e conduzam corrente.

Capítulo 2

MÉTODOS DE ANÁLISE DOS FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO

Os filmes finos de óxido de estanho desse trabalho foram caracterizados logo após sua deposição, feita por “sputtering” reativo, e tiveram suas modificações estequiométricas, elétricas e estruturais monitorados durante todos os processos a que foram submetidos (tratamentos térmicos, implantação iônica, exposição a gases). Os métodos de análise utilizados para as caracterizações foram : Espalhamento Nuclear Ressonante (NRS), Resistência de Folha (R_S), Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS), Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS), e Difração de Raios-X (R-X).

Os princípios da técnica NRS, assim como o tipo de informação que dela se depreende, seus limites de sensibilidade e resolução, o tratamento dos dados experimentais e algumas referências bibliográficas estão na seção 2.1 .

As contribuições estimadas para a resistividade do filme devidas ao espalhamento no volume, nas interfaces, nas vacâncias, etc. estão descritas na seção 2.2.1 , enquanto que na seção 2.2.2 estão a definição de Resistência de Folha, suas diferentes geometrias de medição e algumas referências bibliográficas .

Sobre RBS, CEMS e R-X estão detalhadas apenas algumas características mais específicas das técnicas, de interesse no presente estudo, e são comentados também trabalhos que as utilizaram na análise de filmes finos de óxido de estanho, respectivamente nas seções 2.3, 2.4 e 2.5. Os princípios dessas técnicas não foram abordados nessa dissertação , uma vez que inúmeros trabalhos nesse Instituto e fora dele [35,36,37,38,39] já o fizeram com o necessário rigor e profundidade.

2.1 ESPALHAMENTO NUCLEAR RESSONANTE

Os objetos de estudo desse trabalho são filmes finos de óxido de estanho, implantados ou não, submetidos a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas gasosas (oxidantes e redutoras) e em vácuo. Como consequência desses processos são esperadas alterações na estequiometria do óxido e por conseguinte na sua condutividade elétrica. Ao estudar o comportamento das amostras é importante comparar a distribuição em profundidade da concentração dos diferentes elementos que compõem o filme, bem como das impurezas dopantes, isto é, conhecer seus perfis de concentração com a profundidade. Tanto o Sn quanto os dopantes implantados (Fe^+ , Cu^+ , Zn^+ , Ga^+ , As^+) possuem massas atômicas relativamente elevadas, permitindo que seus perfis possam ser obtidos a partir dos espectros de Rutherford Backscattering (RBS). Entretanto, o oxigênio, por ser muito mais leve do que estes, tem seu sinal no RBS na região de baixas energias onde fica muito difícil separar a contribuição que resulta de modificações no perfil do elemento, da contribuição devida ao aumento da seção de choque das alfas ($(d\sigma/d\Omega) \propto (1/E^2)$).

Assim, procurou-se um método alternativo (e disponível) para obter o perfil de concentração dos átomos de oxigênio nos filmes. O método escolhido foi o espalhamento nuclear ressonante que utiliza a reação $^{16}O(\alpha, \alpha)^{16}O$ e que permite, como veremos mais em detalhe, determinar com sensibilidade e resolução em profundidade adequadas a razão estequiométrica O/Sn em função da profundidade no filme.

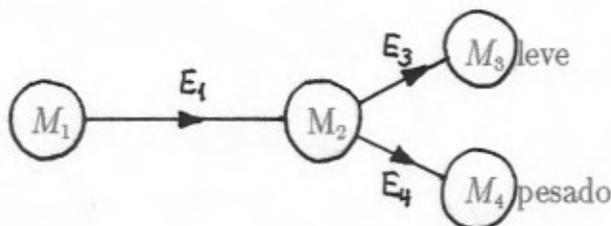
Para compreender como se podem obter esses dados dos espectros de espalhamento nuclear ressonante, nos propusemos a dar uma introdução ao tema geral "Reações Nucleares", ressaltando suas características, para a seguir demonstrar como se obtêm os

perfis em profundidade , detalhando mais o caso de interesse do presente trabalho.

A denominação genérica Reação Nuclear compreende tanto situações em que os reagentes e os produtos são os mesmos (espalhamento $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$, por exemplo) quanto as em que eles são diferentes ($^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, por exemplo). Esses processos sempre envolvem a formação de um sistema nuclear instável em algum estágio do processo. Sob energias de bombardeamento relativamente baixas (0,5 a 4 MeV) ocorrem reações nucleares para as espécies de número atômico pequeno ($Z < 15$). Para núcleos mais pesados, essas energias não são suficientes para permitir o projétil vencer a barreira de potencial coulombiano repulsivo, sendo em geral espalhados elásticamente por este potencial (RBS).

Existem duas grandezas fundamentais às reações nucleares : a energia da reação Q e a energia limite da reação E_T . A energia da reação Q faz um balanço entre as energias dos reagentes e produtos.

Reação $A_2(A_1, A_3)A_4$



$$E_1 + Q = E_3 + E_4$$

Figura 20 - Esquema de uma reação nuclear entre o projétil A_1 , com massa M_1 e energia E_1 , e o alvo A_2 , com massa M_2 , resultando nos produtos A_3 e A_4 com massas e energias M_3, M_4, E_3 e E_4 , respectivamente.

Se ocorrer liberação de energia quando da reação (processo exoenergético) Q será positivo. Por exemplo ${}^2\text{H}({}^3\text{He}, p){}^4\text{He}$, $Q = + 18,352 \text{ MeV}$. Se for necessária uma quantidade adicional de energia ($|Q|$) para que se dê a transformação dos reagentes nos produtos, então Q será negativo (processo endoenergético). Por exemplo, ${}^{16}\text{O}(p, \alpha){}^{13}\text{N}$. No caso de os reagentes e os produtos serem os mesmos e não estarem em estados excitados, o balanço de massas anula Q . Por exemplo, ${}^{16}\text{O}(\alpha, \alpha){}^{16}\text{O}$.

Para que haja conservação de energia, a soma das energias cinéticas dos produtos deve ser igual a soma da energia cinética da partícula incidente com o Q da reação. Se Q for positivo, existirá um rendimento finito mesmo a energias de bombardeamento muito baixas, embora o rendimento possa ser fortemente inibido pela repulsão coulombiana. Vê-se também que no caso dessas reações exoenergéticas a energia cinética dos produtos será maior que a do projétil. Por exemplo : ${}^2\text{H}({}^3\text{He}, p){}^4\text{He}$ ($E_{\text{incid}} = 0,7 \text{ MeV}$, $E_{\text{emissão}} = 13,0 \text{ MeV}$).

Pela geometria da reação pode-se ver que a energia cinética das partículas emitidas dependem dos ângulos de espalhamento.

No caso em que $Q < 0$, para todas reações existe uma energia bombardeante limite (E_T), abaixo da qual nenhum rendimento é possível. Essa energia de limiar é a energia cinética mínima que a partícula bombardeante deve ter para que ocorra a reação. No referencial do centro de massa (CM) ela é dada por :

$$E_T = \frac{M_2 + M_1}{M_2} |Q| \quad (2.1)$$

Assim, para a reação ${}^{12}\text{C}(d, n){}^{13}\text{N}$ que tem $Q_0 = -0,28 \text{ MeV}$ (Q_0 é a energia da reação em que todas as partículas estão em seus estados fundamentais), a energia limiar no caso de bombardeamento com deuterons é $E_T^d = 0,33 \text{ MeV}$ enquanto que se o projétil

for o carbono $E_T^C = 1,96 \text{ MeV}$.

O fato de para a reação ${}^2\text{H}({}^3\text{He}, p){}^4\text{He}$ o Q ser positivo e de a seção de choque diferencial ($d\sigma/d\Omega$) ser elevada (61 mbar/sr) faz com que mesmo a baixas correntes e baixas energias de incidência, o número de contagens no detector seja elevado. Essas propriedades, comuns às reações nucleares, permitem que sejam feitos vários tipos de análise em amostras que contenham o núcleo alvo usando aceleradores pequenos para os projéteis e diminuindo o aquecimento local na amostra (se comparado a outras técnicas, como RBS, etc.).

Um arranjo típico para esse tipo de experiência está mostrado na Figura 21 . São instaladas unidades de bombeamento de alto vácuo em vários pontos da linha para manter a pressão do sistema menor do que $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$. O processo é iniciado coma obtenção da partícula que serão os projéteis na forma de íons (fonte de íons a). A seguir os projéteis são acelerados pela diferença de potencial fornecida por um gerador van der Graaf (b). Os íons passam, então, por um separador de massas eletromagnético que os analisa baseado na relação carga-massa (c). Durante a trajetória rumo ao alvo o feixe de íons passa também por uma série de lentes eletromagnéticas (d) (ótica do feixe) que o defletem, focalizam, e previnem sua dispersão em ângulo. A corrente do feixe é medida por copos de Faraday , que fazem a integração da carga. A reação nuclear ocorre quando o projétil colide com o núcleo alvo (e), no interior da câmara. A(s) partícula(s) emitida(s) pela reação é (são) detectada(s) por um detector que está a um certo ângulo θ (f). As cargas geradas no detector de barreira de superfície são logo pré-amplificadas (g) e novamente amplificadas (h) antes de entrarem num analisador multicanal (i).

Usualmente os dados obtidos são mostrados e tratados num computador (j).

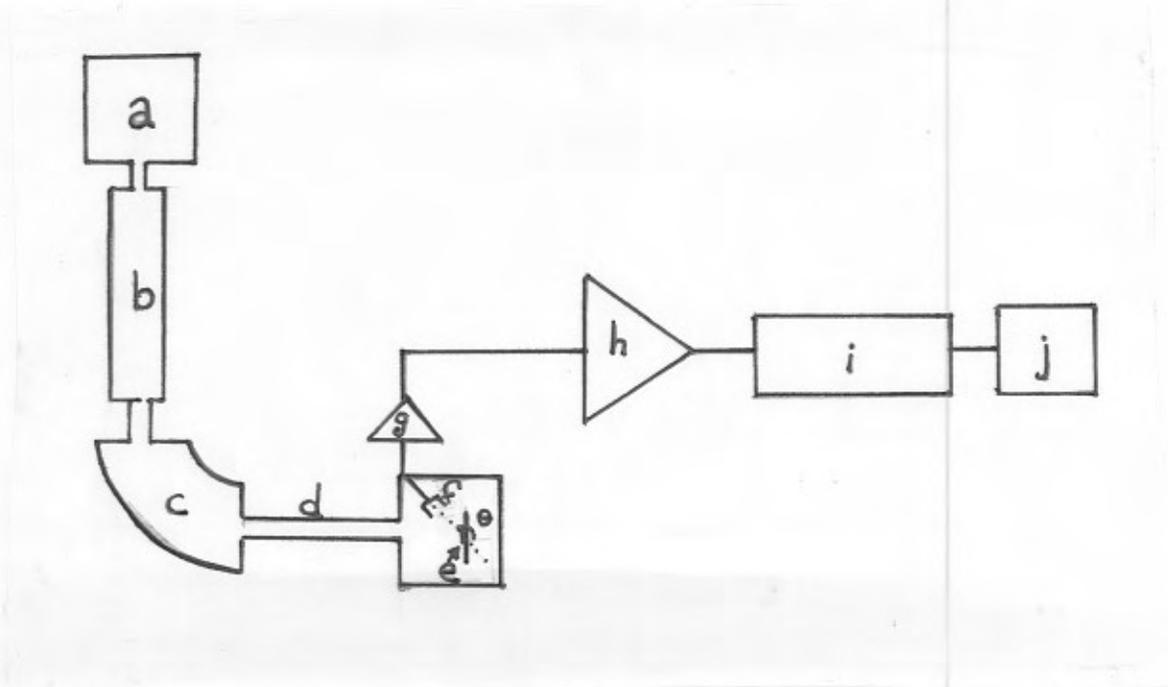


Figura 21 - Esquema simplificado do Acelerador van der Graaf da PUC-RJ onde foram feitas as análises baseadas nas reações nucleares.

Outra propriedade geral das reações nucleares, também útil para seu uso em análises é a sua sensibilidade apreciável, que pode chegar a 10^{14} átomos. cm^{-2} (menos do que uma monocamada de Al_2O_3) ou 10^{-12} g, em casos favoráveis. Pode-se obter maior sensibilidade por dois métodos : obtendo aumento na seção de choque (por exemplo, trabalhando num valor de energia dos projéteis correspondente a um máximo ressonante na curva $d\sigma/d\Omega$) ou diminuindo a amplitude do sinal de fundo (por exemplo, orientando um alvo monocristalino de modo a canalizar os projéteis).

O fato de elementos com números atômicos médios ou grandes não espalharem os

projéteis de baixa energia no campo das forças nucleares permite que sejam detectados traços de elementos leves em matrizes pesadas. Além disso a análise por reação nuclear é um método não destrutivo, rápido (medidas de 5 a 15 minutos), que permite que se aqueçam os substratos e em que a pressão de trabalho na câmara de espalhamento pode subir até dezenas de μbar . As resoluções em profundidade podem ser tão pequenas quanto 50 a 100 Å, porém a resolução lateral é relativamente alta ($\sim 0,1\text{mm}$ para feixes bem colimados). Outras características inerentes são a independência dos resultados do estado químico ou físico da matriz, já que o rendimento depende só da seção de choque nuclear, e a sua especificidade. Como exemplo dessa última temos a “visualização” de apenas um de dois isótopos na análise devido a seus diferentes valores de Q .



Os dados fornecidos por espalhamentos nucleares podem ser utilizados para analisar perfis de profundidade de duas formas. Numa primeira tenta-se encontrar na curva $d\sigma/d\Omega$ versus E_i um platô em que a seção de choque diferencial seja grande e varie muito pouco com a energia de incidência (Figura 22). Aliás essa é outra vantagem de utilizar a reação nuclear no lugar do RBS : a seção de choque e portanto o número de contagens é muito maior (Figura 23). A extensão do platô requerida varia dependendo da espessura da camada que se quer analisar. Então escolhe-se como energia de incidência dos projéteis uma energia próxima ao limite direito desse intervalo (energias maiores), bombardeia-se o alvo e analisa-se em energia as partículas espalhadas (com um multicanal) para obter um espectro de espalhamento (número de contagens versus E_{det}). A variação do número

de contagens com a energia pode ser convertida em um perfil de concentração contra profundidade se forem conhecidas as perdas em energia por unidade de comprimento das partículas incidentes e detectadas (E_{inc} e E_{det}), ângulo de inclinação da amostra, ângulo de detecção, de maneira análoga a utilizada no RBS.

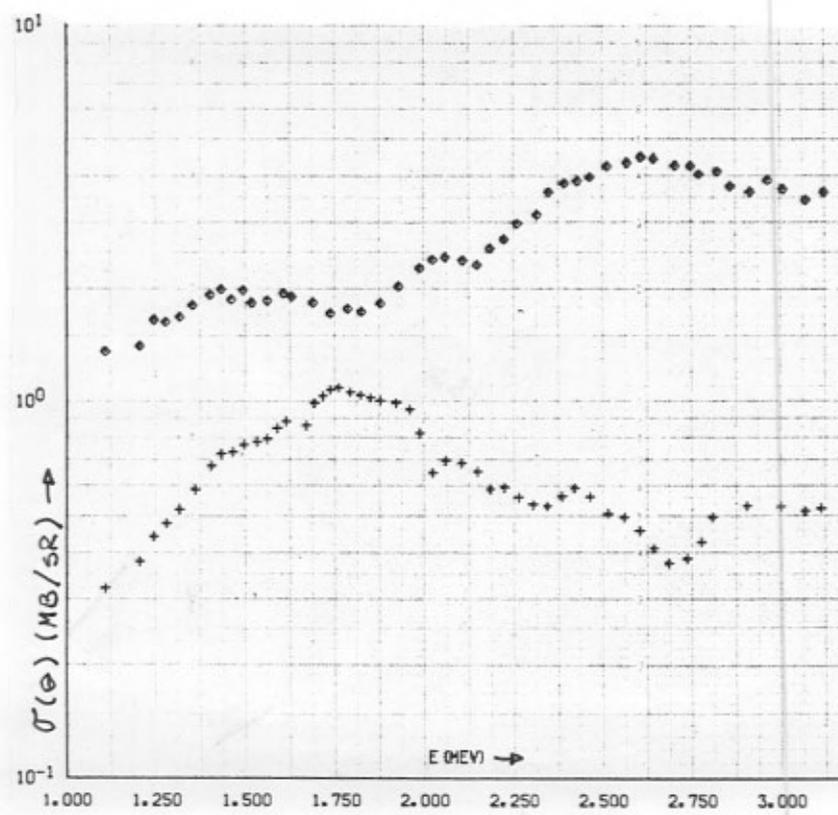
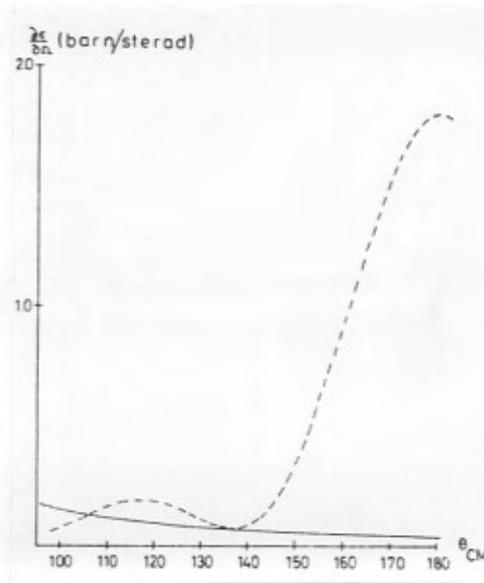


Figura 22 - Curvas da seção de choque versus energia para $\theta_{lab} = 90^\circ$ para as reações:
 (+) $^{14}\text{N}(d, \alpha_0)^{12}\text{C}$, $Q = 13,574 \text{ MeV}$ e (\diamond) $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$, $Q = 9,144 \text{ MeV}$. [40]

Figura 23 - Gráfico da seção de choque diferencial da reação $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ na energia de ressonância 3,045 MeV em função do ângulo de espalhamento (linha pontilhada) e a seção de choque de Rutherford extrapolada (linha sólida) em coordenadas do centro de massa (CM). [41]



A resolução em profundidade (Δx) é sempre dada pela relação :

$$\Delta x = \int_{E_i \pm \Delta E_i}^{E_f \pm \Delta E_f} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (2.4)$$

onde (dE/dx) é a perda de energia por unidade de comprimento.

Daí vê-se que quanto maior (dE/dx) , maior a resolução.

No caso acima, quando se utiliza a energia de incidência numa região de $d\sigma/d\Omega$ aproximadamente constante, os limites de integração são definidos pela resolução em energia do detector (E_i, E_f) e pela dispersão em energia no caminho dentro da amostra (apreciável quando a amostra não é um filme fino) e no absorvedor de mylar (quando ele é usado).

A outra forma de conseguir um perfil de profundidade usando espalhamento nuclear é usando uma região de ressonância (se houver) da curva $d\sigma/d\Omega$ versus E_i . Nessa região a seção de choque pode crescer dezenas de vezes comparada com a das regiões não-ressonantes (ver Figura 24 , $E_i = 3,045$ MeV, $\Theta = 168^\circ$).

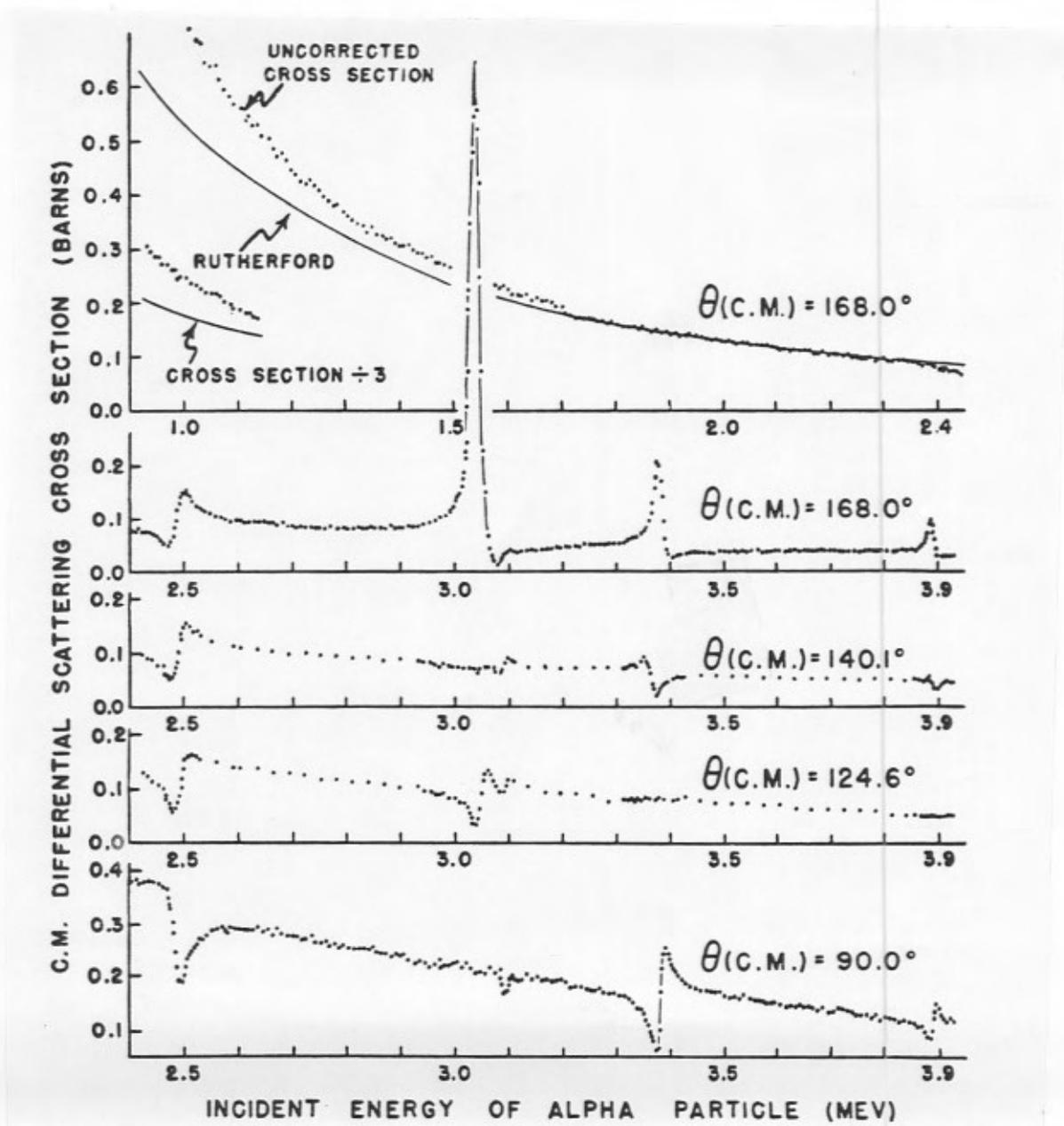


Figura 24 - Curvas da seção de choque diferencial em função da energia das α incidentes a vários ângulos. [42]

Para o caso da análise ser feita com auxílio de uma ressonância, a resolução em profundidade é dada nos dois casos limites por:

a) se a largura de linha da ressonância for maior que a dispersão em energia do feixe (resolução em energia do feixe) :

$$\Delta x = \frac{\Gamma_R}{dE/dx} \quad (2.5)$$

onde Γ_R é a largura total a meia altura da ressonância e dE/dx é a perda em energia cinética do projétil por unidade de comprimento nas proximidades da superfície.

b) se a largura da ressonância for menor que a resolução em energia do feixe :

$$\Delta x = \frac{E_f \pm \Delta E_f - E_i \pm \Delta E_i}{(dE/dx)} \quad (2.6)$$

onde E_i e E_f são as energias de incidência do projétil mais próximas que conseguem fazer o espalhamento ocorrer em intervalos de profundidades distintas. E_i e E_f são características da calibração (V versus E_i) que foi feita para o acelerador.

Quando a energia de incidência do projétil numa amostra que contém núcleos alvo for suficientemente próxima da energia de ressonância ($E_R \pm \Gamma/2$) o espectro das partículas detectadas mostrará, além do espectro análogo ao comentado anteriormente (seções de choque podem não ser tão equivalentes), um pico sobrepondo-se a ele devido à ressonância (veja a Figura 25). A integração da área desse pico é que dará informação sobre a concentração do elemento alvo ou até da estequiometria do composto, como veremos a seguir, nas proximidades da superfície (Figura 26). Se a energia do feixe incidente

for aumentada os projéteis chegarão à superfície da amostra com energia superior à da ressonância. Irão perdendo energia com a profundidade (x) até chegarem na região em torno de x_0 , onde terão energia $E_0 = E_R \pm \Gamma/2$. Informações sobre esta região é que serão extraídas da determinação da área do pico da ressonância.

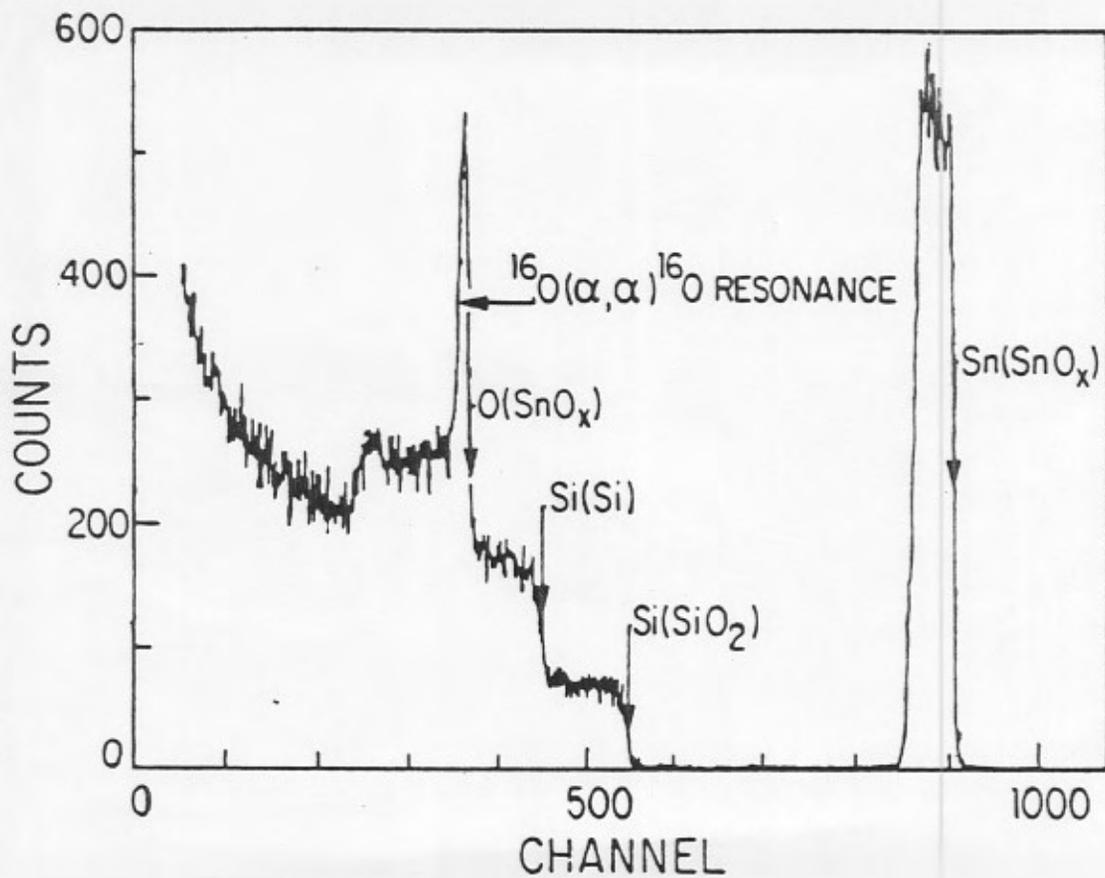


Figura 25 - Espectros de contagens versus energias das α detectadas para partículas α incidindo com $E = 3,088 \text{ MeV}$. Note o pico relativo à ressonância nuclear aparecendo sobre o espectro de retroespalhamento elástico (RBS). [43]



Figura 26 - Desenho esquemático da camada analisada ressonantemente : (a) quando a energia de incidência é próxima à energia de ressonância ; (b) quando a energia de incidência é maior que a energia de ressonância.

2.1.1 O ESPALHAMENTO NUCLEAR RESSONANTE $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$

Deter-nos-emos a partir de agora no estudo do espalhamento nuclear $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$. Uma particular ressonância ($E_i \sim 3,045 \text{ MeV}$) da curva da seção de choque diferencial versus energia de incidência do projétil foi a escolhida para que se determinassem os perfis de oxigênio nos filmes de óxido de estanho estudados neste trabalho.

Cameron [42] foi o primeiro a levantar experimentalmente curvas de $d\sigma/d\Omega$ versus E_i para vários ângulos de detecção na região de energias $0,9 < E_i < 4,0 \text{ MeV}$ e compará-las com as seções de choque calculadas usando a aproximação de primeira ordem de Wigner-Eisenbud, obtendo resultados bem satisfatórios. Nesse intervalo de energia foram notadas cinco anomalias na curva correspondendo aos estados excitados do ^{20}Ne (núcleo composto formado no espalhamento) com energia de incidência das partículas α maiores que 2,4 MeV (Figura 24). O fato de as ressonâncias aparecerem somente para determinados ângulos de detecção e ainda assim com intensidades diferentes advém de que a expressão quântica para o espalhamento elástico em termos de ondas parciais para partículas sem spin (como é o caso do ^{16}O e do ^4He nos seus estados fundamentais) dentre outros

fatores depende do ângulo de espalhamento (θ) e do valor dos polinômios de Legendre ($P_l(\cos\theta)$). Para a ressonância mais intensa, e que foi escolhida para a análise no nosso trabalho, os valores da energia de incidência para a ressonância (E_R) e da sua largura de linha (Γ_R) foram respectivamente 3045 ± 10 keV e 10 keV (no referencial do laboratório, o que corresponde a $\Gamma = 7,99$ keV no referencial do centro de massa). A incerteza em energia nesse experimento foi de aproximadamente 10 keV, principalmente devido a incerteza na perda de energia no gás (o alvo era oxigênio gasoso). Posteriormente, Jarjis [44], dentre outros, também investigou as ressonâncias do espalhamento elástico $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ só que utilizando alvos sólidos (filmes de WO_3). Os resultados obtidos foram análogos aos de Cameron e os valores para a energia da ressonância e sua largura foram $3042 \pm 3,0$ keV e $10,26 \pm 0,49$ keV (no referencial do laboratório, o que corresponde a $\Gamma_{CM} = 8,20 \pm 0,39$ keV).

O método utilizado por Patnaik *et al.* [45] para obter perfis de oxigênio usa a ressonância $E_i \sim 3,045$ MeV do espalhamento $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$. Veremos que, a partir dos rendimentos ressonantes (área debaixo do pico da ressonância no gráfico do número de contagens versus energia das α detectadas para uma dada energia de incidência) pode-se obter a razão $O/Metal$ em função da profundidade. As razões O/Sn do presente trabalho foram obtidas por esse método. Como o feixe de α utilizado tinha uma dispersão em energia menor que 2 keV e a largura de linha dessa ressonância é aproximadamente 10 keV, a resolução em profundidade da análise, como já foi visto, vai depender da largura de linha da ressonância (e não da resolução em energia do feixe nem do detector) e da perda em energia por unidade de comprimento no caminho de entrada da amostra até chegar na energia da ressonância, fornecendo uma resolução em profundidade $\Delta x \sim 6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

A perda de energia no caminho de saída e a resolução do detector afetam a largura do sinal ressonante no espectro (número de contagens versus E_α detectadas), não influenciando, porém, na área sob o pico, que é a grandeza em que se está interessado.

Considerando a largura finita da ressonância e supondo a princípio um feixe monocromático com energia E_i , *i.e.*, sem dispersão em energia, obtemos o número de contagens no detector ou rendimento espalhado correspondente ao intervalo em profundidade $[x, x+dx]$ por :

$$dA_i = N_i n_o(x) dx \sigma(E) \Omega \quad (2.7)$$

onde N_i é o número de partículas incidentes ; n_o é a densidade atômica de oxigênio na profundidade x ; dx é o intervalo em profundidade, que também é dado por :

$$dx = \frac{dE}{(dE/dx)_{E_R}^{oz}} \quad (2.8)$$

onde $(dE/dx)_{E_R}^{oz}$ é a perda de energia por unidade de comprimento no óxido na energia da ressonância ; Ω é o ângulo sólido do detector ; $\sigma(E)$ é a seção de choque do espalhamento ressonante na energia E próxima a E_R , também dada por :

$$\sigma(E) = \sigma(E_R) \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_R)^2 + \Gamma^2/4} \quad (2.9)$$

Para obtermos o rendimento total para essa energia de incidência devemos integrar sobre todas as energias correspondentes às diferentes profundidades. Assim :

$$A_i = \frac{N_i n_o(\bar{x}) \sigma(E_R) \Omega}{(dE/dx)_{E_R}^{oz}} \left(\frac{\pi \Gamma}{2} \right) \quad (2.10)$$

Observamos que a informação fornecida pelo espalhamento com essa energia de incidência vem de uma microcamada centrada na profundidade média \bar{x} correspondente a energia de ressonância E_R .

Considerando agora a dispersão em energia do feixe incidente resulta que a cada profundidade x o número de partículas incidentes N_i está disperso em energia. Suporemos que essa distribuição seja gaussiana. Com uma dada energia de incidência E_i o número de partículas α que ficam com energia no intervalo $[E_R - \Gamma/2, E_R + \Gamma/2]$ é devido principalmente à sua penetração até a profundidade $\bar{x}(E_R)$ com uma dispersão

$$\delta x_R = \frac{\Gamma}{(dE/dx)_{E_R}^{\alpha}} \quad (2.11)$$

Por outro lado, uma fração das partículas que alcançam profundidades fora desse alcance (\bar{x}) também ficam com energias no mesmo intervalo devido às caudas das distribuições gaussianas. Assim, considerando a largura em energia do feixe incidente e o efeito da dispersão em energia pela penetração das α no filme, o rendimento do espalhamento ressonante fica :

$$A_i = \Omega \int_{-\infty}^{+\infty} d(E_b - E_i) \Phi_b(E_b) \int_{-\infty}^{+\infty} d(E - E_R) \sigma(E) \int_0^{+\infty} dx \Phi_{str}(E_b, E, x) n_o(x)$$

$$\Phi_b(E_b) = N_i (2\pi\omega_b^2)^{-1/2} \exp[-(E_b - E)^2 / 2\omega_b^2]$$

$$\Phi_{str}(E_b, E, x) = (2\pi\omega_s^2)^{-1/2} \exp[-(E_b^x - E)^2 / 2\omega_s^2] \quad (2.12)$$

onde E_i é a energia de incidência média

E_b é uma particular energia de incidência

E é a energia com que chega a partícula na profundidade x

ω_b é a variância da distribuição em energia do feixe incidente

ω_s é a variância da distribuição em energia devida à dispersão no filme

Assim, a integral em x reflete a dispersão em energia devida à penetração no material para uma dada componente (E_b) do feixe incidente. A segunda integral considera a largura da ressonância e a terceira faz a correção para a dispersão em energia do feixe

incidente. Pode-se mostrar [45] que esse rendimento ressonante se reduz ao da equação (2.7) para filmes finos de óxidos.

Para podermos comparar os resultados obtidos com várias amostras precisamos ainda normalizar o rendimento do espalhamento ressonante. A normalização foi feita dividindo-se o rendimento ressonante pelo fluxo incidente N_i , obtido a partir da integração da carga do feixe . Assim, vemos que :

$$A_N = \frac{A_i}{N_i} \propto \frac{n_o(\bar{x})}{(dE/dx)_{E_R}^{\alpha x}} \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_R}^{\alpha x} = n_{\alpha x}(\bar{x}) \varepsilon_{E_R}^{\alpha x} \quad (2.14)$$

onde $n_{\alpha x}$ é a densidade molecular do óxido

$\varepsilon_{E_R}^{\alpha x}$ é a seção de choque de freamento das partículas α no óxido na energia E_R .

Se o óxido tiver uma estequiometria $M_p O_q$:

$$A_N \propto \frac{q}{\varepsilon_{E_R}^{M_p O_q}} \quad (2.15)$$

Usando a Lei de Bragg :

$$\varepsilon_{E_R}^{M_p O_q} = p\varepsilon_{E_R}^M + \varepsilon_{E_R}^O$$

$\varepsilon_{E_R}^M$ e $\varepsilon_{E_R}^O$ tabelados (2.16)

Daí :

$$A_N \propto \frac{1}{[1 + \frac{p}{q}(\varepsilon_{E_R}^M/\varepsilon_{E_R}^O)]} \quad (2.17)$$

Desta relação podemos obter a razão O/M conhecido o rendimento ressonante. Assim, incidindo partículas α com energias crescentes (acima de E_R) vamos obtendo a razão entre os coeficientes estequiométricos a várias profundidades, levantando o perfil de concentrações relativas da amostra.

Para obter perfis estequiométricos absolutos, usamos um padrão com estequiometria conhecida bem definida. Então :

$$r = \left(\frac{q}{p} \right) = \frac{A_N/A_N^S}{r_S^{-1} + \varepsilon_{E_R}^O/\varepsilon_{E_R}^M (1 - A_N/A_N^S)} \quad (2.18)$$

onde os índices S referem-se ao óxido padrão.

Além da obtenção da composição do filme nas camadas sucessivas, o aumento da energia de incidência das partículas permite a construção de uma escala em profundidade. Nessa escala, as profundidades (x) são representadas na unidade $\mu g/cm^2$, já que não se pode ter diretamente uma escala de comprimentos (cm) uma vez que a densidade do óxido varia com a alteração da razão p/q . Para construirmos a escala em profundidade começamos com uma energia de incidência $E_1 > E_R$, de forma que a ressonância ocorra na profundidade x_1 . Assim, para a energia de incidência E_1 o sítio analisado é :

$$x_1 = \delta x_1 = \frac{(E_1 - E_R)}{S(E_1, r_o)} \quad (2.19)$$

onde

$$S = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1} \quad (2.20)$$

é a perda de energia por unidade de comprimento das α com energia de incidência E_1 no óxido de estequiometria r_o

r_o é a razão estequiométrica da camada superior àquela onde se deu o espalhamento.

Se a energia de incidência for $E_2 > E_1$ a partícula α chegará na profundidade x_1 com energia E_2^1 :

$$E_2^1 = E_2 - S(E_2, r_o)\delta x_1 \quad (2.21)$$

e na profundidade x_2 com energia E_2 , onde :

$$x_2 = x_1 + \delta x_2 = x_1 + \frac{(E_2^1 - E_R)}{S(E_2^1, r_1)} \quad (2.22)$$

e assim sucessivamente. Para partículas α com energia de incidência E_n , a energia E_n^{n-1} alcançada na profundidade x_{n-1} é :

$$E_n^{n-1} = E_n - \int_0^{x_{n-1}} S(E, r) dx \quad (2.23)$$

onde a integral representa a soma das perdas em energia sobre os intervalos de espessura.

As energias E que aparecem em $S(E, r)$ são obtidas sucessivamente por iteração. A ressonância ocorrerá na profundidade x_n :

$$x_n = x_{n-1} + \delta x_n = x_{n-1} + \frac{E_n^{n-1} - E_R}{S(E_n^{n-1}, r_{n-1})} \quad (2.24)$$

Usando as duas equações acima obtemos a profundidade correspondente ao sítio no qual o conteúdo de ^{16}O está sendo ressonantemente analisado para uma dada energia.

2.2 RESISTÊNCIA DE FOLHA

2.2.1 RESISTIVIDADE

A resistividade de um material condutor origina-se nas colisões dos elétrons de condução com os defeitos da rede cristalina. Quanto maior for o livre caminho médio para os elétrons maior será a condutividade, σ_b , do material em volume. Esse fato pode ser compreendido observando-se a relação de Sommerfeld para metais ideais :

$$\sigma_b = \frac{Ne^2\lambda_o}{mu} \quad (2.25)$$

onde N é a concentração, de elétrons livres, λ_o o livre caminho médio dos elétrons no volume do material, m e e a massa e a carga de um elétron e u sua velocidade térmica média : um aumento no número de colisões eletrônicas resulta num decréscimo da condutividade.

A teoria dos sólidos também estabelece que as colisões dos elétrons com a rede não diminui a condutividade, já que a rede cristalina é suposta perfeita. A resistividade adviria das colisões com as imperfeições da rede. Essas imperfeições poderiam ser irregularidades reais, como impurezas ou defeitos de simetria, ou resultar do deslocamento de um dado ponto da rede causado por vibrações térmicas. Assim, de acordo com a Regra de Matthiesen, a resistividade poderia ser dividida em componentes correspondendo a tipos particulares de espalhamento. Para um material em volume valeria :

$$\rho_b = \rho_f + \rho_g \quad (2.26)$$

onde ρ_f estaria relacionada com as excitações da rede cristalina (interação com fônons , magnons , etc) e ρ_g corresponderia ao espalhamento pelos defeitos da estrutura geométrica. A interação com os quanta de excitação da rede decresce com o decréscimo da temperatura, de forma que a temperaturas muito baixas só uma resistividade residual, devida às interações com os defeitos, remanesce.

Quando, a uma dada temperatura, se reduz uma dimensão de uma dada amostra, pode-se alterar também a sua resistividade. Se essa dimensão for muito maior que o livre caminho médio dos elétrons no volume (λ_o) nenhum efeito será observado. Entretanto, se a espessura das amostras for comparável a λ_o surgirá um novo mecanismo de espalhamento : espalhamento em ambas as interfaces do filme . Uma fração dos elétrons alcançará a interface antes de percorrer toda a extensão de λ_o . Então, o comprimento efetivo será menor, correspondendo a um aumento na resistividade que pode ser descrito como :

$$\rho = \rho_f + \rho_g + \rho_i \quad (2.27)$$

onde ρ_i é essa componente correspondente ao espalhamento pela interface. Esse espa-

lhamento poderá ser difuso, *i.e.*, os elétrons sem nenhuma direção preferencial, ou então especular.

O aumento na resistividade pela redução de uma das dimensões da amostra foi estudado por Fuchs, Sondheimer *et al.* os quais, partindo da equação de transporte de Boltzmann com as condições de contorno envolvendo apenas espalhamento difuso nas interfaces, obtiveram as seguintes expressões para a condutividade dos filmes :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(1 + \frac{3}{8k}\right)^{-1} \text{ para } k \gg 1 \quad (2.28)$$

i.e., para filmes mais espessos ou de materiais pouco condutores e

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3k}{4} \left(\ln \frac{1}{k} + 0,423\right) \text{ para } k \ll 1 \quad (2.29)$$

i.e., para filmes mais finos ou de materiais bons condutores

onde σ_0 é a condutividade no volume e $k = t/\lambda_0$, onde t é a espessura do filme e λ_0 o livre caminho médio dos elétrons. Essas equações podem ser modificadas se for admitido que nem todo o espalhamento de elétrons pelas superfícies limites do filme for inelástico, isto é, que uma fração p de elétrons pode ser espalhada elasticamente pelas superfícies. Essa fração não levará a um aumento da resistividade por não causar perda de coerência no movimento coletivo dos elétrons na rede. Tem-se, então :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(1 + \frac{3(1-p)}{8k}\right)^{-1} \text{ para } k \gg 1 \quad (2.30)$$

e

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3k}{4}(1+2p) \left(\ln \frac{1}{k} + 0,423\right) \text{ para } k, p \ll 1 \quad (2.31)$$

A Figura 27, onde ρ_0 representa a resistividade do volume, mostra o efeito da espessura na resistividade para vários valores de p , os quais dependem da natureza e qualidade

da interface.

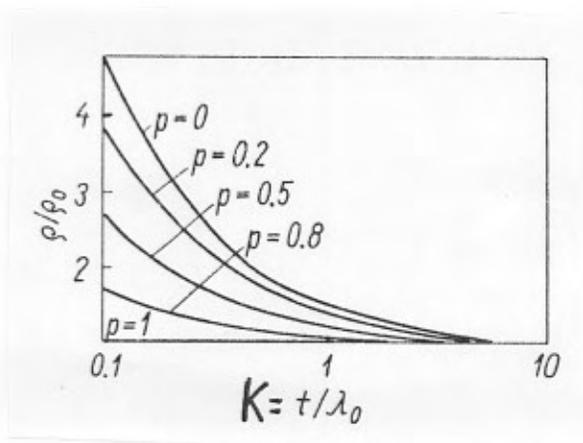


Figura 27 - Efeito da espessura sobre a resistividade para vários valores de p . [70]

A verificação experimental das expressões acima não é imediata, uma vez que existem muitas incertezas sobre os valores exatos do livre caminho médio, λ , do fator de espalhamento, p , e da espessura do filme. Nossek [46] discutiu essas dificuldades colocando que, por exemplo, se for admitida uma rugosidade de 10\AA para a superfície do filme, as medidas devem ser feitas com filmes de espessuras da ordem de 100\AA no mínimo.

A contribuição de vacâncias e intersticiais para a resistividade tem valores típicos de $1\mu\Omega.cm$ por percentagem atômica desses defeitos pontuais [47,48]. Em geral, um sólido em equilíbrio a uma temperatura T terá uma concentração de defeitos da ordem de $\exp(-\omega/kT)$, onde ω é a energia de ativação para a formação de defeitos. À temperatura ambiente e para energias de ativação da ordem de $1eV$, a concentração de defeitos é de aproximadamente $10^{-4}at. \%$. De fato, para que se obtenham concentrações de $1at. \%$ são necessárias temperaturas da ordem de $3000K$.

No caso de deslocções e outros defeitos estendidos, a contribuio para a resistividade é da ordem de $2,0 \times 10^{-13} \mu\Omega.cm$ por deslocção. cm^{-2} . Isso significa que uma densidade da ordem de 10^{12} deslocções. cm^{-2} tem o mesmo efeito que 1 at.% de impureza dissolvida no material.

O efeito dos contornos de grão na resistividade também é muito pequeno, como no caso das deslocções. Assim sendo, filmes finos com espessuras de milhares de Å preparados em ultra-alto-vácuo, sem contaminações, e com tamanhos de grão de centenas de Å, exibem resistividades não muito diferentes da do volume para o mesmo material.

2.2.2 RESISTÊNCIA DE FOLHA

A resistência elétrica de uma seção retangular de um filme, medida entre dois terminais, T , é dada por :

$$R = \frac{\rho l}{t b} \quad (2.32)$$

onde l , b , e t são as dimensões da seção retangular do filme (Figura 28).

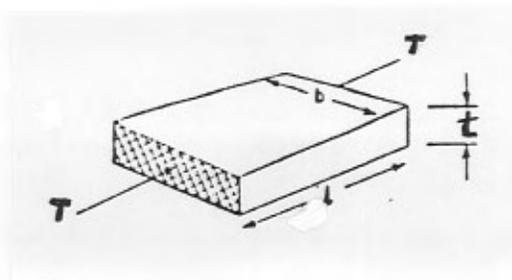


Figura 28 - Geometria empregada na definição da resistência de folha.

Se l for igual a b , a resistência elétrica ficará :

$$R = \frac{\rho}{t} = R_S \quad (2.33)$$

Assim, pode-se definir a resistência de folha, R_S , expressa em Ω/\square , como a resistência elétrica de um quadrado desse filme, sendo independente do tamanho desse quadrado e dependente apenas da resistividade e da espessura do filme.

Medidas de resistência de folha são muito utilizadas para comparar filmes, particularmente os de mesmo material depositados sob condições similares. Se a espessura for conhecida, a resistividade pode ser obtida da equação (2.33).

O método mais usual e prático de efetuar as medidas de R_S é o método das quatro

(ver Figura 29.a)
 pontas, cujas configurações estão mostradas na Figura 29 .

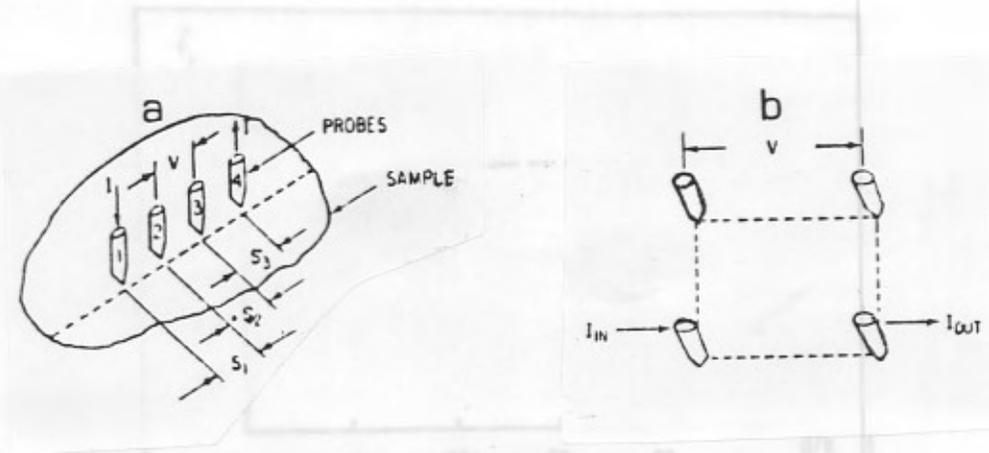


Figura 29 - Arranjo das quatro pontas (a) em linha e (b) em quadrado .

Figura 30 - Fator f_1 em função da razão d/s . [50]

Na geometria da Figura 29.a, quando a razão entre as distâncias S entre os eletrodos , consideradas constantes, e a espessura do filme for muito maior que a unidade, a resistência de folha poderá ser obtida [49] com base na expressão :

$$R_s = 4,532 \frac{V}{I} \quad (2.35)$$

Note que embora a equação (2.35) seja independente do espaçamento entre as pontas, a resolução do medidor não o será. Por exemplo, um medidor de quatro pontos

$$R_s = f_1 f_2 \frac{V}{I} \quad (2.34)$$

com um espaçamento S entre as pontas localizado ao centro de um quadrado de $6S \times 6S$ dará uma leitura que será 20% mais elevada se o quadrado for rodeado por um filme isolante e 10% mais baixa se ele for rodeado por um filme de condutividade infinita.

Esse fator pode ser obtido a partir da curva apresentada na Figura 30 . O fator f_2 é dependente da distribuição dos eletrodos de corrente e potencial sobre a superfície do filme, sendo igual a $(\pi/\ln 2)$ sempre que se fizer passar uma corrente I pelas pontas externas e se medir a queda de potencial V entre as pontas internas [49]

(ver Figura 29.a).

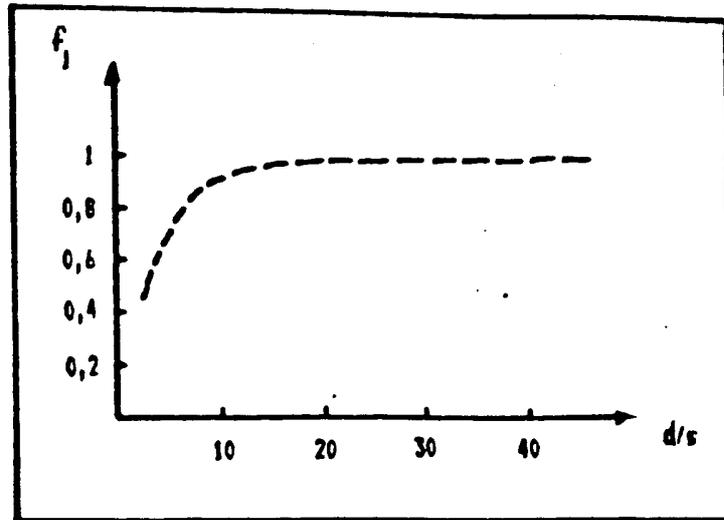


Figura 30 - Fator f_1 em função da razão d/s . [50]

Quando d/s for maior que 10 , f_1 será aproximadamente 1 . Então , a equação(2.34) poderá ser reescrita como :

$$R_S = 4,532 \frac{V}{I} \quad (2.35)$$

Note que embora a equação (2.35) seja independente do espaçamento entre as pontas, a resolução do medidor não o será. Por exemplo , um medidor de quatro pontas com espaçamento S entre as pontas localizado no centro de um quadrado de $6S \times 6S$ dará uma leitura que será 20% mais elevada se o quadrado for rodeado por um filme isolante e 10% mais baixa se ele for rodeado por um filme de condutividade infinita.

Em casos onde é necessário medir a R_S com alta resolução deve-se empregar a geometria da Figura 29.b . A resistência de folha para essa geometria é dada por :

$$R_S = 9,06 \frac{V}{I} \quad (2.36)$$

Como para medidores muito pequenos é difícil a obtenção de um quadrado perfeito, deve-se fazer uma média de medidas que utilizem diferentes pares adjacentes de pontas para fazer passar a corrente. Zrudsky *et al.*[51] descrevem um circuito no qual esse procedimento é feito automaticamente, permitindo leituras com precisão de 1% para desvios do quadrado da ordem de 7%. Com base na geometria da Figura 29.b, pode-se medir a resistividade de amostras planas com qualquer formato. O resultado que se obtém com esse método tem a vantagem de ser independente da forma da amostra. Para maiores detalhes consultar a referência [68].

As medidas de resistência de folha dos filmes de óxido de estanho deste trabalho foram obtidas com o arranjo linear das quatro pontas (Figura 29.a) sendo o espaçamento entre as pontas de 1,0 mm. Para que se evitassem distorções na leitura, todas as medidas foram efetuadas em duas direções perpendiculares entre si. Nenhuma medida apresentou diferenças maiores que 10% ao se variar a direção. Como a razão d/s para nossas amostras era maior que 10, pudemos tomar f_1 como sendo igual à unidade (Figura 30).

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Vários pesquisadores caracterizaram a estrutura cristalina de filmes de óxido de estanho por difração de raios-x (R-X). Eles abordaram vários fatores que influenciam a cristalinidade e a existência de fases nos filmes. Dentre esses fatores estão a temperatura do substrato durante a deposição, a pressão parcial de oxigênio na câmara de deposição, os tratamentos térmicos a que são submetidas as amostras e os efeitos da dopagem com átomos estranhos ao óxido.

Muranaka *et. al.* [52] depositaram seus filmes de óxido de estanho por evaporação reativa partindo de uma fonte de *Sn* puro. A identificação dos planos cristalinos correspondentes aos picos dos espectros de R-X de várias amostras, depositadas a diferentes temperaturas do substrato e P_{O_2} , possibilitou a reunião dos resultados no diagrama da Figura 31, o qual permite a identificação das fases presentes nos filmes depositados sob variadas condições.

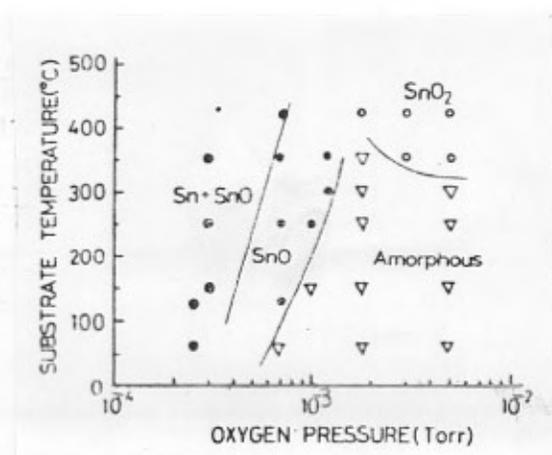


Figura 31 - Fases do sistema *Sn - O* presentes nas diversas regiões do plano da pressão parcial de oxigênio-temperatura do substrato . [52]

Advani e Jordan [22] utilizaram o "r.f. sputtering" para depositar filmes de óxido de estanho. O alvo utilizado foi de SnO_2 e as diferentes atmosferas na câmara de deposição continham razões O_2/Ar variáveis. As posições dos picos nos espectros de R-X foram identificadas como sendo do SnO_2 . Os autores atribuíram o alargamento das linhas ao pequeno tamanho dos cristalitos do filme e às tensões na rede cristalina. Essas tensões seriam oriundas das diferenças entre os coeficientes térmicos do substrato e do filme e da

presença de defeitos introduzidos no filme.

Lou e Lin [29] depositaram filmes de óxido de estanho por CVD mantendo a temperatura do substrato constante ($600^{\circ} C$), implantaram-nos com $As^{+}(100keV, 10^{15}cm^{-2})$ e submetem-nos a tratamentos isotérmicos ($275^{\circ} C$) a diversos intervalos de tempo. A influência de cada etapa do processo sobre a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes foi evidenciada pela análise dos espectros de R-X. A Figura 32 dá uma idéia da evolução do sistema frente aos já citados processos.

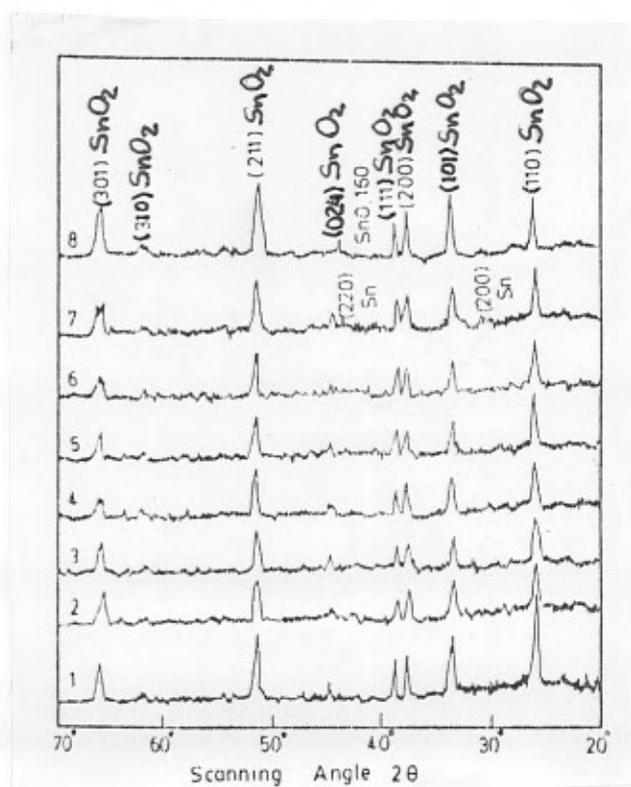


Figura 32 - Padrões de difração de Raios-X de filmes de SnO_2 depositados a $600^{\circ} C$, implantados com As^{+} de $100 keV$, dose = $10^{15} cm^{-2}$, tratados isotermicamente a $275^{\circ} C$: 1- como depositado ; 2- como implantado ; tratado termicamente por : 3- 0,5 min ; 4- 1 min ; 5- 10 min ; 6- 18 min ; 7- 28 min ; 8- 40 min . [29]

As principais observações feitas pelos autores foram : a) os efeitos da implantação (crescimento do fundo amorfo, alargamento e diminuição dos picos do SnO_2) requiseram 10 minutos de tratamento térmico (Figura 32.5) para que apenas se reobtivessem os resultados pós-deposição (Figura 32.1); b) o aumento do tempo dos tratamentos térmicos (18 e 28 min) fez com que alguns picos diminuíssem de intensidade, se alargassem e também que surgisse Sn metálico da redução do SnO_2 (Figuras 32.6 e 32.7).

Sundaram e Bhagavat [53,54] também seguiram com R-X a evolução da estrutura cristalina de filmes de óxido de estanho depositados por CVD. Nos filmes depositados a $400^\circ C$ a fase (policristalina) presente era a SnO_2 num fundo amorfo e o pico mais intenso era o correspondente ao plano (101). Após tratamentos a $600^\circ C$ os picos aumentavam de intensidade, provavelmente devido ao aumento da cristalinidade das zonas amorfas e ao crescimento dos grãos da fase cristalina original. Já os filmes tratados a 800° e a $1000^\circ C$ mostraram decréscimos na intensidade dos picos, sem, entretanto, alargá-los. O fato foi explicado em termos do aumento do número de grãos menores. Outro fato interessante foi que uma alteração na temperatura de deposição para $450^\circ C$ influiu na intensidade dos picos da fase SnO_2 : o máximo passava a ser o do plano (211), evidenciando a dependência da orientação preferencial dos grãos com a temperatura.

Madhusudhana Reddy *et al.* [55] evaporaram SnO_2 com um canhão de elétrons e estudaram o efeito da temperatura do substrato durante a deposição e da temperatura dos tratamentos térmicos isócronos (2 h) em oxigênio sobre a estrutura dos filmes de óxido de estanho. Na análise dos picos de R-X das amostras observaram que o processo de oxidação até o estágio final SnO_2 poderia seguir dois caminhos distintos, dependendo da temperatura do substrato : filmes depositados a $25^\circ C$ passavam por um estágio inter-

mediário (SnO) quando do tratamento a $350^\circ C$, o qual se transformava totalmente em SnO_2 a $600^\circ C$, enquanto que os filmes depositados a $350^\circ C$ formavam primeiro cristais de SnO , os quais passavam a coexistir com Sn_3O_4 ($400^\circ c$) para então transformarem-se em SnO_2 . Em virtude dos diferentes mecanismos, os cristais de SnO_2 exibiram orientações preferenciais distintas : o pico de maior intensidade era o correspondente ao plano (110), no primeiro caso e (101) , no segundo. A maior largura de linha dos picos do SnO_2 em alguns espectros foi atribuída pelos autores ao pequeno tamanho dos grãos, à tensão na rede e também à oxidação incompleta do óxido.

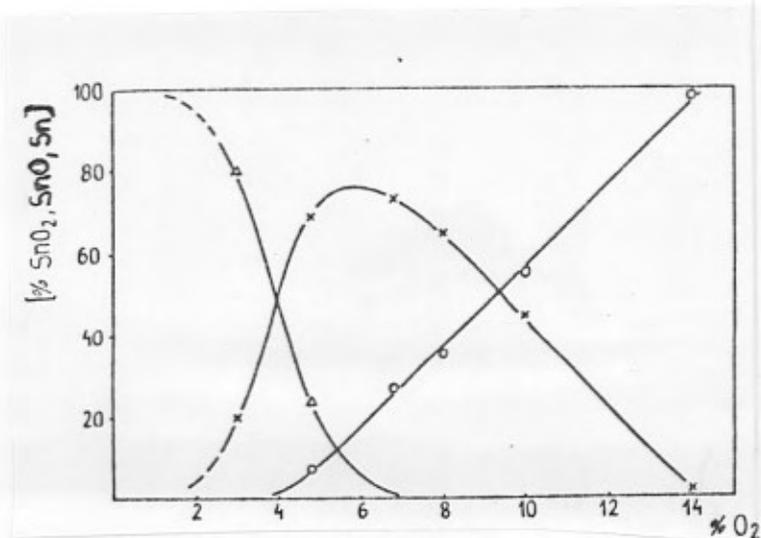
Choudhury *et al.* [56] , que também depositaram seus filmes por evaporação com canhão de elétrons, submeteram as amostras a tratamentos térmicos em vácuo ($P \sim 10^{-6} torr$) a várias temperaturas (272° a $607^\circ \pm 2^\circ C$) e observaram as seguintes etapas no decorrer do processo : filme amorfo $\rightarrow SnO + Sn_3O_4 \rightarrow SnO + SnO_2 \rightarrow SnO_2 + \beta Sn$.

Upadhyay *et al.* [28] estudaram o efeito da concentração do fósforo (P) como dopante sobre a cristalinidade de filmes de óxido de estanho depositados por CVD. Os resultados indicaram que quando a concentração de P em peso na solução-mãe era de 3,7% observavam-se os picos do SnO_2 (policristalino) sobre um fundo amorfo, enquanto que quando a concentração era de 6,7% a estrutura resultante era amorfa.

Leja *et al.* [57] depositaram filmes de óxido de estanho por "sputtering" reativo em ambientes com diferentes razões de concentração O_2/Ar . Os resultados de R-X dos filmes preparados com misturas com até 10% de O_2 evidenciaram a presença de $\alpha - SnO$ e $\beta - Sn$, enquanto que a fase SnO_2 só aparecia a partir de 10% de O_2 . Todavia, os dados fornecidos pelos espectros Mössbauer mostraram que o SnO_2 já estava presente nas deposições com concentrações de O_2 acima de 4%, provavelmente como solução sólida

na matriz de $\alpha - SnO$, com um ordenamento apenas de curto alcance. Com a utilização dessas duas técnicas complementares, os autores puderam levantar o diagrama da Figura 33, mostrando o intervalo de estabilidade de cada uma dessas fases.

Figura 33 - Percentual das fases presentes nos filmes de SnO_x em função da concentração de oxigênio na mistura $Ar - O$. \circ - SnO_2 ; \times - SnO ; Δ - Sn . [57]



Uen *et al.* [58] também utilizaram as potencialidades dessas duas técnicas para estudarem o efeito, sobre a formação de fases, da temperatura do substrato, da concentração de oxigênio e da existência ou não de descarga durante a evaporação de seus filmes pelo método resistivo reativo.

2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS DE CONVERSÃO

As análises que utilizaram a espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) fixaram-se nos elétrons de conversão emitidos em 83% dos eventos de desexcitação do núcleo ^{119}Sn (transição $23,8\text{ keV}$) com energia de $19,6\text{ keV}$. Devido à profundidade de escapamento desses elétrons de conversão, a camada superficial medida é de aproximadamente $1\mu\text{m}$, sendo que aproximadamente $2/3$ dos elétrons são originados nos $0,5\mu\text{m}$ mais externos [59].

A espectroscopia Mössbauer é uma importante ferramenta na identificação das propriedades cristalinas e físico-químicas dos materiais na escala atômica. Essas propriedades são “invisíveis” a outras técnicas (R-X, etc.), as quais poderiam levar a classificar o material simplesmente como amorfo, por exemplo. Outras informações extraídas a partir dos parâmetros Mössbauer são a identificação das fases cristalinas presentes e até a detecção de defeitos estruturais, tais como vacâncias, na amostra. A seguir, são discutidas algumas das análises mais interessantes encontradas na literatura.

Os parâmetros Mössbauer obtidos por Leja *et al.* [60] ao caracterizarem filmes de óxido de estanho depositados por “sputtering” reativo d.c. a diversas pressões parciais de oxigênio estão na Tabela 2. O que se depreende dos dados é que a fração composicional devida ao SnO_2 aumenta com a concentração de O_2 na mistura gasosa, enquanto que a de SnO diminui, sendo que a altas concentrações de O_2 somente a fase SnO_2 está presente. Devido à pequena fração sem recuo do Sn à temperatura ambiente (cerca de nove vezes menor que a do SnO_2) o espectro Mössbauer a 293 K da amostra com 4,8% de

O_2 apareceu livre das linhas que poderiam ser atribuídas àquela fase. Já à temperatura de nitrogênio líquido (78 K), na qual as frações sem recuo do Sn , SnO , e SnO_2 são comparáveis, a fase Sn foi encontrada participando do filme.

x_{O_2}	TEMP.	β Sn			α SnO				SnO ₂				
		I _s	Q _s	χ_{Sn}	I _s	Q _s	Γ	χ_{SnO}	I _s	Q _s	Γ	χ_{SnO_2}	
4.8	293 K	-	-	-	2.57	1.31	0.83	-	-0.07	0.69	0.71	-	
	78 K	2.56	0.68	24	2.66	1.33	0.85	69	0.03	0.57	0.81	7	
6.8	293 K	-	-	-	2.42	1.80	1.08	-	0.40	0.75	0.96	-	
	78 K	-	-	-	2.63	1.86	1.09	73	0.52	0.90	1.10	27	
8	293 K	-	-	-	2.58	1.91	1.01	-	0.23	0.65	1.12	-	
	78 K	-	-	-	2.66	1.97	1.11	65	0.39	0.78	1.11	35	
13.8	293 K	-	-	-	-	-	-	-	-0.05	0.53	0.72	100	
	78 K	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.56	0.79	100	
67	293 K	-	-	-	-	-	-	-	-0.07	0.58	0.73	100	
100	293 K	I _s , Q _s and Γ in mm/s.						-	-	-0.05	0.55	0.83	100
	78 K							-	-	0.06	0.53	0.71	100

Tabela 2 - Parâmetros Mössbauer das várias fases em função da pressão parcial de

oxigênio no plasma do “sputtering”. [60]

Collins *et al.* [61] estudaram a natureza e o grau de amorfização de filmes de SnO_x depositados por evaporação reativa mantendo a temperatura do substrato próxima a do nitrogênio líquido. Ao compararem os dados obtidos pelos espectros Mössbauer (Figura 34) (largura de linha, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar) com os tabelados para o SnO_2 (policristalino) e SnO (cinza), eles observaram que os dois estados de oxidação (Sn^{2+} , Sn^{4+}) presentes nos filmes apareciam com seus parâmetros Mössbauer maiores que os seus análogos cristalinos (Tabela 3). O fato foi descrito como sendo consequência de uma distorção na rede cristalina : o aumento nos desdobramentos quadrupolares tanto do SnO_2 quanto do SnO dever-se-iam mais provavelmente a uma alongação da ligação axial $Sn - O$, enquanto que o deslocamento isomérico mais positivo sugeriria que a densidade de elétrons s no núcleo seria maior na amostra amorfa, o que é consistente com a hipótese de maiores distância interatômicas, uma vez que o oxigênio removeria menos elétrons dos íons de Sn . Outra conclusão, evidenciada pela Figura 34 , foi que a reação de oxidação do Sn em baixas temperaturas formava tanto os estados com valência 4+ quanto os 2+ . Já a temperaturas mais elevadas, a área relativa à espécie Sn^{2+} ia diminuindo, permitindo a suposição de que o estado (2+) seria um estágio intermediário no processo de oxidação até o estado final (4+).

Sample	Linewidth (FWHM) Γ (mm/sec)	Isomer shift δ (mm/sec)	Quadrupole splitting Δ (mm/sec)
$Sn^{4+}O_2$			
Amorphous (sample B)	1.04(1)	+0.129(3)	0.701(6)
crystalline	0.965(16)	+0.004(3)	0.499(13)
$Sn^{2+}O$			
Amorphous (sample B)	1.23(2)	+2.871(7)	1.71(2)
crystalline (grav)	0.916(8)	+2.678(3)	1.36(1)

Tabela 3 - Parâmetros Mössbauer obtidos no ajuste das curvas experimentais. [61]

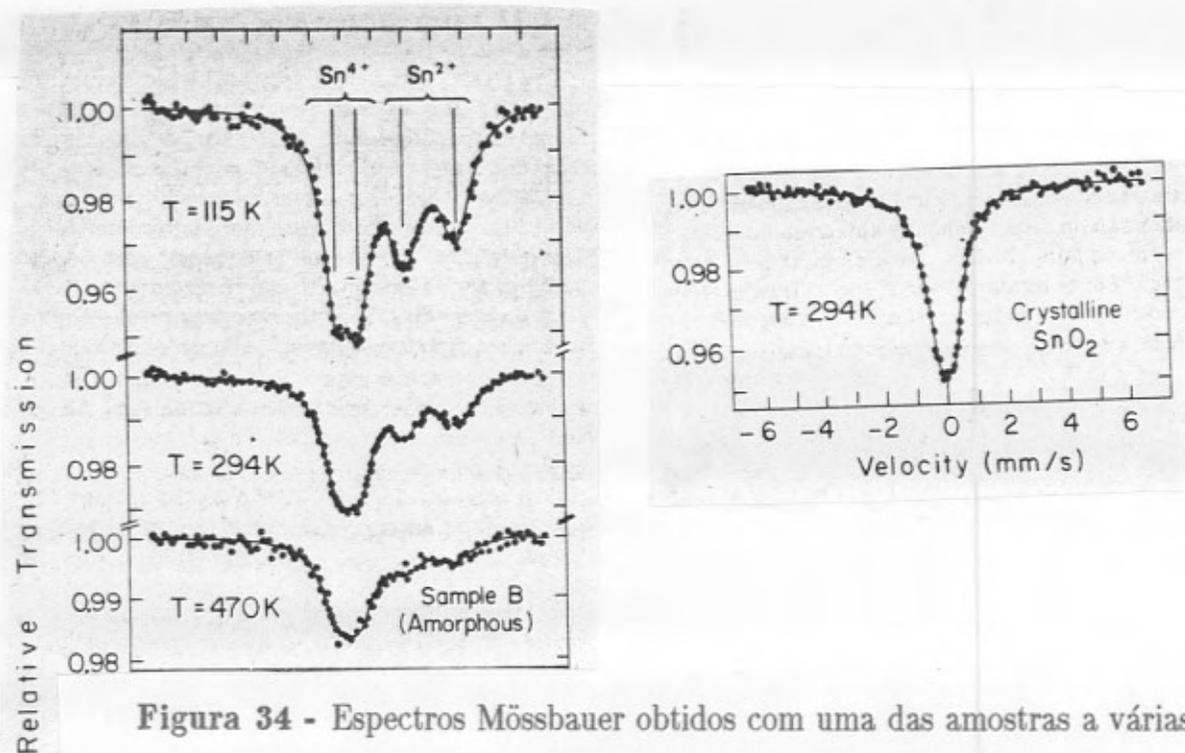


Figura 34 - Espectros Mössbauer obtidos com uma das amostras a várias temperaturas e espectro obtido à temperatura ambiente de SnO_2 cristalino para comparação. [61]

Varnek e Chernyshev [62] determinaram com exatidão a simetria das linhas do dubleto quadrupolar do SnO_2 policristalino. O resultado obtido foi que realmente existia uma assimetria espectral, mas que ela tinha o sinal contrário ao previsto pelos cálculos que consideravam o efeito Gol'danskii-Karyagin. O fato de o pico da esquerda do dubleto ter maior intensidade que o da direita foi relacionado, então, com a falta de equivalência das larguras dos dubletos, as quais poderiam advir de variações nos deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares de átomos de Sn em posições distintas. No caso do óxido de estanho IV a assimetria espectral estaria relacionada à falta de estequiometria do composto, o que, como já foi discutido anteriormente, é o que ocorre com esse semicondutor

2.5 ESPECTROSCOPIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD

A espectroscopia por retroespalhamento de partículas α ou Rutherford (RBS) permite que, a partir de seus espectros, se determine o grau de pureza (concentração e localização de contaminantes) dos filmes, a espessura e, em alguns casos, a estequiometria das camadas e também que se obtenha o perfil de concentração dos vários componentes do sistema, inclusive de dopantes introduzidos propositalmente a fim de alterar as propriedades do material . Apesar de toda essa potencialidade, o único artigo encontrado na literatura que utilizou essa técnica de análise o fez com o objetivo de constatar se o *Cl*, impureza normalmente presente em quantidades apreciáveis nos filmes depositados por CVD ou “spray”-pirólise, conseguia ser removido dos filmes de SnO_2 por tratamento térmico em ambiente com hidrogênio, fato que foi comprovado [63].

Capítulo 3

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DEPOSITADOS POR “SPUTTERING” REATIVO SUBMETIDOS A TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AMBIENTES OXIDANTES E REDUTORES

3.1 INTRODUÇÃO

A primeira fase do presente trabalho resultou num artigo, já publicado [43], que é o conteúdo base deste capítulo. O objetivo dessa etapa foi caracterizar os filmes de SnO_x depositados por “magnetron sputtering” reativo e verificar quais as modificações ocorridas nas propriedades elétricas e estruturais desses filmes ao serem submetidos a tratamentos térmicos em ar e gás de cozinha (GLP).

A descrição dos detalhes experimentais sobre a deposição dos filmes pressupõe um conhecimento básico sobre esse método de deposição, o qual foi descrito na seção 1.4.1 . Já a análise dos resultados obtidos reporta o leitor ao capítulo 2 , onde estão os subsídios que permitem compreender melhor as interpretações feitas e as conclusões a que se chegou.

3.2

CHARACTERIZATION OF TIN OXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE SPUTTERING

F. C. STEDILE AND B. A. S. DE BARROS, JR.

Instituto de Física, UFRGS, 91500 Porto Alegre (Brasil)

C. V. BARROS LEITE AND F. L. FREIRE, JR.

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22452 Rio de Janeiro (Brasil)

I. J. R. BAUMVOL AND W. H. SCHREINER

Instituto de Física, UFRGS, 91500 Porto Alegre (Brasil)

(Received August 16, 1988; accepted November 29, 1988)

SnO_x Thin films deposited by reactive sputtering are characterized by conversion electron Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, nuclear resonant scattering and Rutherford backscattering analyses and sheet resistance measurements. The samples were submitted to thermal annealing and exposed to butane gas. The highly disordered as-deposited thin film is modified under thermal processing and gas exposure, changing the oxygen vacancy concentration. This behaviour should affect the steady state response of tin oxide sensors.

1. INTRODUCTION

Tin oxide films have received widespread attention owing to their unique technological potential. Applications range from contacts in liquid crystal displays and amorphous silicon solar cells through trimmed resistors in hybrid circuits to gas sensors. The leading characteristics of tin oxide films are their high transparency to the visible spectrum together with their rather high electrical conductivity.

Stoichiometric, crystalline SnO_2 has the rutile tetragonal symmetry with two formula units per unit cell. The lower and upper valence bands have a density of states dominated by O 2s and O 2p states respectively, while the conduction band ($t_g = 3.6 \text{ eV}$) is dominated by Sn 5s and 5p states¹.

All methods of thin film deposition lead to off-stoichiometry SnO_x . While SnO_2 has a very high resistivity (about $10^8 \Omega \text{ cm}$), SnO_x films present a conduction electron concentration between 10^{19} and 10^{20} cm^{-3} (ref. 2). The oxygen vacancy point defects in SnO_x act as shallow donors³ and conduction electrons become readily available as a result of thermal donor ionization.

The gas sensing properties of SnO_x thin films have been known for a long time and the first commercial (thick film) tin oxide sensor was patented in 1970⁴. Since then, and despite the wealth of publications (for example ref. 5) there seems not to exist a consensus on how a thin SnO_x film senses the ambient gas. With minor variations there are basically two viewpoints for the observed conductivity changes. The first and more popular is a kind of conductance modulation via a band bending

model, perhaps best described by Windischmann and Mark⁶. Fundamental to this model is the existence of chemisorbed ions of a sensitizing gas on the SnO_x thin film. These ions would draw charges from the film to become chemisorbed. Ions of opposite sign would remain in the film. The electrostatic field thus created bends the energy bands or, in other words, the adsorbed ions modulate the electric transport within the film. The gas to be sensed now reacts on the film surface with the adsorbed ions. On desorption the earlier drawn charges would drift back to the bulk of the film which now in turn becomes more conductive. The complete scheme of adsorption and desorption is quite complex with delicate limits set on the various reaction energies involved. The viewpoint of bulk conductivity change is opposed to this surface model. This model assumes that the bulk defect concentration of the non-stoichiometric SnO_x varies because of the diffusion of atomic species from the gas phase through the surface to the film interior, thus modifying the conductivity. Several articles support this point of view⁷⁻⁹ because SnO_x seems to be easily and rapidly reducible by hydrogen and hydrocarbons or even by electron beams.

This study was undertaken to investigate the possible changes inside thin SnO_x films submitted to different treatments and gas ambients.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Thin SnO_x films were deposited on oxidized Si(100) substrates by reactive sputtering using a d.c. magnetron sputtering evaporator. The sputtering conditions were as follows: $V_{dc} = 2$ kV; $i_{dc} = 8$ mA; $P_{Ar} = 2 \times 10^{-4}$ Torr; $P_{Ox} = 1 \times 10^{-4}$ Torr; target 99.999% Sn; $d_{\text{target-substrate}} = 5$ cm; $T_{\text{substrate}} < 100$ °C; deposition rate, 30 \AA min^{-1} ; deposition time, 30 min.

We report here on the analysis of sputtered SnO_x films prepared under the following conditions: as deposited, heat treated at 400 °C for 4 h in air and heat treated at 400 °C for 4 h in air and then exposed to 100 Torr of commercial butane gas at 400 °C.

Sheet resistance measurements and ¹¹⁹Sn conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and depth profiling of oxygen by nuclear resonant scattering (NRS) techniques were employed to characterize the SnO_x thin films. Of these techniques, only NRS needs some comments in view of the scarce literature on the use of this method. Direct oxygen depth profiling can be performed using nuclear reactions such as ¹⁶O(d, p)¹⁷O, ¹⁸O(p, α)¹⁵N, and the resonant ¹⁶O(α, α)¹⁶O scattering with 3.045 MeV α particles. This last resonance is highly sensitive and it provides a finer probe as far as depth profiling is concerned owing to the narrow resonance width (10 keV). At 3.045 MeV the resonance occurs at the external oxide surface. For higher incident energies the α particles lose energy within the oxide and the resonance occurs in deeper layers. In going from α particle incident energies of 3.020 MeV to 3.160 MeV at intervals of 2.6 keV depth profiling is easily accomplished¹⁰. The depth scales are built up in units of micrograms per square centimetre. If the oxide has a variable composition the mass density is not constant over the range of the oxide layer. So, because of the dependence of the stopping power on the stoichiometry, the depth scale cannot be linearly translated into a length scale. Depth resolution is $6 \mu\text{g cm}^{-2}$ and the error in

the oxide atomic composition is about 5%. A sample of silicon with an oxide layer of homogeneous composition SiO_2 of 4000 Å thickness was also irradiated and analysed under the same conditions. This served for normalization. The experimental geometry will be explained in the caption to Fig. 2.

3. RESULTS

Figure 1, spectrum a, shows the CEMS results for the sputter-deposited SnO_x films. The as-deposited film shows two main components. The first is an electric quadrupole doublet with isomer shift δ around 0 mm s^{-1} (the same as for SnO_2), responsible for most of the spectral area. This doublet has a quadrupole splitting ΔE_Q that was described by Collins *et al.* as being due to amorphous SnO_2 . The

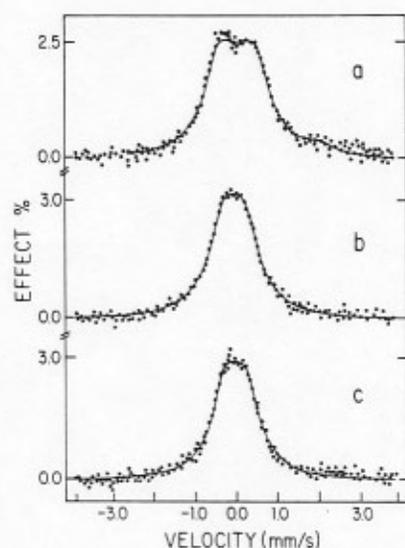


Fig. 1. CEMS spectra of the thin films SnO_x samples: spectrum a, as deposited; spectrum b, annealed in air at 400°C ; spectrum c, annealed in air at 400°C and exposed to commercial butane. The fitting parameters for the different components of the spectra are given in Table I.

TABLE I

PARAMETERS EXTRACTED FROM THE FITTING OF THE ^{119}Sn CONVERSION ELECTRON MÖSSBAUER SPECTRA OF THE SnO_x THIN FILM SAMPLES SUBMITTED TO DIFFERENT TREATMENTS

Sample	ΔE_Q (mm s^{-1})	δ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	Components
As deposited	0.76	0.06	0.93	Amorphous SnO_x
		—	2.00	0.90
Annealed in air at 400°C	0.51	-0.03	0.89	Crystalline SnO_x
Annealed in air at 400°C and exposed to butane gas at 400°C	0.49	0.01	0.81	Crystalline SnO_x

Isomer shifts are given with respect to BaSnO_3 . Typical errors are 10% for the electric quadrupole interaction energy ΔE_Q and for the linewidth Γ at half-maximum and 5% for the isomer shift δ .

asymmetry that is observed in this quadrupole doublet is due to the lack of stoichiometry in the oxide as reported by Varnek and Chernyshev¹². The departure of the as-deposited film from the ideal SnO₂ stoichiometry is confirmed below by the NRS results. The second component, with a rather small relative spectral area, can be associated with the α -Sn singlet, which has an isomer shift δ around 2 mm s⁻¹ (ref. 13). The α -Sn component has not been detected earlier and is seen for the first time in our measurements (see for comparison work by Leja and coworkers^{14,15}). Clearly spectrum a of Fig. 1 rules out the presence of SnO and β -Sn. The parameters extracted from the fitting of Fig. 1, spectrum a, are given in Table I. Figure 1, spectrum b, shows the CEMS spectrum for the sample heat treated in air. This spectrum is a typical crystalline SnO₂ Mössbauer spectrum with only one component: an electric quadrupole doublet (not resolved experimentally) around zero isomer shift ($\delta = 0$ mm s⁻¹). As one can see in Fig. 1, spectrum b, the quadrupole doublet is now rather symmetric which indicates a more complete oxide. Indeed, the NRS results confirm this picture. The linewidth Γ for this quadrupole doublet is still slightly higher than that reported in the literature (see Table I). The α -Sn contribution is not seen in this spectrum. Finally, Fig. 1, spectrum c, shows the CEMS spectrum for the sample heat treated in air and then exposed to gas in the above-described conditions. This spectrum resembles very much Fig. 1, spectrum b, except for a slightly smaller linewidth Γ (see Table I) and the reappearance of a pronounced asymmetry in the quadrupole interaction doublet, indicating again a lack of stoichiometry, a fact which is confirmed by NRS.

Figure 2 shows a typical yield spectrum for high energy ($E = 3.088$ MeV) incident α particles scattered from a thin film sample. This spectrum can be divided into two parts, namely the elastic backscattering yield and the resonant scattering yield due to the $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ resonance. Concerning the usual elastic RBS part, we note the tin backscattering peak followed at lower energies by the SiO₂/Si substrate signals. Superimposed on the silicon signal is the broad elastic oxygen backscattering signal which is due to the oxygen in the SnO_x film and in the SiO₂

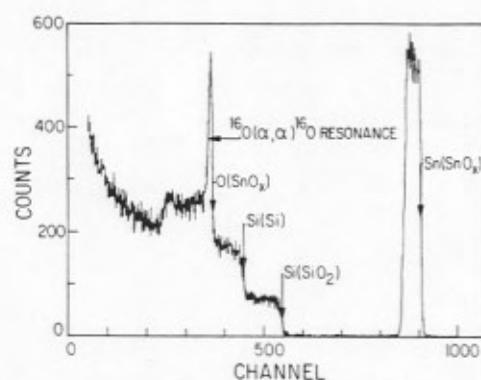


Fig. 2. Yield spectrum of $^4\text{He}^{2+}$ scattered from an SnO_x thin film annealed in air. The tin oxide was deposited on an SiO₂/Si substrate. The energy of the incident α particle beam was 3.088 MeV. The beam formed an angle of 60° with the film normal. The position of the detector was at 165° relative to the incident beam. The arrows in the spectrum indicate the outer surfaces of the layers. Superimposed on the broad oxygen elastic backscattering signal we find the sharp peak due to the $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ resonance.

substrate. It is important to notice that this spectrum confirms the quality of the tin oxide films, which are free of contaminants. Not even the backscattering signal due to argon, which is used in the sputtering plasma, is seen in the spectrum. The sharp resonant peak whose integral is used¹⁰ to build up the O:Sn ratio *vs.* energy curves of Fig. 3 appears superimposed on the broad oxygen signal.

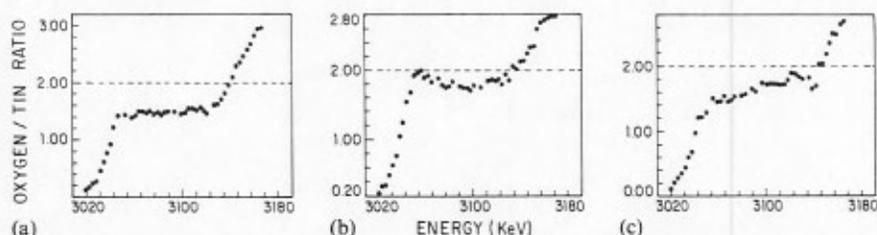


Fig. 3. O:Sn ratios as obtained from the elastic and nuclear resonance spectra: (a) as deposited; (b) annealed in air; (c) annealed in air and exposed to butane (see text).

Figure 3(a) shows the O:Sn ratio profile for the as-deposited SnO_x film on the SiO_2 substrate. We see that the as-deposited film has a uniform oxygen concentration with an average formula $\text{SnO}_{1.5}$. This O:Sn ratio is somewhat lower than that reported in earlier Auger results on sputtered films¹⁶ under similar sputtering conditions. At higher incident energies we notice a rapid increase in the oxygen concentration due to the presence of the SiO_2 substrate. Since the stopping cross-section for α particles at the nuclear resonance energy is lower for silicon than for tin, the SiO_2 layer which is eventually analysed by this resonance is always thicker than the correspondent layer for SnO_x . This fact, together with the difference in oxide densities, explains the rapid increase in the O:Sn ratio at the SnO_x - SiO_2 interface. Therefore at this interface the O:Sn ratio should not be taken quantitatively. Figure 3(b) indicates that an annealing at 400°C in air leads to an almost stoichiometric SnO_2 thin film at the surface. The oxygen concentration decreases on going from the surface to the interior of the film. This indicates that the oxidation in air is driven by diffusion and is consistent with previous electrical resistivity results¹⁷. Finally, Figure 3(c) shows the results for the SnO_x film exposed to butane. We notice a clear oxygen depletion in the outermost surface and also at deeper layers of the SnO_x thin film, although it becomes less accentuated as we go away from the external surface into the oxide film.

Table II displays the sheet resistance results. We see decreasing values for R_s starting with the as-deposited thin film until reaching the gas-exposed annealed film.

TABLE II
SHEET RESISTANCE R_s MEASUREMENTS OF SnO_x THIN FILM SAMPLES SUBMITTED TO DIFFERENT TREATMENTS

Treatment	R_s (Ω/\square)
As deposited	2.7×10^6
Annealed in air at 400°C	1.2×10^5
Annealed in air at 400°C and doped with gas at 400°C	1.0×10^4

These results can be understood as follows. The as-deposited film, despite the low oxygen content, has an amorphous structure which leads to a high resistance. Annealing in air produces a more ordered structure and promotes the further oxidation of the film. The two mechanisms compete. While the ordering of the structure leads to a less resistant film, the oxidation draws the SnO_x near to its stoichiometric oxide (SnO_2), *i.e.* diminishes its defects which are responsible for the conductivity, increasing the film resistance. The net result is the decrease in the sheet resistance by one order of magnitude, indicating that the first effect is dominant. Gas exposure reduces (in the chemical meaning) somewhat the film and the resistance drops again, owing to the enhancement of charges in the conduction band.

In Fig. 4 we show the X-ray diffractograms for the as-deposited SnO_x thin film (Fig. 4(a)), where a spectrum characteristic of an amorphous structure is seen, and for the sample annealed at 400°C in air (Fig. 4(b)), where the diffraction peaks corresponding to polycrystalline SnO_2 are observed.

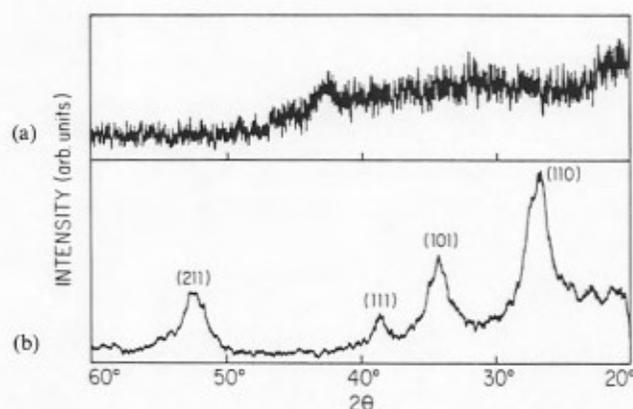


Fig. 4. X-ray diffractograms (using $\text{Cu K}\alpha$ radiation) for the SnO_x thin films (a) as deposited and (b) annealed in air. The indices in (b) indicate some of the reflection planes of crystalline SnO_2 .

4. CONCLUSIONS

The magnetron d.c. reactive sputtering technique leads to amorphous, highly resistive and defective tin oxide thin films with α -Sn precipitates.

Annealing of the film in air at 400°C produces several effects: the stoichiometry becomes very close to that of SnO_2 , especially at the film surface, and departs from it in deeper layers, owing to the limited in-diffusion of oxygen; α -Sn is seen to disappear and the structure becomes ordered.

Butane gas exposure of annealed films again produces oxygen-deficient tin oxide and a clear oxygen depletion at and near the external surface of the thin film. The depletion produces a further drop in the sheet resistance.

All this means that it is fairly easy to change the oxygen vacancy concentration, not only at the outer surface but also in the interior of the tin oxide film, by means of thermal treatments and exposure to different gas ambients.

In conclusion, this work shows clearly the effects of annealing on the stoichiometry of reactively sputtered SnO_x thin films. These effects should not be overlooked in the models that describe the gas sensing properties of this material.

The characterization techniques employed are not apt to reveal whether, in addition to the stoichiometry changes, the thin films also suffer a doping effect caused by the inclusion of impurities, radicals or hydrocarbons when exposed to different gas environments. Work is in progress to clarify the situation further.

REFERENCES

- 1 J. Robertson, *J. Phys. C*, 12 (1979) 4767.
- 2 Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1972) 299C.
- 3 J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 30 (1984) 3520.
- 4 N. Taguchi, *U.S. Patent 3,631,436*, February 12, 1970.
- 5 G. Heiland, *Sens. Actuators*, 2 (1982) 343.
- 6 J. Watson, *Sens. Actuators*, 5 (1984) 29.
- 7 D. Baresel, W. Gellert, W. Sarholtz and P. Scharner, *Sens. Actuators*, 6 (1984) 35.
- 8 H. Windischmann and P. Mark, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 627.
- 9 T. W. Capehart and S. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18 (1981) 393.
- 10 J. H. Thomas III, *Appl. Phys. Lett.*, 42 (1983) 794.
- 11 Y. Shapira, *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 5696.
- 12 B. K. Patnaik, C. V. Barros Leite, G. B. Babtista, E. A. Schweikert, D. L. Cocke, L. Quinones and N. Magnussen, *Nucl. Instrum. Methods B*, (1988) to be published.
- 13 G. S. Collins, T. Kachnowski, N. Benczer-Koller and M. Pasternak, *Phys. Rev. B*, 19 (1979) 1369.
- 14 V. A. Varnek and A. P. Chernyshev, *Inorg. Mater.*, 18 (1982) 700.
- 15 J. W. Petersen, G. Weyer, S. Damgaard and H. L. Nielsen, *Z. Phys. B*, 38 (1980) 313.
- 16 E. Leja, J. Korecki, K. Krop and K. Toll, *J. Phys., Colloq. C 2*, 40 (1979) 408.
- 17 E. Leja, T. Pisarkiewicz and A. Kolodziej, *Thin Solid Films*, 67 (1980) 45.
- 18 S. C. Chang, *IEEE Trans. Electron Devices*, 26 (1979) 1875.
- 19 G. N. Advani, P. Kluge-Weiss, P. Longini and A. G. Jordan, *Int. J. Electron.*, 48 (1948) 403.

Capítulo 4

EFEITOS DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E COMPOSICIONAIS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DEPOSITADOS POR “SPUTTERING” REATIVO

4.1 INTRODUÇÃO

A segunda fase do trabalho constituiu-se na análise das conseqüências da dopagem dos filmes de SnO_2 , feita por implantação de diversos íons, e dos tratamentos térmicos em ar e vácuo a que foram submetidos os filmes nas diversas etapas do processo. Esses resultados foram reunidos num artigo aceito para publicação em *Thin Solid Films* (março de 1990) apresentado no final do Capítulo. Como na primeira fase do trabalho, os filmes de óxido

de estanho foram depositados por “magnetron sputtering” reativo (ver seção 1.4.1) . Após terem sido submetidos a diferentes tratamentos térmicos, os filmes foram caracterizados por *NRS*, *R_S* e *RBS* (ver capítulo 2) e, então, implantados com diferentes íons.

A implantação iônica foi escolhida como método de dopagem dos filmes devido às vantagens que oferece frente às outras técnicas correntemente utilizadas no caso do *SnO₂* (ver seção 1.5) : CVD, “spray”-pirólise, coprecipitação e evaporação de multicamadas. No processo de implantação iônica (ver abaixo) pode-se ter uma resolução em massa do dopante que permite que seja separado o elemento a ser introduzido na amostra de outros elementos ou mesmo isótopos indesejáveis. Além disso, pode-se programar a profundidade da implantação e a concentração dos dopantes com muita acuidade, escolhendo a energia do feixe de íons e a dose desejadas. Também se pode controlar, com alterações na corrente do feixe iônico e/ou na massa do íon bombardeante a quantidade de danos causados à estrutura da amostra.

Esse método de dopagem consiste basicamente na produção do íon desejado, através de uma fonte de íons ; separação desse tipo de íon, através de uma extração por um campo elétrico seguida de uma análise baseada na relação carga-massa dos íons por um campo magnético ; aceleração do feixe iônico por campos elétricos até a velocidade ou energia cinética desejadas , focalização e varredura do feixe feitas por lentes eletromagnéticas ; e bombardeamento das amostras na câmara de alvos , sendo que todo o sistema fica

conectado a bombas de vácuo que mantêm a $P \sim 10^{-5} Torr$ (Figura 35).

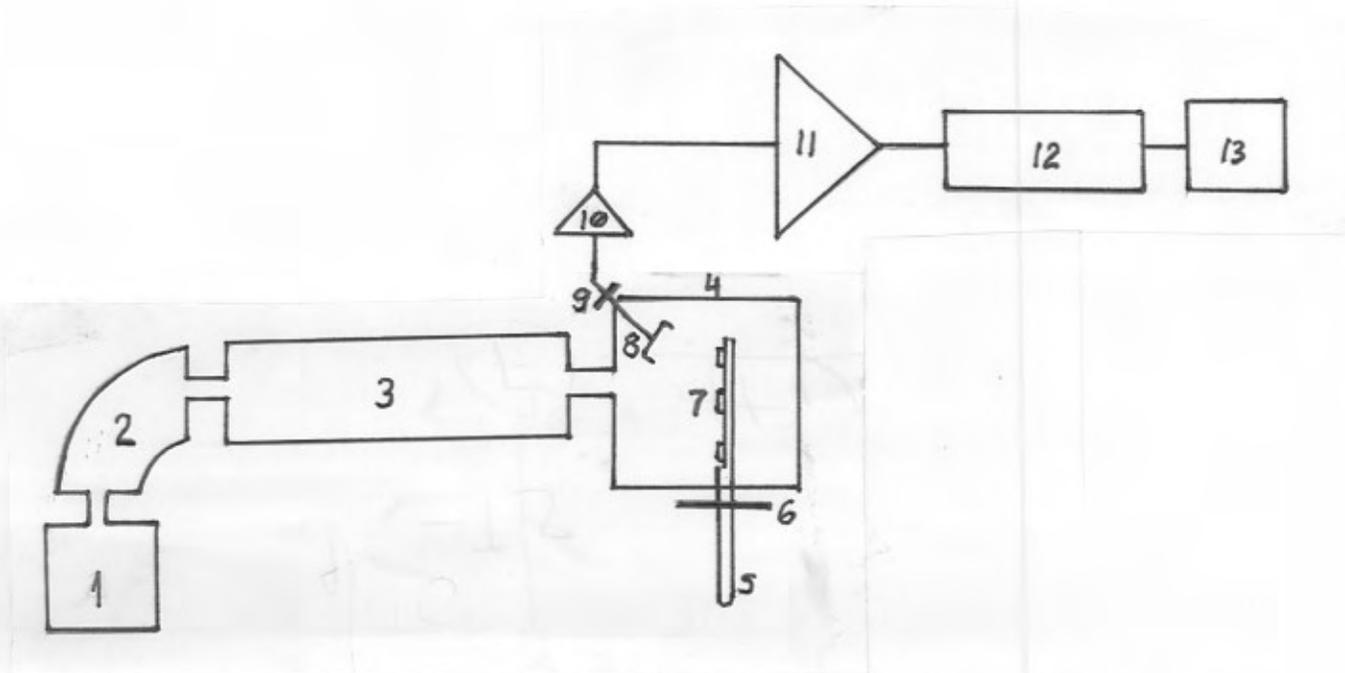


Figura 35 - Esquema do equipamento utilizado para implantação iônica e medidas de RBS no IF-UFRGS. O acelerador de íons foi fabricado pela High Voltage Engineering Europe B.V. (HVEE). Os elementos representados são : 1- fonte de íons , 2- separador magnético , 3- acelerador e sistema de lentes eletromagnéticas , 4- câmara de alvos , 5- porta-amostras , 6- goniômetro para controlar o ângulo de incidência do feixe , 7- amostra , 8- detector das α (RBS) , 9- goniômetro para controlar o ângulo de detecção das partículas α retroespalhadas (RBS) , 10- pré-amplificador , 11- amplificador , 12- analisador multicanal , 13- computador.

De modo geral, a incidência de um feixe iônico sobre um material , ou seja, a interação dos íons com o sólido, pode causar vários processos nucleares e eletrônicos (Figura 36).

Dos processos nucleares de emissão, os chamados produtos de reações nucleares são a base da análise por NRS, os espalhados elasticamente, da análise por RBS e a ejeção de átomos do alvo é a base do método de deposição utilizado : "sputtering".

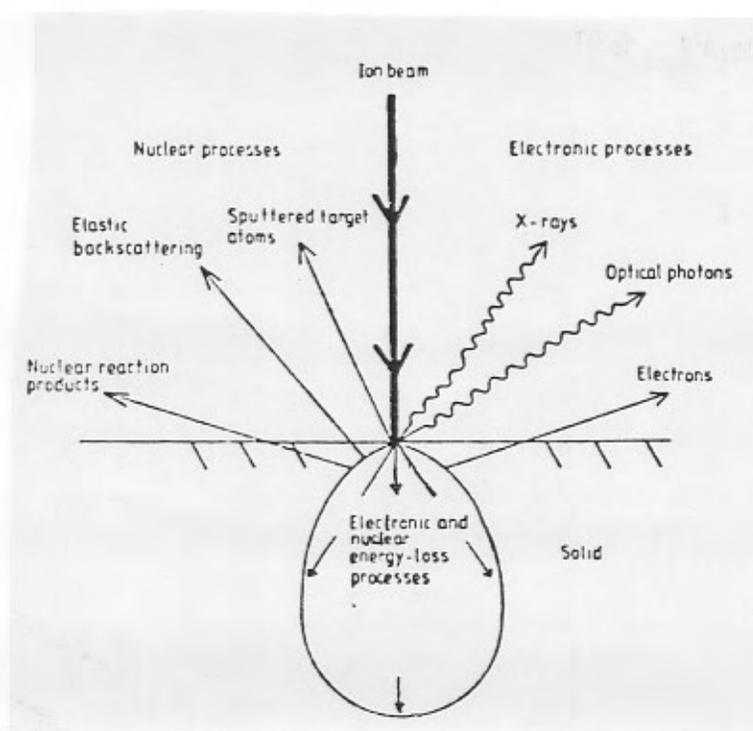


Figura 36 - Processos de interação íon-sólido. [64]

Outro aspecto da incidência de feixes iônicos é a modificação do material bombardeado. Quando um íon penetra num sólido, ele sofre uma sucessão de colisões com os átomos do alvo que fazem com que ele vá transferindo sua energia cinética até parar a uma certa profundidade. Os principais processos de modificação do material devidos a essa transferência de energia estão esquematizados na Figura 37. A implantação iônica é um desses processos (Figura 37.a). Ela leva à construção de um perfil de concentração

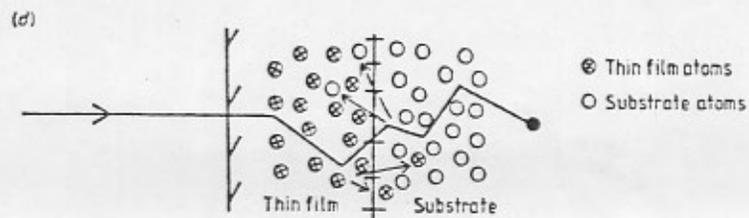
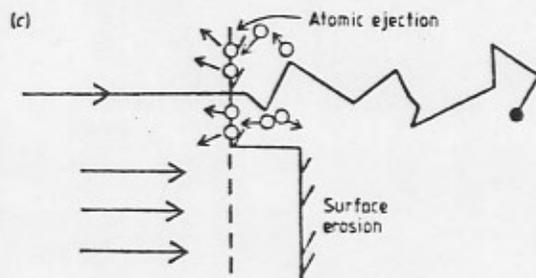
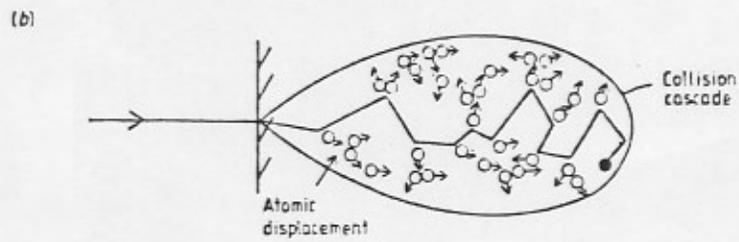
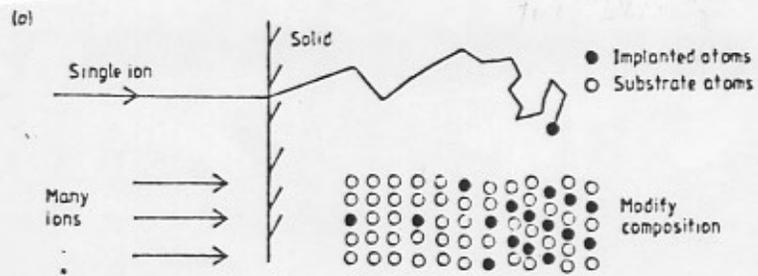
de átomos estranhos dentro do sólido, permitindo a alteração da composição nas proximidades da superfície. A distribuição desses átomos estranhos depende da energia e dos processos de freamento dos íons.

As colisões nucleares podem resultar também no deslocamento de átomos da rede (Figura 37.b). Um único íon pesado pode deslocar dezenas ou mesmo centenas de átomos da rede, dentro de um volume vizinho à sua trajetória. A consequência disso é a criação de defeitos estruturais no material.

Outro efeito das colisões nucleares é a ejeção de um ou mais átomos-alvo que estejam nas proximidades da superfície ("sputtering") (Figura 37.c).

Ainda na Figura 37.d vê-se que o bombardeamento também pode causar mistura atômica. O transporte de átomos dá-se por diferentes processos, dependendo das condições em que se efetua a irradiação. Essas migrações provocam alterações na estrutura, composição, originam transformações de fase, etc.

Figura 37 - Processos básicos de modificação de materiais por feixes de íons : ●— átomos implantados ; ○— átomos do substrato ; ⊗— átomos do filme . (a) implantação iônica , (b) danos , (c) "sputtering" , (d) mistura . [64]



No que se segue vamos nos ater apenas no que concerne à implantação iônica e suas conseqüências, dentro dos limites de energia de incidência usuais (de 10 a 500 keV). Os aspectos mais relevantes da questão são os mecanismos de perda de energia e a profundidade de penetração (alcance do íon). Os principais mecanismos de perda de energia são por excitação eletrônica dos átomos do material, ou perda de energia eletrônica, e por colisão elástica entre os íons e os núcleos do alvo, ou perda de energia nuclear. A perda de energia total por unidade de comprimento, ou poder de freamento total, pode ser descrita, então, como a soma das contribuições nucleares (n) e eletrônicas (e) :

$$\frac{dE}{dR} = \left(\frac{dE}{dR}\right)_n + \left(\frac{dE}{dR}\right)_e \quad (4.1)$$

Daí , pode-se calcular o alcance total do íon :

$$R = \int_E^0 \frac{dE'}{(dE'/dR)_n + (dE'/dR)_e} \quad (4.2)$$

onde E é a energia de incidência do íon.

O problema acima foi abordado por vários pesquisadores desde 1910. Os resultados preliminares motivaram Lindhard e seus colaboradores a examinarem com mais profundidade a questão, o que resultou na teoria LSS (Lindhard, Scharff e Schiott) [65] . Eles partiram da teoria de Bohr para estudar o espalhamento por um potencial coulombiano blindado e fizeram o cálculo da distribuição do alcance. Na Figura 38 são apresentadas as curvas correspondentes às expressões que eles chegaram para as perdas de energia eletrônica e nuclear utilizando o potencial de Thomas-Fermi [66] e na Figura 39 , os

resultados experimentais da implantação de *Pb* em *Au*.

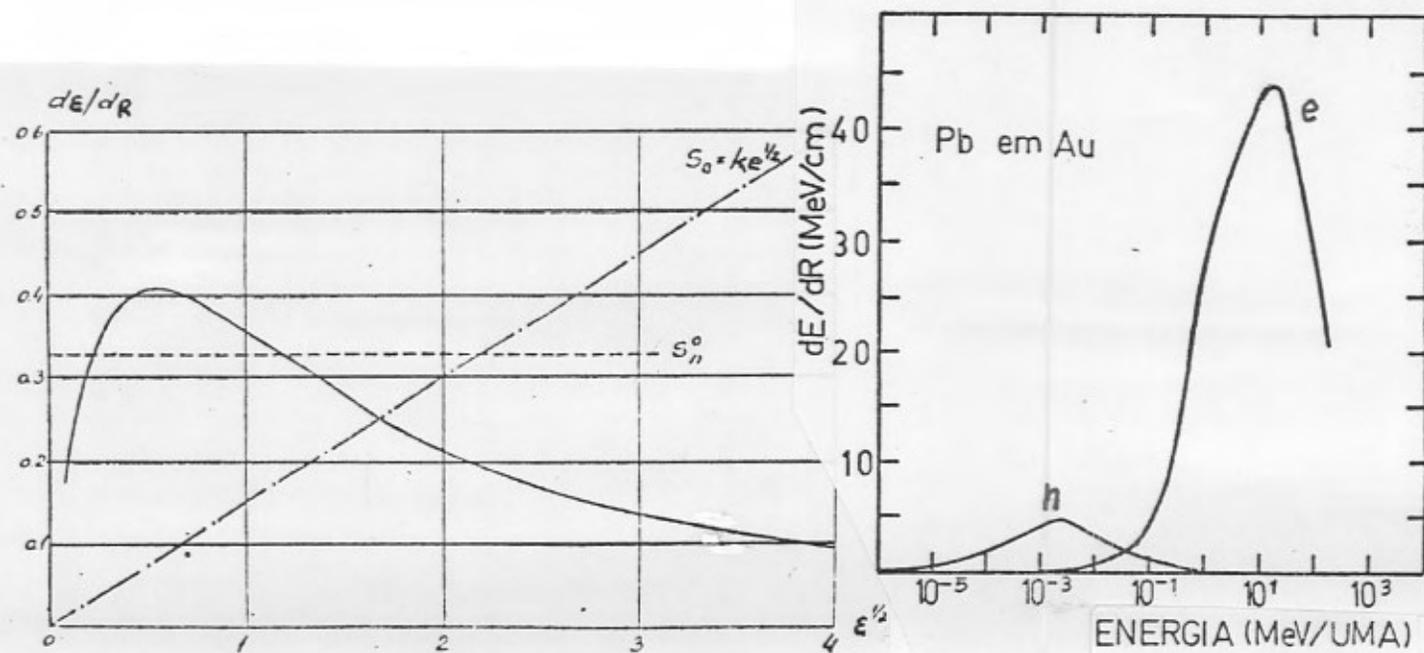


Figura 38 - Perda de energia nuclear (linha contínua) e perda de energia eletrônica (linha pontilhada e tracejada), segundo a Teoria LSS. Para comparação, é mostrado o resultado obtido com um potencial com dependência em R^{-2} (linha tracejada - S_n^0). [65]

Figura 39 - Curvas características dos poderes de freamento nuclear (n) e eletrônico (e) do *Pb* em *Au*. [67]

No cálculo do alcance, foi demonstrado que para um íon com número atômico e massa (Z_1, M_1) com energia E que penetra num substrato (Z_2, M_2) e que tem uma probabilidade

$p(R, E)dR$ de percorrer uma distância entre R e $R+dR$:

$$\frac{\partial p(R, E)}{\partial R} = N \int d\sigma_{n,e} [p(R, E - T_n - T_e) - p(R, E)] \quad (4.3)$$

onde N é o número de átomos do alvo por unidade de volume , σ é a seção de choque , T_n é a energia transferida ao núcleo e T_e , aos elétrons.

Essa equação permite calcular duas grandezas de interesse prático : o alcance médio \bar{R} e a dispersão ou desvio quadrático médio $\overline{\Delta R^2} = \overline{R^2} - \bar{R}^2$, que numa primeira aproximação são dados por :

$$\bar{R}(E) = \int_0^E \frac{dE'}{NS(E')} \quad (4.4)$$

$$\overline{\Delta R^2} = \int_0^E \frac{\Omega^2(E')dE'}{N^2 S^3(E')} \quad (4.5)$$

onde $S(E) = S_n(E) + S_e(E)$ é a seção de choque de freamento total e

$$\Omega^2(E) = \int T^2 d\sigma_{n,e}$$

Sob o ponto de vista experimental, o que mais interessa é a projeção do alcance total na direção de incidência (usualmente normal à superfície implantada), ou alcance projetado, R_p (Figura 40) , bem como o desvio quadrático médio associado, ΔR_p , os

quais podem ser obtidos de forma análoga a R e ΔR .

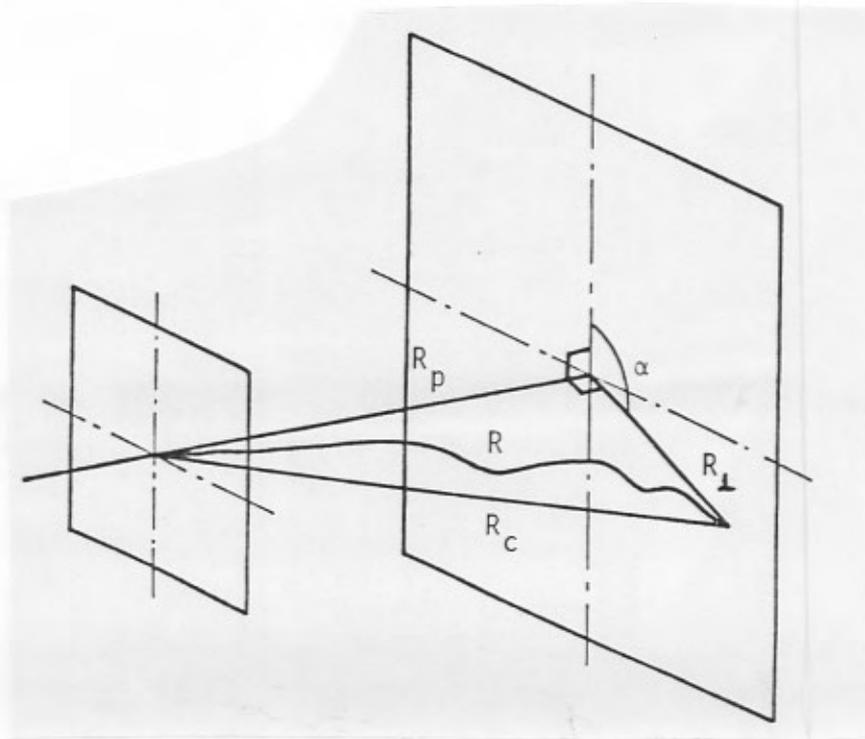


Figura 40 - Trajetória de um íon implantado. R é o alcance total, R_p é o alcance projetado na direção de incidência, R_{\perp} é o alcance projetado no plano de incidência e R_C o alcance vetorial.

Se a distribuição de alcances for gaussiana, o que ocorre quando o espalhamento se dá a ângulos baixos, o perfil de concentração dos íons fica dado por :

$$N(x) = \frac{N_D}{2,5\Delta R_p} \exp \left[\frac{-(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (4.6)$$

onde N_D é a dose implantada (íons.cm²)

Apesar do cálculo do perfil de concentração ser uma tarefa trabalhosa, vários

pesquisadores têm-se ocupado em calculá-los para todos os pares íon-substrato de interesse, utilizando diversas aproximações e métodos numéricos. O método de simulação utilizado neste trabalho foi o programa desenvolvido por Biersack e Haggmark [68] denominado TRIM (TRansport of Ions in Matter) . Nele é utilizado o Potencial de Interação Universal, desenvolvido por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [69] . Esse programa utiliza o processo Monte Carlo para calcular as distribuições de alcance de íons implantados em alvos amorfos compostos (vários elementos e/ou várias camadas) , assim como dos danos gerados por eles no processo de implantação, as distribuições angulares e de energia dos íons transmitidos ou retroespalhados e a decapagem de átomos da superfície devida à radiação (“sputtering”).

O TRIM foi utilizado no presente trabalho para simular a implantação dos íons Fe^+ , Cu^+ , Zn^+ , Ga^+ e As^+ em filmes de óxido de estanho ($\sim 2000\text{\AA}$) com diferentes energias de incidência . Com base nesses resultados foi escolhida a energia (70 keV) que dava o pico máximo da concentração de íons implantados a um terço da profundidade (Figura 41) . Os filmes, submetidos a diferentes tratamentos térmicos após a deposição, foram implantados com os íons nessa energia e caracterizados por R_S e RBS . Um posterior tratamento térmico em ar foi feito para ativar eletricamente as impurezas implantadas. A análise final das amostras foi feita por R_S , RBS e NRS . Na parte dos Resultados Experimentais do artigo são exibidos e analisados os dados obtidos com as diferentes técnicas , enquanto que na parte das discussões e conclusões procuraram-se as inter-relações entre os resultados fornecidos pelas técnicas complementares , foram comentadas as conseqüências do processo de implantação iônica , dos tratamentos térmicos e da natureza dos íons implantados , além de serem feitas comparações entre os resultados

obtidos e os da literatura.

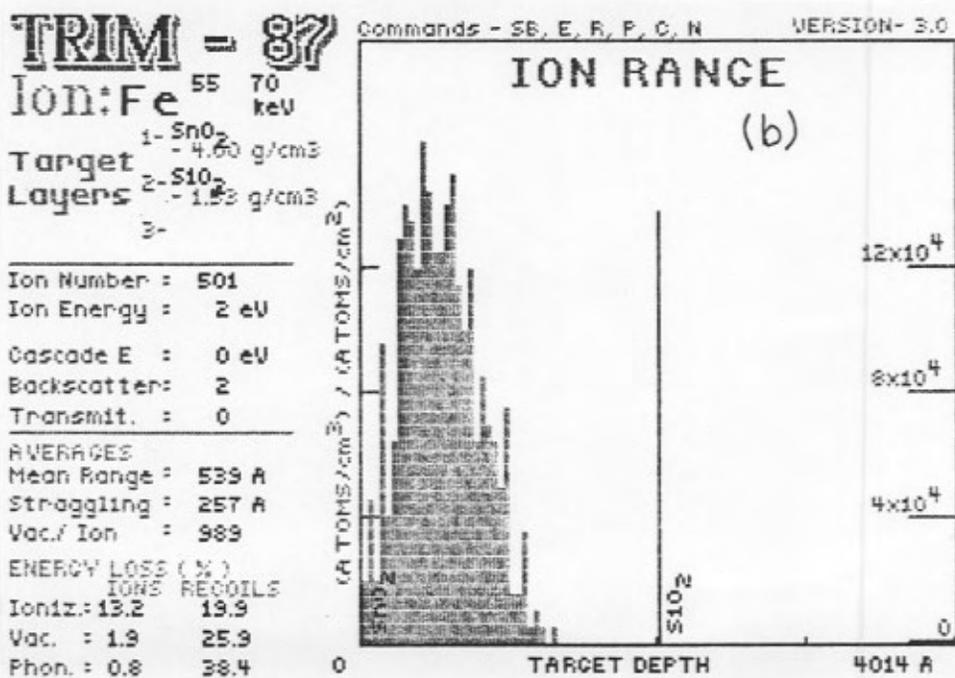
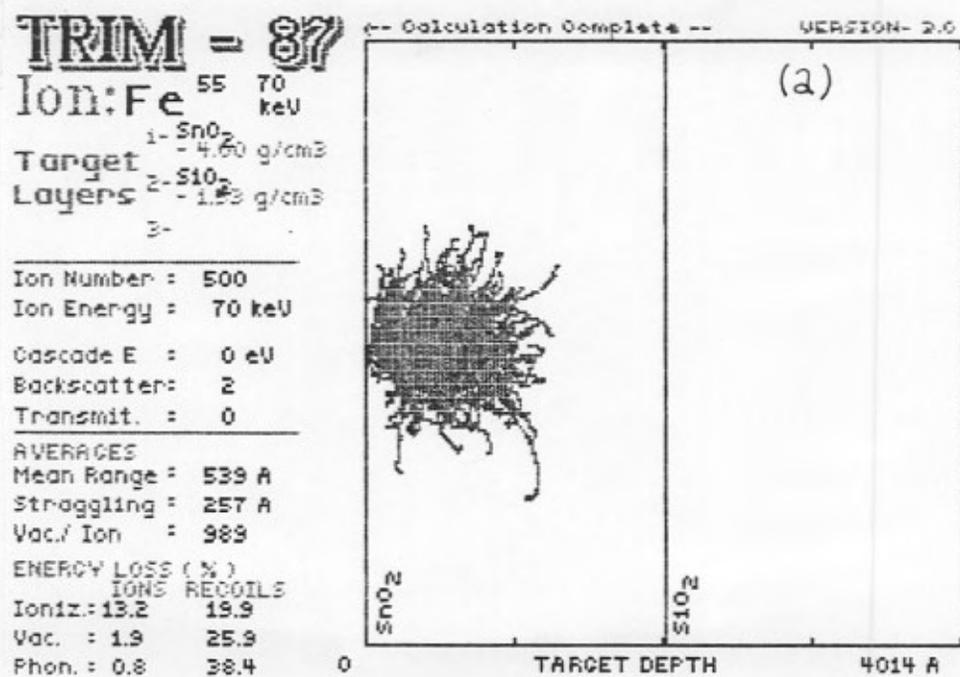


Figura 41 - Simulação da implantação de íons Fe⁺ em um filme de óxido de estanho.

(a) trajetórias seguidas pelos íons desde a superfície externa até seu freamento total ; (b) densidade dos íons em função da profundidade após o término da implantação . Note que o pico máximo da distribuição está em torno de um terço da profundidade do filme de SnO_2 .

4.2 **THE EFFECTS OF ION
IMPLANTATION ON THE
ELECTRICAL AND COMPOSITIONAL
PROPERTIES OF TIN OXIDE THIN
FILMS***

F.C. Stedile, C.V. Barros Leite, †
W.H. Schreiner and I.J.R. Baumvol
Instituto de Física
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
91500 - Porto Alegre - RS - Brasil
P.O.BOX 15051

JULY,1989

*supported in part by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
(CNPq,Brasil)

†Departamento de Física, PUCRJ,22452-Rio de Janeiro-Brasil

Abstract

Tin oxide thin films obtained by reactive sputtering were submitted to different thermal annealings and then implanted with Fe^+ , Cu^+ , Zn^+ , Ga^+ , As^+ . A subsequent air annealing was performed after implantation. The system was characterized by Sheet Resistance measurements, Rutherford Backscattering Spectroscopy and Nuclear Resonant Scattering. The R_S measurements showed that the doping of the films in general leads to an increase of the conductivity. From the Rutherford Backscattering Spectroscopy and Nuclear Resonant Scattering analyses some correlations between the depth distribution of the implanted species and the O/Sn ratios as a function of depth were also found.

1 INTRODUCTION

The crystalline SnO_2 has two formula units per unit cell, which is tetragonal with the rutile structure. However, all methods used for the deposition of tin oxide thin films lead to hypostoichiometric stannic oxide, that is, one obtains SnO_x , where $x < 2$. The tin oxide is an n-type semiconductor with a band gap of 3.6 eV^{1,2}. These characteristics lead to a material with high transparency in the visible region of the spectrum and with a modifiable electrical conductivity. Oxygen deficiency and transparency are not normally compatible. Other oxides absorb visible light strongly when rendered O deficient, but corresponding O loss from SnO_2 does not result in a light absorbing material, remaining transparent. All technological applications of SnO_2 thin films are consequences of their unusual electrical and optical properties. These applications range from contacts in liquid crystal displays and trimmed resistors in hybrid circuits to gas sensors.

The gas sensing characteristics of the tin oxide are closely related to its electrical conductivity. There are some models that explain the electrical conductivity changes. The one proposed by Windischmann and Mark³ involves conductivity via a band bending model with physical and chemical molecular adsorption, formation of a depletion region through the film and the presence of a sensitizing gas besides of that one to be sensed. Another model is that proposed by Capehart and Chang⁴. In it, the main mechanism involves the oxidation/reduction of tin oxide with a decrease/increase in the concentration of O vacancies which mediate the conductivity (electron hopping between defect states). The defect concentration varies due to the diffusion of atomic species from the surface region (dissociative adsorption). The model proposed by Yamazaki et al.⁵ relates the carrier concentration with the crystalline structure of the film. The oxidation and reduction occur over the whole film and proceed preferentially along the grain boundaries of the fine crystallites. The process leads to modifications in the potential barrier, modifying also the carrier concentration. The same problem is addressed differently by Zemel⁶, who assumes that the film electrical conductivity is controlled by a depletion region which is produced by the difference between the bulk and surface oxygen Schottky defects. This model is formally identical to that arising from a chemisorbed charged oxy-

gen layer and is interesting insofar it includes the possibility of occupation of the oxygen defects by the usual diffusive processes.

Most of the research efforts on the gas sensor properties of tin oxide thin films have concentrated on the properties of undoped films deposited by several different methods. The characterization of unimplanted SnO_2 thin films deposited by reactive sputtering, submitted to thermal annealing and exposed to commercial butane was already reported by the authors⁷. In that work we verified that the reactive sputtered SnO_2 films were amorphous, highly resistive and defective in oxygen. The air annealing produced an increasing of the O content of the film, especially at the film outermost surface, together with a crystallization of the amorphous structure. The net result owing to the air annealing was a decrease in the Sheet Resistance of the film. The gas exposure of annealed films produced again an O deficient crystalline tin oxide film with a clear depletion at and near the external surface of the thin film, which led to a further drop in the Sheet Resistance value.

Although undoped, oxygen defective SnO_2 films have a high electrical conductivity, the sensing selectivity to different gaseous species can be further enhanced by doping with appropriate impurities. The insertion of doping impurities may be accomplished by a variety of established methods. A rather complete work upon the consequences of doping SnO_2 films was made by Astaf'eva and Skorniyakov⁸. The films obtained by spray-pyrolysis of SnCl_4 had the impurities added to the original solution mainly as chlorides in amounts of 1 at%. To explain the changes in resistance between the doped and undoped specimens they compared the atomic characteristics of tin and oxygen to those of the impurity elements - valence, electron affinity, atomic radius and configuration of outer electron shells. The unique strong correlation found was that the most active acceptor cation impurities have similar outer electron shell configurations to the ones of the substituted ion, while the less active impurities have their electronic configurations differing from the one of the substituted ions by an electron with uncompensated spin. The impurities display a slight or zero electrical activity if these conditions are not satisfied. These results should be appreciated with caution, since CVD-grown films are normally charged with large amounts of Cl.

Another doping technique that has been considered is ion implantation, commonly used for doping Si and GaAs semiconductor devices as well as

other materials when controlled concentration of dopants at a chosen depth is desirable. Several authors have studied the effect of doping SnO_2 by ion implantation. Licciardello et al. ⁹ studied, by means of ESCA, the effects of bombarding some SnO_2 pellets with Ar^+ . The low energy (1-2 keV) Ar ions and atoms both lead to a reduction of the oxide. Before the treatment, the oxide stoichiometry was very close to that of SnO_2 , being slightly oxygen depleted. After bombardment, however, it became very close to SnO . Different results were found by Kelly and Giani ¹⁰, who noticed that crystalline pellets, cassiterite and anodic films of SnO_2 get amorphized under ion impact of 35 keV ^{85}Kr with a threshold amorphization dose of $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. However, there was no loss of O to form either Sn or SnO or even SnO_{2-x} , a fact confirmed by Sheet Resistance measurements that presented still very high values ($> 10^6 \Omega/\square$). It was also seen that the crystallization after annealing was not epitaxial and occurred within a temperature range similar to the one found for SnO_2 films (525-825 K). Chang ¹¹ studied the effects of the Sb and In implantation on electrical and chemisorptive properties of SnO_2 films obtained by reactive rf sputtering from a tin oxide target. He tested the hypothesis that by inserting an element with valence higher than four (Sb^{5+} in the case), and using proper thermal activation ($T \sim 350^\circ\text{C}$ while for films deposited by CVD and implanted it ranges from 560° to 1000°C ¹²) to induce the substitution of Sn^{4+} in the lattice, the conductivity of the tin oxide should increase because of an increase in the concentration of mobile electrons in the oxide conduction band. Conversely, an element of lower valence should cause the decreasing of conductivity. It was also shown that ion implantation not only introduces donors or acceptors, but also creates or annihilates defects due to the bombardment of high energy (100-200 keV) ions. Thus, the film conductivity and chemisorptive activity are drastically altered by ion implantation. The experiment showed that for both Sb and In the conductivity increased about one decade due to the ion implantation process itself, because high energy bombardment in high vacuum caused oxygen depletion in the lattice. A dose of $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ of Sb increased the film conductance by more than two decades but decreased by this amount the conductance of In implanted films. For these films, more than 16 hours of annealing were needed in order to overcome the implantation induced conductivity increase and allow acceptor type doping effect to appear. The large implantation doses ($2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) reduced the

chemisorptive activity of the thin film oxide both annihilating or neutralizing the chemisorption active centres of the surface and creating a high density of defects and traps within the space charge layer.

The electrical properties of As^+ implanted SnO_2 films were studied by Lou and Lin ¹⁸. The films were deposited by CVD with different substrate temperatures. The implantation was performed at a fixed energy (100 keV) and variable doses. Post-implantation isochronal and isothermal annealings were also performed. They found correlations between Sheet Resistance measurements and the film structure (grain size, grain boundaries, background amorphization,...) and the temperature of isochronal annealings. They monitored the changes in the crystallinity, presence and abundance of phases comparing the X-ray diffraction patterns. The best result obtained by optimizing all parameters (dose, $T_{subst.}$, $T_{ann.}$) was a film with very low Sheet Resistance values ($300\Omega/\square$) and high transparency.

In the present work we grew tin oxide films by reactive sputtering. The samples were submitted to different thermal annealings as well as to implantation with different ions (Fe^+ , Cu^+ , Zn^+ , Ga^+ , As^+) inducing the tin ions in the oxide film to be oxidized or reduced, modifying, thus, the oxide stoichiometry. After each processing step we characterized the films by means of Sheet Resistance measurements (R_s), Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and Nuclear Resonant Scattering (NRS). By doing so, we followed the modifications which occurred in the film structure and composition, such as the concentration of impurities and the O/Sn ratio as a function of depth in the film, besides of the electrical conductivity. The electrical activation of the implanted impurities and the modifications they cause in the oxide stoichiometry are the two main sources of changes in the electrical conductivity of the SnO_2 thin films. The results are discussed and some correlations between them are established, as explained in Section IV . .

2 EXPERIMENTAL DETAILS

Thin SnO_x films were deposited on oxidized $\text{Si}(100)$ wafers by reactive sputtering in an $\text{Ar} + \text{O}_2$ plasma using a d.c. Magnetron Sputtering evaporator. The sputtering conditions were as follows: $V_{dc}=500$ V; $i_{dc}=40$ mA; $P_{Ar}=2.10^{-2}$ Pa; $P_{O_2}=1.10^{-2}$ Pa; target=99.999% Sn; $d_{\text{target-substrate}}=5$ cm; $T_{\text{substrate}} < 100^\circ\text{C}$; $t_{\text{deposition}}=30$ min. These conditions led to the formation of oxide films with an average thickness of 2000 Å.

After a preliminar RBS characterization of the as-deposited films, the first processing step was the pre-implantation thermal annealing. Three sets of SnO_x films were submitted to different pre-implantation annealings. One set was annealed in air at 400°C during 4 hours, the second one was annealed in vacuum ($P=5.10^{-5}$ Pa) during 4 hours at 400°C and the third one remained as-deposited. After the characterization of the films by means of RBS, NRS and R_S (see below) the samples of each set were either let unimplanted or implanted with Fe^+ , Cu^+ , Zn^+ , Ga^+ or As^+ . To choose the implantation energy that produces an ion distribution in the film with maximum concentration at about one third of the SnO_x film thickness we used the TRIM-code¹⁴. The calculations for different ions, assuming a SnO_2 density of 4.60 g/cm³ and 70 keV as the incident energy, led to rather similar depth profiles, with maximum ion range between one fourth and one third of the SnO_2 thickness. An example of such calculations is shown in Fig.1, where we took Ga^+ as the incident ions. The implantations were performed at this optimal energy with a dose of 1.10^{16} cm⁻². Again the samples were analysed by RBS and Sheet Resistance. The films were finally submitted to a post-implantation annealing in air, to activate the implanted species, during one hour and a half at 400°C and analysed by the three above mentioned techniques.

Concerning the analytical techniques used here, RBS and R_S measurements are of common use. The RBS spectra were obtained with 2 MeV α -particles incident normally to the sample surface, while the detector formed an angle of 165° with the direction of the beam. The resolution in energy of the RBS spectrometer was about 14 keV. The R_S measurements were performed using an in-line four-point probe array. The used Nuclear Resonant Scattering is the $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ resonance. At an incident energy of

3.045 MeV, the α -particles resonate with the O nuclei of the film surface atoms. If we increase the energy of the α -particles the analysed layer will be at greater depths. In this way, the depth profile of the O/Sn ratio can be determined. Further details on this technique can be found in previous articles ^{7,16}.

3 EXPERIMENTAL RESULTS

R_S measurements :

The R_S value from an as-deposited SnO_2 film was $5.7 \cdot 10^6 \Omega/\square$. After air annealing we noticed a decreasing of R_S down to $3.6 \cdot 10^5 \Omega/\square$ (see Table I). These results confirm those of our previous paper ⁷ where they were explained taking into account the crystallization of the amorphous structure of the sputtered film when submitted to air annealing, resulting in an increasing of the electrical conductivity. The competing but overcome mechanism was the oxidation of the tin oxide film during the air annealing, which would lead to an increase in the film electrical resistance.

The data obtained after ion implantation are also summarized in Table I. The implantation in samples submitted to pre-implantation annealing in vacuum led to an increase in their R_S , while the implantation in samples submitted to pre-implantation annealing in air diminished the R_S (Ga^+ is an exception).

The smallest values of R_S measured after post-implantation air annealing were found for the samples submitted to pre-implantation annealing in air and then implanted, while the largest values were the ones from the as-deposited and implanted samples.

The samples submitted to pre-implantation annealing in vacuum, implanted and subsequently annealed in air diminished or maintained the order of magnitude of the R_S values when compared with the corresponding

unimplanted film (see Table II).

The post-implantation annealing of the samples implanted as-deposited lowered the R_S values by three or four orders of magnitude when compared to the as-deposited film (Fe^+ was an exception). The post-implantation annealing of the samples submitted to pre-implantation annealing in air also led to a lowering (although smaller) of the R_S .

After the last performed air annealing, the three unimplanted samples displayed the same R_S values.

Details on the specific effects of each implanted species and thermal treatment are given in Table II.

RBS measurements :

As general observations we found that all implantations led to impurity distribution profiles with maximum concentration at about one third of the depth from the outermost surface (as predicted by the TRIM calculations) and that despite the thermal treatments the distributions of the implanted atoms remained within the SnO_2 film, i.e., diffusion of the implanted species into the substrate and/or loss of impurities by out-evaporation at the outermost surface were negligible.

In our analyses we dealt with three main variables : i) the kind of thermal pre-treatment (as-deposited, vacuum annealed, air annealed) ; ii) the implanted ionic species (Fe^+ , Cu^+ , Zn^+ , Ga^+ , As^+) ; and iii) whether or not the sample was submitted to post-implantation air annealing.

Comparing the spectra obtained from samples before and after the post-implantation air annealing we noticed that in most cases the implanted species depth profile showed little or no modifications caused by this air annealing (see, for example, the RBS spectra of a film pre-annealed in vacuum implanted with Fe^+ and the spectra of a film pre-annealed in air implanted with Zn^+ before and after the air annealing in Fig.2 and 3a). However, there were four exceptions, namely the implanted Zn^+ in the as-deposited sample and the implanted Cu^+ in all samples, which diffused during the air annealing. The Zn^+ and Cu^+ ions implanted in as-deposited samples migrated from their original positions towards the back of the SnO_2 .

film, originating a more or less homogeneous concentration versus depth profile (see Fig.4), while the Cu^+ implanted ions in samples pre-annealed in vacuum and in air segregated at the outermost surface (see Fig.5).

Comparing the RBS spectra from samples implanted with different ions and submitted to the same thermal treatments, we observed that before the post-implantation air annealing of all implanted samples we could not distinguish among the profiles of the implanted species within the depth resolution of the RBS analyses (compare, for example, Fig.4b and 5b). After the post-implantation air annealing, the films deposited and implanted with Fe^+ , Ga^+ and As^+ displayed the same profile, while the Cu^+ and Zn^+ ions redistributed throughout the SnO_2 film (Fig.4c). The samples implanted with Fe^+ , Ga^+ and As^+ after a pre-annealing in vacuum or in air remained with the same profile (Fig.2). The films pre-annealed in air or in vacuum and implanted with Cu^+ show a clear segregation of the species at the outermost surface after the post-implantation air annealing (Fig.5c), while the Zn profiles in the sample pre-annealed in vacuum and air remained similar but narrower than the as-deposited one (Fig.3c).

NRS measurements :

The as-deposited tin oxide films presented an almost constant stoichiometry as a function of depth, with an O/Sn ratio about 1.5 (see Fig.6a), whereas the sample annealed in air after reactive sputtering deposition reached the stoichiometry of SnO_2 at the outermost surface (see Fig.6b) with the O/Sn ratio decreasing somewhat at deeper regions in the film, but remaining greater than 1.5 .

After the post-implantation air annealing the implanted samples corresponding to the three different pre-annealing conditions displayed different results. This is illustrated for the case of the Fe^+ implantation in Fig.7. The implantation in as-deposited sample and subsequent air annealing led to a O/Sn depth profile with a maximum of 1.95 at about one third of the total SnO_2 film thickness from the external surface and a decreasing of the O relative concentration at deeper layers (see Fig.7a). In the sample implanted after a pre-implantation annealing in vacuum and subsequently

annealed in air we noticed a maximum in the same region, but the curve now shows a more homogeneous profile with a O/Sn ratio around 1.8. After this plateau there is also a decreasing of the O content, although less steep (see Fig.7b). The sample submitted to pre-implantation annealing and post-implantation annealing in air had an O/Sn ratio reaching a maximum of 1.9, which is then kept around this value throughout the whole tin oxide film (see Fig.7c). A further illustration is shown in Fig.8a, where the sample submitted to a pre-implantation annealing in air, implanted with Cu^+ and again annealed in air reaches the SnO_2 stoichiometry at the outermost surface of the tin oxide film; the O/Sn ratio decreases going deeper into the film, until a value of 1.6 at the SnO_2/SiO_2 interface. The stoichiometry of the film submitted to a pre-implantation annealing in air, implanted with Zn^+ and post-annealed in air, however, reaches its maximum (1.9) at about one third from the outermost surface, decays to 1.7 and again increases as we go deeper into the tin oxide film (see Fig.8b).

4 DISCUSSION AND CONCLUSIONS

We described in this work the effects of the ion implantation of different atomic species on the electrical characteristics of SnO_2 thin films. The depth profiles of the O/Sn ratio and of the implanted species were also determined. The films were deposited by Reactive Sputtering and all dopants were implanted at the same energy and dose. These conditions led to films with a high degree of purity and reproducibility, besides of the very good control of the deposition and doping parameters.

The implanted species were chosen based on the results reported by Astaf'eva and Skorniyakov⁸ in order to have dopants which induce either a decrease, an increase, or even those which do not alter the R_s of the film.

Some features of the observed effects of ion implantation upon the electrical conductivity of the SnO_x films can be explained by taking into account the modifications on the crystalline structure and stoichiometry of the oxide that ion implantation induces: damaging of the crystalline structure (which leads to an increase on the electrical resistivity), preferential sputtering of the O or Sn atoms of the tin oxide or even the vacuum annealing during implantation (both leading to a decrease in the R_S values). The heat during implantation in vacuum is provided by the energy deposited in the thermal spikes, produced by collision cascades triggered by the incident ions. Concerning specifically the results of the present work, the competition among the above processes as well as the electrical activity of the impurity itself led to a decreasing of the R_S values of the films submitted to pre-implantation annealing in air, with the exception of Ga^+ . The main factor acting in films pre-annealed in vacuum was the amorphization of their polycrystalline structure by ion implantation, leading to an increase in the film electrical resistivity. The amorphization was already observed for $^{85}\text{Kr}^+$ implantation in SnO_2 at doses greater than $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ with incident energy of 35 keV¹⁰. So, the results obtained here appear to be plausible, since we implanted doses of $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ of species with atomic mass of the same order as the one of Kr and at a greater incident energy (=70 keV). Observing the R_S of the films implanted as-deposited we could not notice any significant modification, the resistivity remaining still very high. A different effect was reported by Chang¹¹ who reported an increase in the conductivity about one decade due to the ion implantation process itself. This discrepancy can be assigned to the total doses used: the total implantation doses of the present work were $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ while Chang's dose was $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The consequence of implanting in films that already had a large electrical resistance with a dose almost one decade greater is a further damaging of the structure that supplants the effects that might decrease the R_S .

The post-implantation air annealing also induced many modifications. It could lead to tin oxidation, originating a more complete oxide (SnO_x , where $x \rightarrow 2$), rising the R_S , and/or to a further organization of the tin oxide crystalline structure and to the activation of the implanted impurities, diminishing the R_S . In the case of films pre-annealed in vacuum, implanted and then annealed in air, the competition among these trends led to smaller

or unaltered values of R_S (compare results of Tables I and II).

We also observed the effect of the electrical activation of the implanted species, by air annealing, diminishing the R_S of the implanted films when compared to the unimplanted ones and to the implanted SnO_2 films before the post-implantation annealing. The effect of post-implantation air annealing of the films implanted as-deposited was the lowering by many orders of magnitude of the R_S (Fe^+ is an exception). This was the expected result, for this annealing was the first performed thermal treatment of these films, which allowed the film structure organization and the activation of the impurities. The post-implantation annealing in air of the films implanted after a pre-annealing in air led also to a decreasing in the R_S , although smaller. In these films we can again clearly see the effect of impurities activation, when comparing the R_S of unimplanted and implanted films. Observing the first line in Table II, we notice similar R_S from the three unimplanted films. This is a reasonable result since, after this air annealing, all unimplanted films tend to have similar compositions. The results also agree with the one found in Reference 7 from air annealed films and the one of Table I from the unimplanted film annealed in air.

Excepting Fe^+ , all other species induced, after post-implantation annealing in air (no matter the kind of pre-implantation annealing), a decrease in the R_S , which is a desirable effect in SnO_2 thin film technology. In our films, deposited and doped under controlled conditions, we did not find the same influences of the ionic species upon the conductivity as predicted by Astaf'eva and Skorniyakov⁸. We did not find either correlations among the ionic characteristics of the impurities (see Introduction) and the constituents of the film (Sn^{4+} and O^{2-}). The observed effects reported in Reference 8 can not be considered without restrictions, since the films deposited by spray-pyrolysis (as was the case in that work) or CVD using chlorides as precursors are known to have great amounts of Cl (a subproduct of the synthesis reaction), dissolved in the film probably interfering in the projected doping process.

The post-implantation annealing also induced different diffusion behaviours of the implanted species in the film, depending on the implanted species and the pre-implantation thermal treatment. Some of them exhibited unaltered profiles (see Fig.2 and 3); In some other films occurred migration of the impurities from their original positions towards the back

of the film forming a more or less homogeneous concentration versus depth profile (see Fig.4) or segregation at the outermost surface (see Fig.5).

Some correlations between the implanted impurities and the O/Sn ratio profiles of the same film were found. The Cu profile in Fig.5c has a maximum concentration at the outermost surface and then rapidly decreases. The same general aspect is seen in the O/Sn profile shown in Fig.8a : a maximum at the external surface followed by a decreasing as we go deeper into the film. The Zn profile in Fig.3c has a large peak about one third of the SnO_2 depth and a second one near the SnO_2/SiO_2 interface. In Fig.8b these two peaks appear in the O/Sn profile at about the same regions.

On the basis of the present findings, we conclude that the depth profile of the O/Sn ratio in the SnO_2 films can be strongly modulated by implanting different dopant species. Two main factors influence the depth profile of the O/Sn ratio : the kind of pre-implantation annealing (Fig.7) and the nature of the implanted species (observing Fig.7c,8a and 8b we notice that Fe^+ , Cu^+ and Zn^+ submitted to the same thermal treatments led to very different O/Sn ratio profiles). An interesting fact is that in none of this implanted films the O/Sn ratio (see Fig.7 and 8) resembles the one of the unimplanted film submitted to air annealing (Fig.6b).

These findings are extremely important having in mind the use of SnO_2 films for gas sensing purposes. Gas sensors based on SnO_2 operate mainly at medium or high temperatures, where the dominant sensing mechanisms are respectively chemisorption and controlled conduction by oxygen defects (see Göpel et al.¹⁶ for a clear discussion of these aspects). Both mechanisms depend strongly on the distribution and /or concentration of the oxygen vacancies which governs the sensor selectivity and electrical stability. The possibility of modulating the O/Sn ratio depth profile is a new aspect and is very useful if one wants to produce stable, drift-free and selective gas sensors.

References

- [1] J. Robertson, *J. Phys. C*, 12(1979)4767.
- [2] J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 30(1984)3520.
- [3] H. Windischmann and P. Mark, *J. Electrochem. Soc.*, 126(1979)627.
- [4] T. W. Capehart and S. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18(1981)393.
- [5] T. Yamazaki, U. Mizutani and Y. Iwama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(1983)454.
- [6] Jay N. Zemel, *Thin Solid Films*, 163(1988)189.
- [7] F. C. Stedile, B. A. S. de Barros Jr., C. V. Barros Leite, F. L. Freire Jr., I. J. R. Baumvol and W. H. Schreiner, *Thin Solid Films*, 170(1989)285.
- [8] L. V. Astaf'eva and G. P. Skorniyakov, *Inorg. Mater.*, 17(1981)1208.
- [9] A. Licciardello, O. Puglisi and S. Pignataro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 81(1985)985.
- [10] R. Kelly and E. Giani, *Nucl. Instrum. and Meth.*, 209(1983)531.
- [11] Shih-Chia Chang, *J. Vac. Technol. A*, 1(1983)524.
- [12] D. D. Casey, *Extended Abstract No. 336*, Fall meeting of Electrochemical Society, Atlanta, Georgia, 1977.
- [13] J. C. Lou and M. S. Lin, *Thin Solid Films*, 110(1983)21.
- [14] J. P. Biersack and L. G. Hagmark, *Nucl. Instrum. and Meth.* 174(1980)257.
- [15] B. K. Patnaik, C. V. Barros Leite, G. B. Baptista, E. A. Schweikert, D. L. Cocke, L. Quiñones and N. Magnussen, *Nucl. Instrum. and Meth.* 35(1988)159
- [16] W. Göpel, K. D. Schierbaum, D. Schmeisser and H. D. Wiemhöfer, *Sens. Actuators*, 17(1989)377.

Table I : Sheet Resistance (R_S) values from samples submitted to a thermal treatment and then implanted with different ionic species. The entries are the R_S in Ω/\square . The upper limit of sensitivity of the four-point probe was $R_S \sim 10^7 \Omega/\square$.

Implanted Species	Pre-implantation treatment		
	R_S (Ω/\square)		
	As-deposited	Annealed in vacuum	Annealed in air
unimplanted	5.7×10^6	3.6×10^5	3.6×10^5
Fe^+	$> 10^7$	1.8×10^6	2.5×10^4
Cu^+	$> 10^7$	9.1×10^5	5.5×10^4
Zn^+	1.4×10^6	1.4×10^6	9.1×10^4
Ga^+	4.1×10^6	2.2×10^6	$> 10^7$
As^+	$> 10^7$	4.5×10^5	7.0×10^4

Table II : Post-implantation Sheet Resistance (R_s) values from the samples submitted to different pre-implantation annealings, implanted with the indicated atomic species and post-implantation annealed in air. The entries are the R_s in Ω/\square . The upper limit of sensitivity of the four-point probe was $R_s \sim 10^7 \Omega/\square$.

Implanted Species	Thermal treatments R_s (Ω/\square)		
	As-deposited + Annealed in air	Annealed in vacuum + Annealed in air	Annealed in air + Annealed in air
unimplanted	2.3×10^5	9.1×10^4	2.5×10^5
Fe^+	$> 10^7$	4.8×10^5	1.2×10^4
Cu^+	4.5×10^5	7.7×10^4	4.5×10^5
Zn^+	2.7×10^4	3.2×10^5	9.1×10^5
Ga^+	3.6×10^5	6.9×10^4	3.6×10^5
As^+	1.4×10^4	2.3×10^5	3.2×10^4

Figure Captions

Fig.1 : TRIM¹⁴ calculations of the ion range of Ga^+ implanted in a SnO_2 film at 70 keV assuming a density of 4.60 g/cm^3 .

Fig.2 : Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) spectra from the SnO_2 film submitted to a pre-implantation annealing in vacuum and implanted with Fe^+ before (x) and after (•) post-implantation air annealing.

Fig.3 (a): RBS spectra from the SnO_2 film submitted to a pre-implantation annealing in air and implanted with Zn^+ before (x) and after (•) the post-implantation air annealing ; **(b):** Detail of the spectrum in (a) before the post-implantation air annealing . The energy scale for the Zn signal has been shifted, such that the energies of the α -particles scattered from Sn and Zn atoms at the SnO_2 outermost surface appear in the same region of the spectrum. So the figure displays the superposition of the Sn and Zn signals giving the profiles at the same depth region of the film, which comprehends an energy interval of 200 keV for both signals ; **(c):** Detail of the spectrum in (a) after the post-implantation air annealing displaying the superposition of the Sn and Zn signals.

Fig.4 (a): RBS spectra from the SnO_2 film deposited and implanted with Cu^+ before (x) and after (•) the post-implantation air annealing ; **(b):** Detail of the spectrum in (a) before the post-implantation air annealing displaying the superposition of the Sn and Cu signals giving the profiles at the same depth region of the film ; **(c):** Detail of the spectrum in (a) after the post-implantation air annealing displaying the superposition of the Sn and Cu signals.

Fig.5 (a): RBS spectra from the SnO_2 film submitted to a pre-implantation annealing in air and implanted with Cu^+ before (x) and after (•) the post-implantation air annealing ; **(b):** Detail of the spectrum in (a) before the post-implantation air annealing displaying the superposition of the Sn and Cu signals giving the profiles at the same depth region of the film ; **(c):** Detail of the spectrum in (a) after the post-implantation air annealing displaying the superposition of the Sn and Cu signals.

Fig.6 : O/Sn ratio as a function of the depth in the film as obtained from the $^{16}O(\alpha, \alpha)^{16}O$ Nuclear Resonant Scattering : **(a)** as-deposited sample ; **(b)** sample annealed in air during 4 hours at $400^\circ C$ (see Reference 7).

Fig.7 : O/Sn ratio as a function of the depth in the film as obtained from the $^{16}O(\alpha, \alpha)^{16}O$ Nuclear Resonant Scattering : **(a)** as-deposited sample implanted with Fe^+ ($10^{16} cm^{-2}$; 70 keV) and submitted to a post-implantation annealing in air during 1 1/2 hour at $400^\circ C$; **(b)** sample pre-implantation annealed in vacuum (4 hours ; $400^\circ C$; $P = 5 \cdot 10^{-5} Pa$) implanted with Fe^+ ($10^{16} cm^{-2}$; 70 keV) and submitted to post-implantation annealing in air during 1 1/2 hour at $400^\circ C$; **(c)** sample pre-implantation annealed in air (4 hours ; $400^\circ C$) implanted with Fe^+ ($10^{16} cm^{-2}$; 70 keV) and submitted to a post-implantation air annealing during 1 1/2 hour at $400^\circ C$.

Fig.8 : O/Sn ratio as a function of the depth in the film as obtained from the $^{16}O(\alpha, \alpha)^{16}O$ Nuclear Resonant Scattering : **(a)** sample pre-implantation annealed in air (4 hours ; $400^\circ C$) implanted with Cu^+ ($10^{16} cm^{-2}$; 70 keV) and submitted to a post-implantation annealing in air during 1 1/2 hour at $400^\circ C$; **(b)** sample pre-implantation annealed in air (4 hours ; $400^\circ C$) implanted with Zn^+ ($10^{16} cm^{-2}$; 70 keV) and submitted to a post-implantation air annealing during 1 1/2 hour at $400^\circ C$.

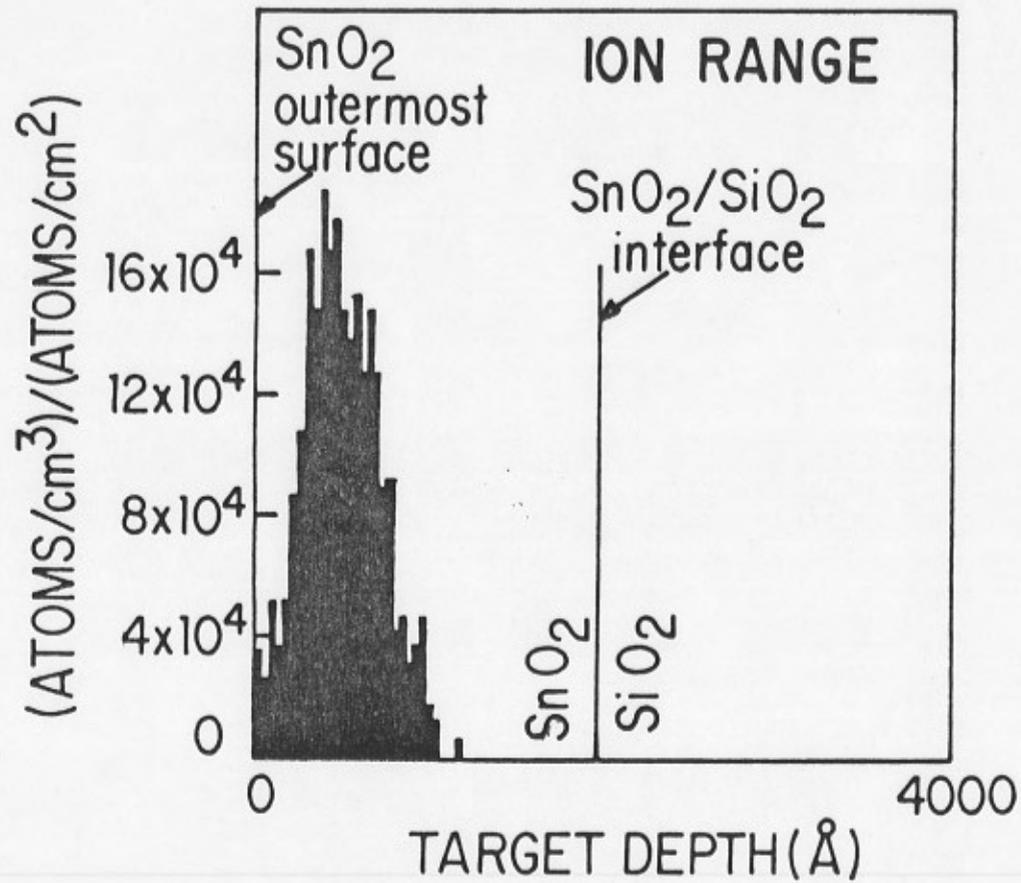


Fig 1- The effects of ion implantation. F.C. Steidte et al.

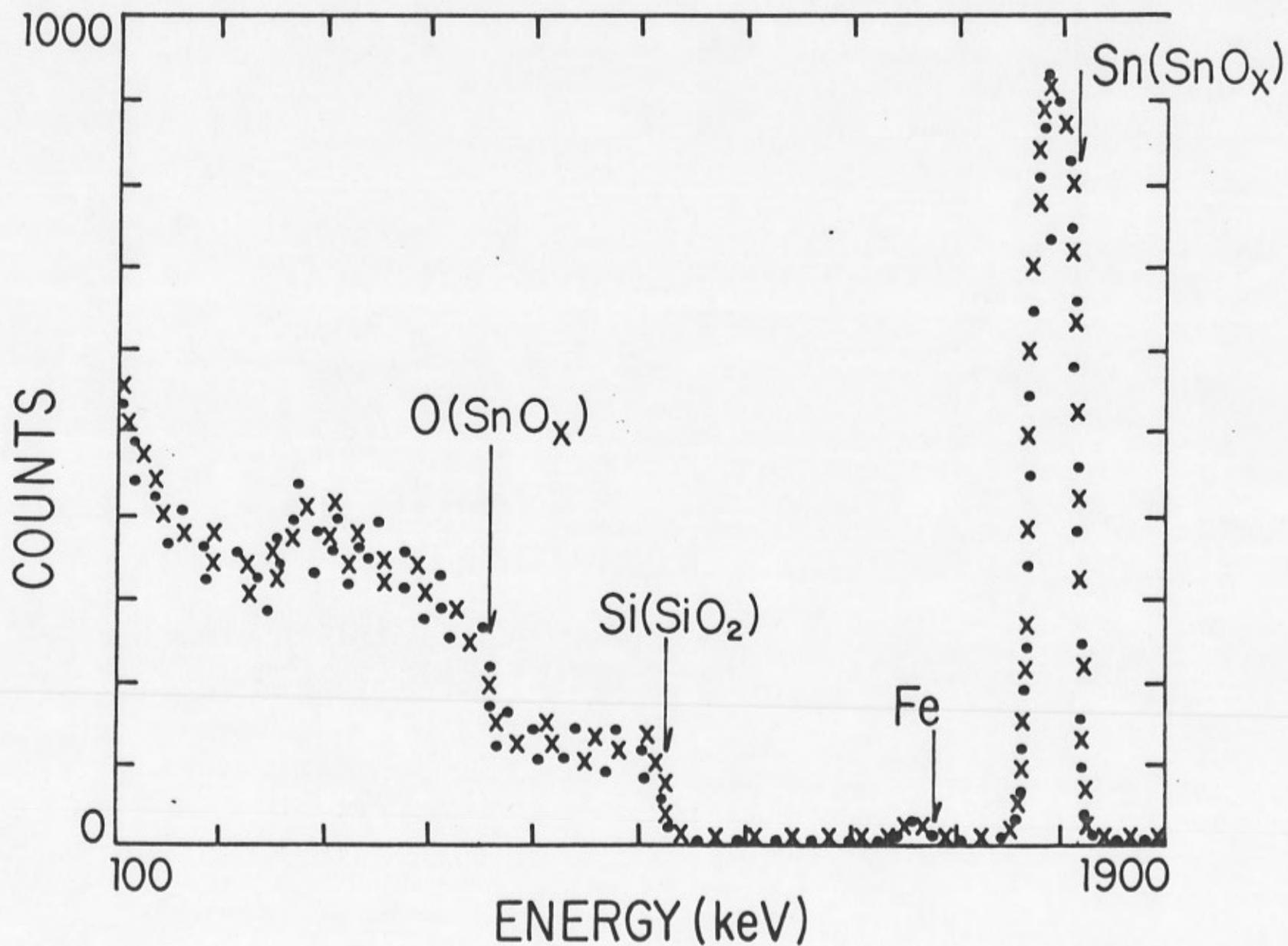
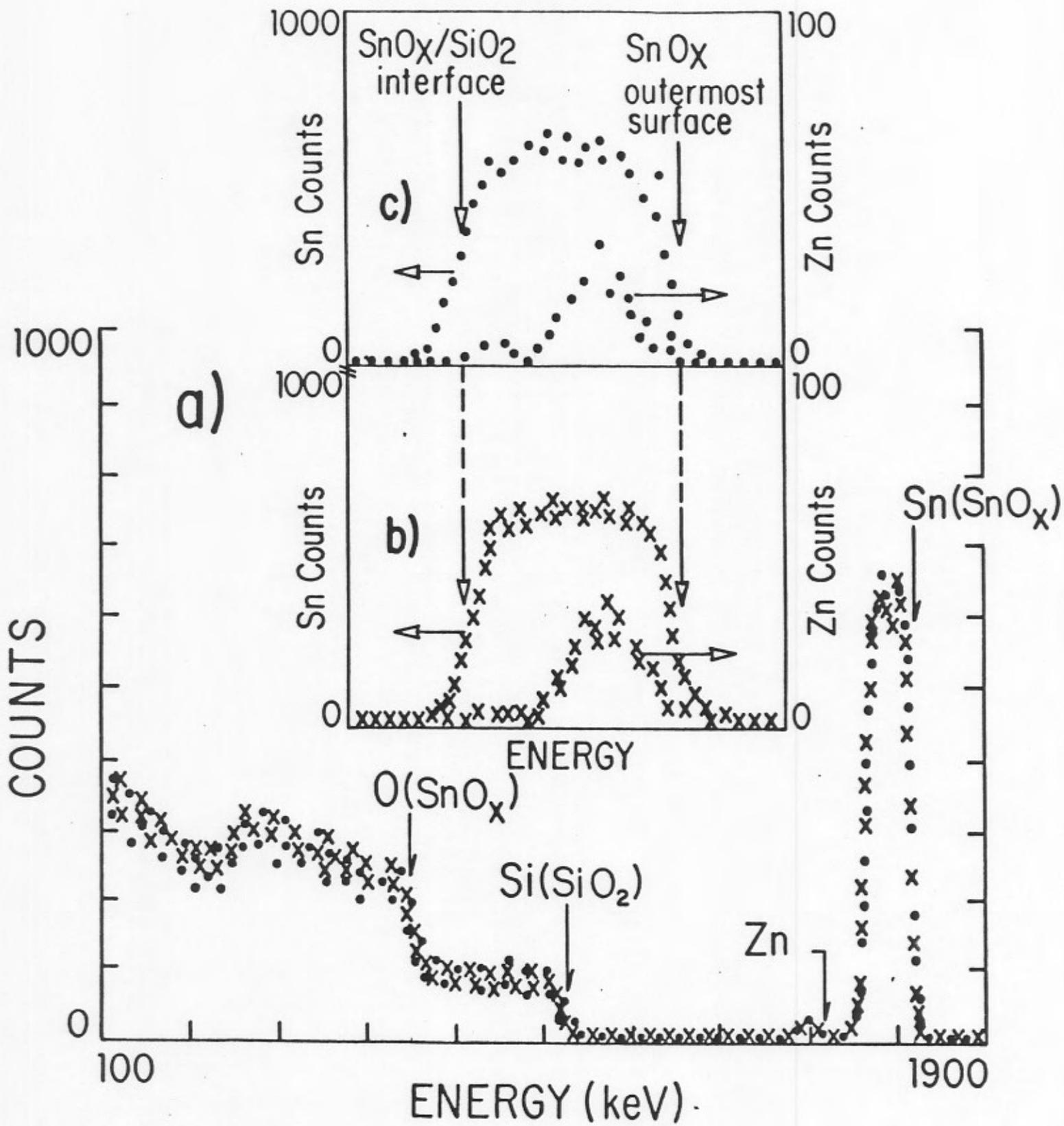


Fig. 2 - The structure of SnO_2 implantation. F. C. Steedle et al.



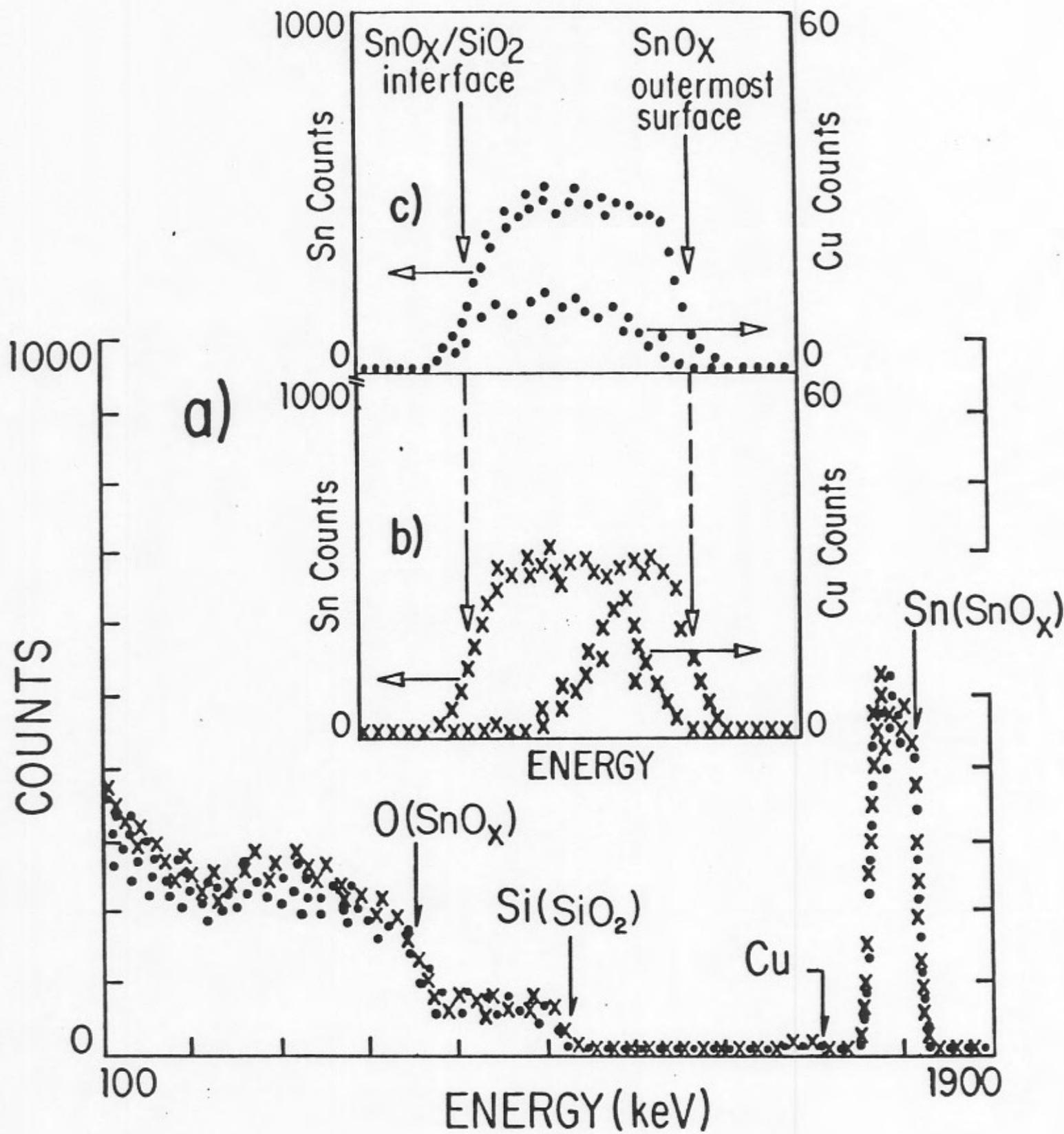


Fig 4- The effects of ion bombardment on the structure of a

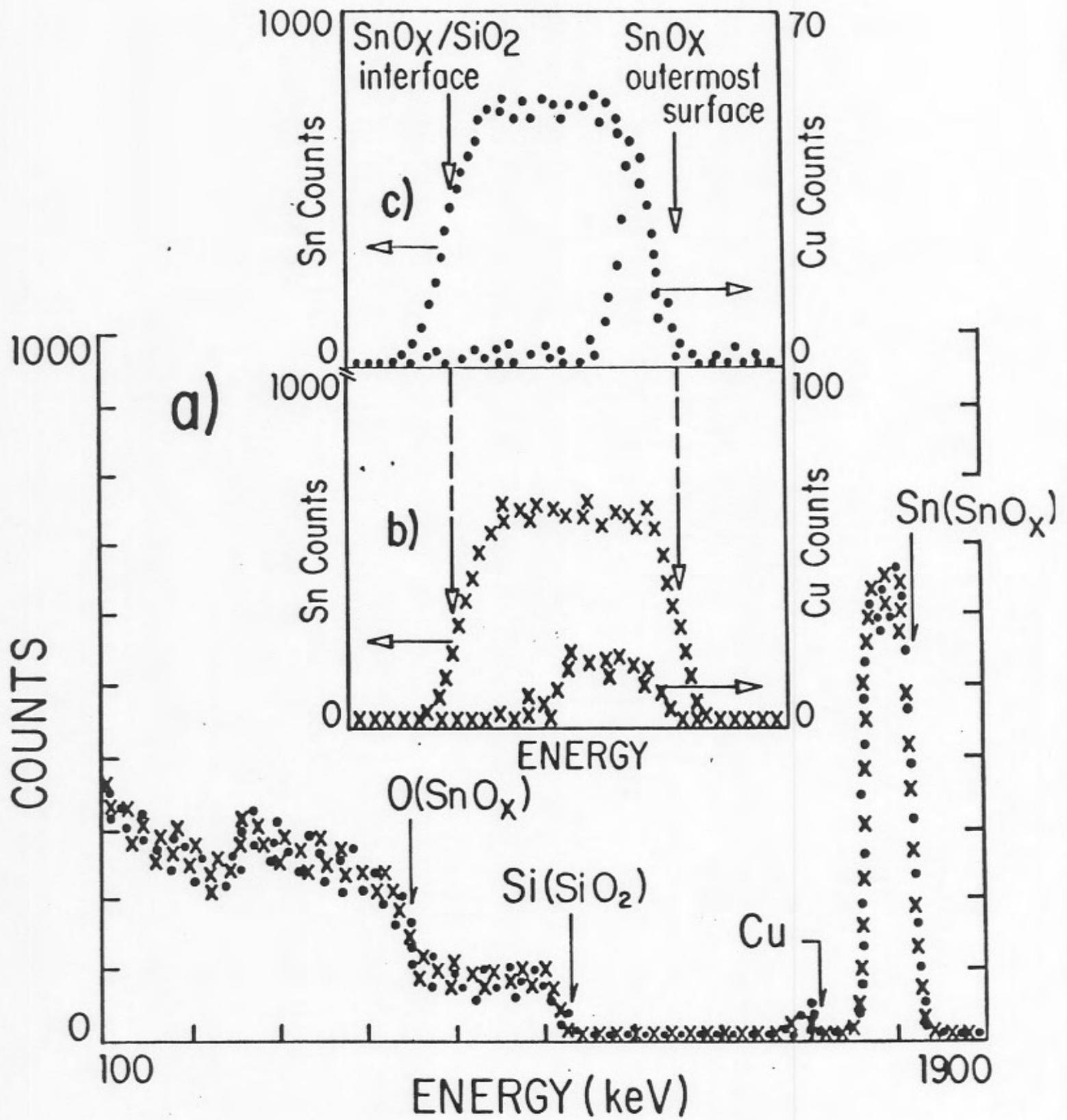


Fig 5- The effects of ion implanted on the SnO₂ film

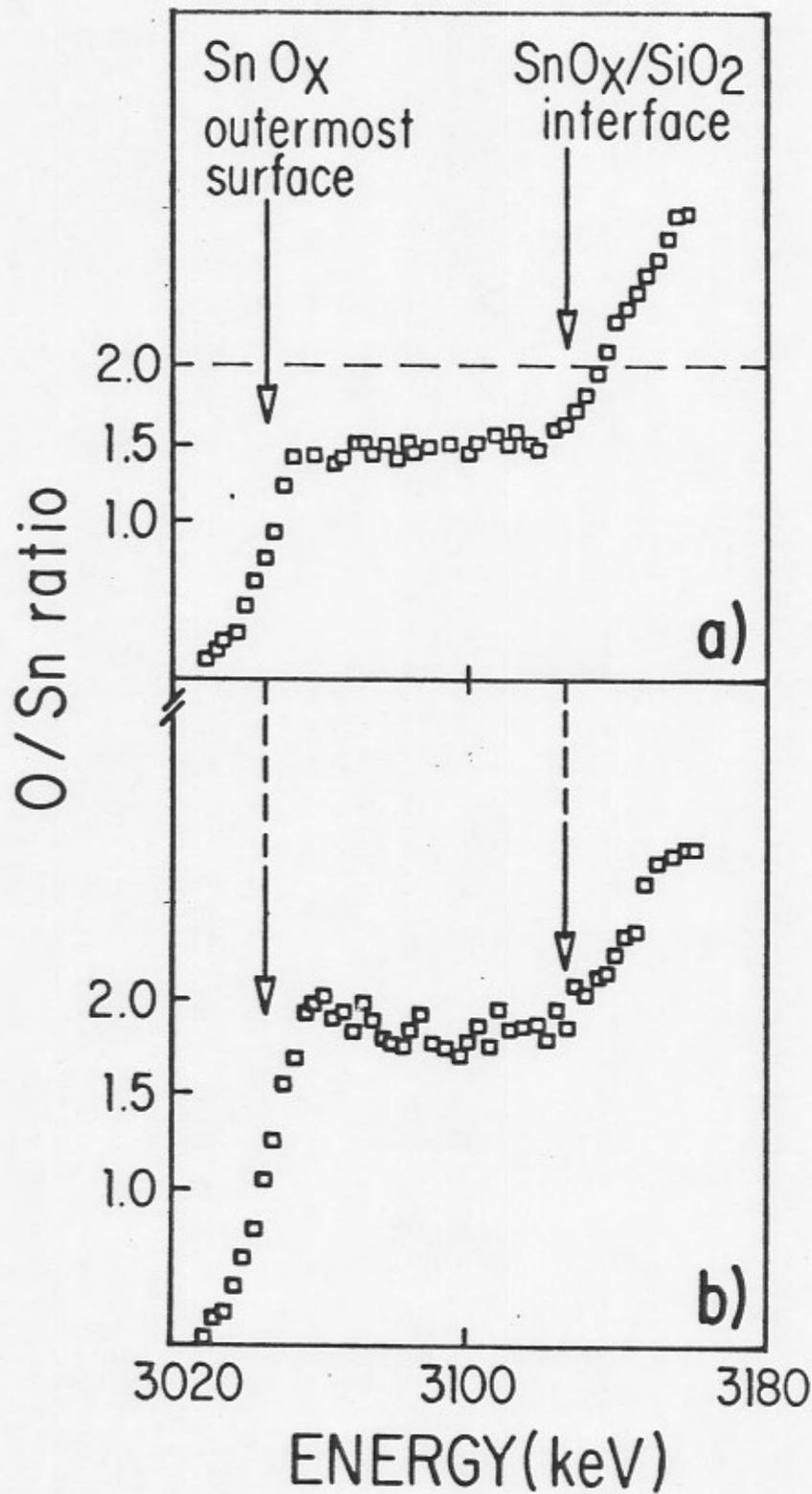


Fig 6- "The effects of ion implantation." - F.C. Steedle et al

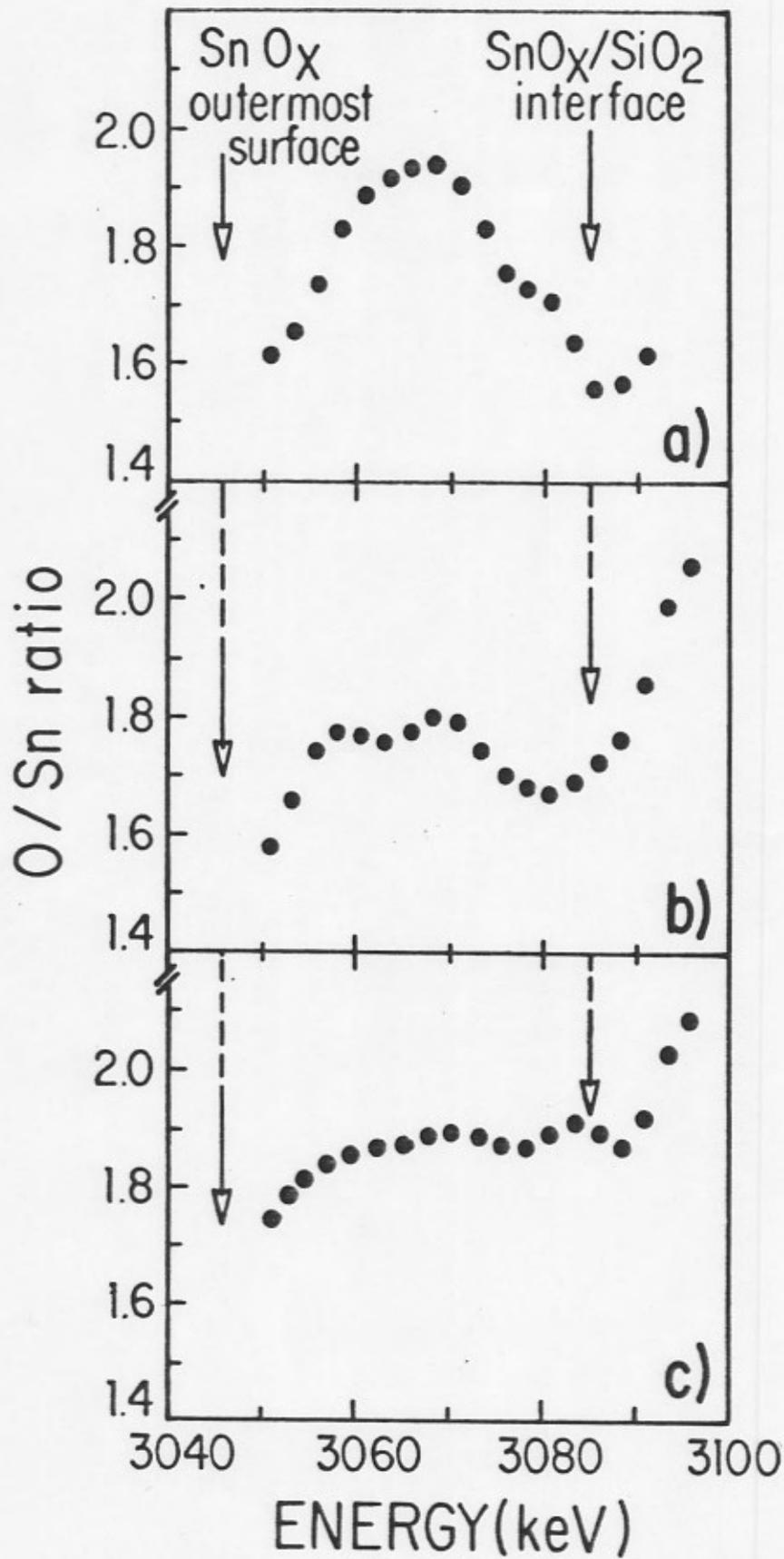


Fig.7- "The effects of ion implantation" - F.C. Stebbins et al.

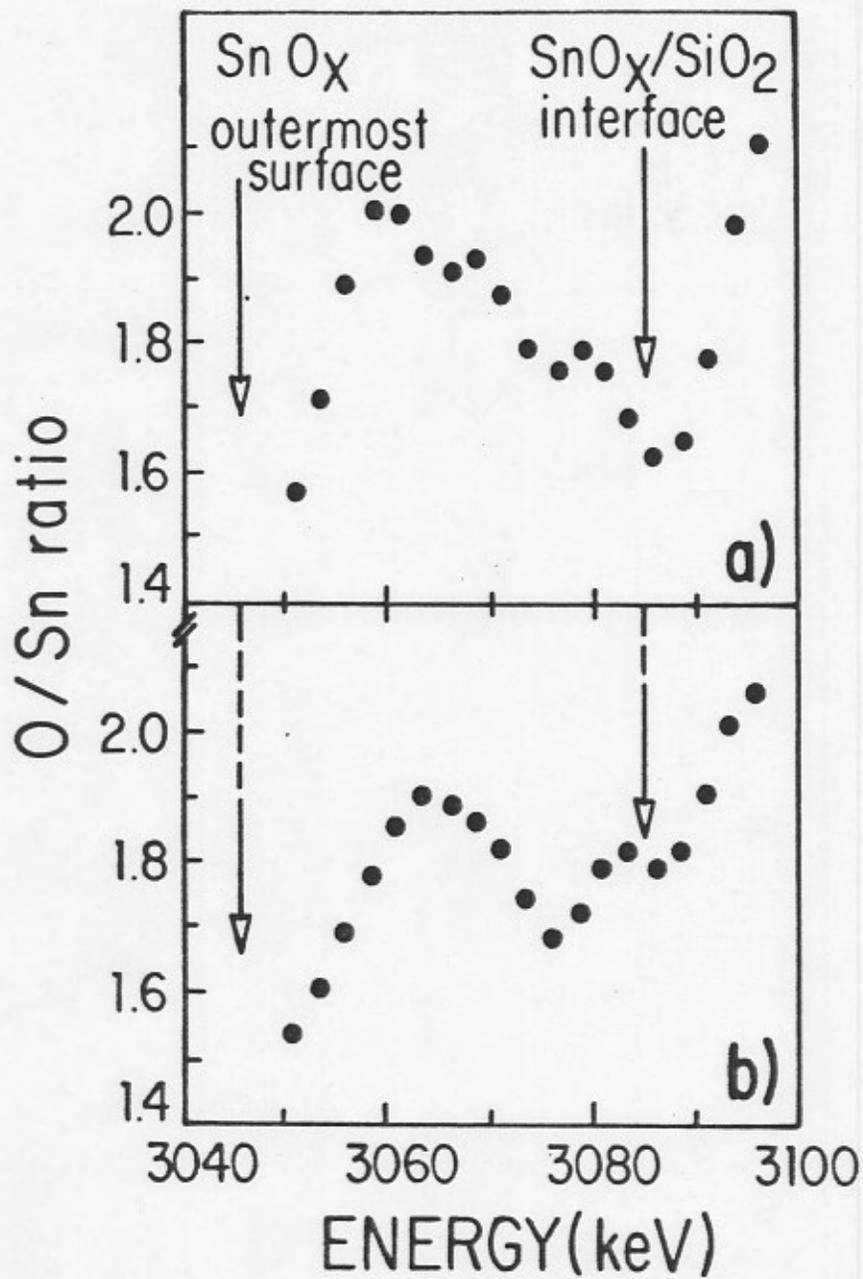


Fig 8 - "The effects of ion implantation." - P.C. Soudie et al.

Capítulo 5

SUMÁRIO E CONCLUSÃO

5.1 SUMÁRIO

Neste trabalho foram caracterizados filmes finos de óxido de estanho submetidos a diferentes tratamentos térmicos e à implantação iônica. A deposição de filmes de óxido de estanho foi feita por “magnetron sputtering reativo d.c.” com espessuras de aproximadamente 1000 Å, para a primeira fase (Capítulo 3), e 2000 Å para a segunda (Capítulo 4). O plasma consistiu numa mistura de O_2/Ar na razão 1:2 e o alvo foi Sn puro (99,999%). Os tratamentos térmicos foram feitos em ar , vácuo ($P \sim 10^{-5} Pa$) ou gás de cozinha em fornos com temperatura controlada (variações de $\pm 3^\circ C$) e as implantações foram feitas com as amostras a temperatura ambiente. As caracterizações dos filmes foram feitas por medidas de Resistência de Folha (R_S) e análises por Difração de Raios-X (R-X) , Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS) e Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS) , feitas no Instituto de Física da UFRGS, e análises por Espalhamento Nuclear Ressonante (NRS) , feitas no Departa-

mento de Física da PUCRJ , para acompanhar as alterações ocorridas nas propriedades elétricas , cristalinas e estequiométricas dos filmes de SnO_x .

5.2 CONCLUSÕES

5.2.1 Mecanismos de sensoreamento

Sobre os mecanismos de sensoreamento de gases observados nos filmes de SnO_x do presente trabalho, foi observado que a temperatura de funcionamento do sensor ($\sim 400^\circ C$ ou $\sim 700 K$) situa-se numa região intermediária entre os intervalos que Göpel atribui aos defeitos no volume ($T > 1000 K$) e por quimissorção ($\sim 400 K$). Realmente , o que foi observado com base nos resultados da NRS , foi que o processo de sensoreamento teve início modificando a estequiometria da superfície e, depois , foi alterando também a concentração de oxigênio nas camadas mais profundas . Fazendo uso da terminologia adotada por Capehart e Chang , as variações na resistividade dos filmes começariam com um entortamento das bandas na superfície e prosseguiriam com alterações na concentração de vacâncias de oxigênio no volume .

5.2.2 Efeito da implantação iônica como método de dopagem

Notou-se que o processo de implantar íons trouxe consigo uma série de conseqüências. Na Tabela I do artigo do Capítulo 4 podem ser observados alguns desses efeitos. Na terceira coluna , das R_S dos filmes tratados termicamente em ar e depois implantados, observa-se que , de modo geral , a resistividade ($\rho = R_S \cdot t$, $t = 2000 \text{ \AA}$) diminui

como conseqüência da implantação , o que provavelmente se deve à criação de vacâncias de oxigênio pelo deslocamento desses átomos da rede , ao “sputtering” preferencial dos átomos de oxigênio da superfície e/ou aos efeitos de ordenamento estrutural devido ao calor liberado nas cascatas de colisão . Já na segunda coluna , das R_S dos filmes tratados termicamente em vácuo e depois implantados , observa-se um aumento na resistividade devido à implantação. Esse comportamento evidencia que os fatores acima citados foram sobrepujados pelo aumento no número de centros espalhadores de elétrons nos filmes (maior grau de amorfização) gerado pelas colisões durante a implantação . O efeito das espécies implantadas sobre a resistividade fica evidente na Tabela II desse artigo, onde pode-se constatar o resultado da dopagem depois do tratamento térmico em ar , que, entre outros efeitos , ativou eletricamente as impurezas, levando, de modo geral, à redução das R_S dos filmes (comparar, em cada coluna , o valor obtido com a amostra não-implantada com o das implantadas).

5.2.3 Efeito dos tratamentos térmicos sobre as propriedades do óxido de estanho

Os tratamentos térmicos feitos em ar ($\sim 20\%O_2 \rightarrow$ ambiente oxidante) a que foram submetidos os filmes de óxido de estanho não-implantados tiveram duas contribuições de efeito contrário na modificação da R_S . Por um lado, o valor da R_S tenderia a aumentar, pois o óxido torna-se mais completo que o como depositado ao incorporar o oxigênio do ambiente, levando a diminuição da concentração de vacâncias, responsáveis pela condutividade. Evidências desse aspecto aparecem ao se comparar a assimetria dos dubletos Mössbauer (não resolvidos experimentalmente) das Figuras 1.a e 1.b e os perfis

da razão O/Sn nas Figuras 3.a e 3.b do artigo do Capítulo 3 . Por outro lado, existe uma tendência de diminuir a resistividade ($\rho = R_S \cdot t$, $t = 1000 \text{ \AA}$) do material devida ao calor transferido ao filme durante o tratamento térmico , que estimula um rearranjo dos átomos em estruturas mais ordenadas , diminuindo o número de centros espalhadores de elétrons. Evidências desse aspecto estão na diminuição da largura de linha do dubleto da Figura 1.b e no aparecimento, no espectro de R-X , de picos correspondentes a diversos planos cristalinos do SnO_2 (conforme previsão de Leja *et al.*[57] para essas condições de deposição) no lugar do espectro característico de material amorfo (Figuras 4.a e 4.b desse artigo). Nos filmes deste trabalho o último fator foi o preponderante , fazendo com que o resultado líquido do tratamento térmico em ar fosse a diminuição da R_S .

A exposição dos filmes não-implantados à gás de cozinha (ambiente redutor) levou a modificações nas suas propriedades que foram detectadas pelas técnicas de análise utilizadas. O dubleto Mössbauer (Figura 1.c do artigo do Capítulo 3) ficou com sua largura de linha ainda menor , caracterizando um aumento no grau de cristalinidade do material, provavelmente devido a amostra ter permanecido mais tempo a temperaturas elevadas, e voltou a apresentar assimetria entre os dois picos, evidenciando que o óxido se tornara novamente hipoestequiométrico (como o recém-depositado , na Figura 1.a), provavelmente devido à reação dos gases redutores com o óxido. Os perfis de concentração de oxigênio (razão O/Sn) com a profundidade corroboraram essa idéia mostrando que realmente a concentração de oxigênio na superfície do filme após esse tratamento diminuiu, comparada com a do tratado termicamente em ar . Como tanto o aumento na cristalinidade do material quanto a diminuição da concentração de oxigênio (aumento no número de suas vacâncias) ocorreram, era esperada a diminuição da resistividade dos filmes submetidos

a esse tratamento, o que de fato ocorreu.

O tipo de tratamento térmico pré-implantação a que foram submetidos os filmes na segunda fase deste trabalho não alterou significativamente o perfil dos íons implantados, tendo todos eles um pico máximo em torno de um terço da profundidade e distribuindo-se mais ou menos pela mesma região em profundidade. O efeito desses tratamentos, no entanto, foi notado nas resistências de folha dos filmes. As amostras submetidas somente a tratamentos térmicos em vácuo ou ar tiveram suas R_S diminuídas, se comparadas com a não-tratada (como-depositada), provavelmente devido ao aumento no grau de cristalinidade do óxido. Já entre as que foram implantadas, foi observado que a implantação feita em filmes como-depositados e nos tratados previamente em vácuo aumentou as R_S , comparando-as com as das amostras não-implantadas, provavelmente porque as colisões geradas pelos íons bombardeantes aumentaram a desordem na estrutura dos filmes, enquanto que a implantação feita em filmes tratados em ar diminuiu a R_S , provavelmente porque os fatores criação de vacâncias de oxigênio e "sputtering" de oxigênio da superfície sobrepujaram o da diminuição do grau de cristalinidade, já que esses filmes eram mais ricos em oxigênio que os como-depositados e os tratados termicamente em vácuo, devido ao seu tratamento pré-implantação em ar.

O efeito do tratamento térmico em ar pós-implantação fez-se sentir de várias formas. Nas medidas de R_S , esse tratamento fez com que os valores diminuíssem em até quatro ordens de grandeza nas amostras implantadas logo após a deposição e nas tratadas em ar, fato altamente desejável na tecnologia de filmes finos de óxido de estanho. As transformações que deram origem a esses resultados são provavelmente a ativação elétrica dos dopantes e o maior ordenamento da estrutura cristalina, os quais sobrepujaram o efeito

do ambiente oxidante (ar) que tenderia a completar o óxido , aumentando a resistividade . No que tange à distribuição dos dopantes implantados houve quatro casos em que os perfis foram alterados pelo tratamento térmico em ar pós-implantação : o dos filmes depositados e logo implantados com Zn^{+} ou com Cu^{+} exibiram uma distribuição quase homogênea de dopantes com a profundidade devido a migração dos íons dos seus sítios pré-tratamento em ar em direção à interface SnO_x -substrato(SiO_2) enquanto que os filmes tratados termicamente em vácuo ou ar e depois implantados com Cu^{+} tiveram seus dopantes segregados na superfície externa, resultado da migração dos íons para a interface SnO_x -gás . Apesar dos perfis de Fe nos filmes em que a implantação foi feita logo após a deposição, após tratamento em ar e em vácuo serem similares , o mesmo não aconteceu com o perfil de suas razões O/Sn . Na Figura 7 do artido do Capítulo 4 aparecem esses perfis, obtidos após o tratamento pós-implantação , onde se observa que as alterações na concentração de oxigênio (podendo-se pensar também na de vacâncias) se verificam tanto na posição e valor dos máximos, quanto na uniformidade da distribuição. Além disso, foram encontradas algumas correlações entre o perfil dos dopantes e as razões O/Sn . Comparando as Figuras 5.c e 8.a e as Figuras 3.c e 8.b observa-se que os perfis são semelhantes : tanto a concentração de Cu quanto a de O têm um máximo na superfície externa e decrescem a maiores profundidades e tanto o perfil de Zn quanto o de O apresentam um máximo próximo a superfície externa e outro menos intenso a maiores profundidades.

Com base em todas essas observações , o que se conclui é que tanto o tratamento térmico (em vácuo, ambiente redutor ou oxidante) quanto a espécie implantada influem no perfil de oxigênio (razão O/Sn) nos filmes de SnO_x . Dessa forma , essas variáveis

podem (e devem) ser utilizadas na modulação da condutividade de, por exemplo, sensores de óxido de estanho, já que a concentração de oxigênio está diretamente relacionada com a condutividade do óxido.

5.3 SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

O trabalho desenvolvido até agora permitiu que fossem delineadas várias ramificações, as quais complementariam o estudo já feito. Uma delas visaria determinar o efeito do tempo de duração dos tratamentos térmicos sobre a atividade das impurezas implantadas, a fim de verificar se, com maiores tempos de forno, as valências maiores e menores que $(4+)$ e $(2-)$, do $Sn^{4+}O_2^{2-}$, alterariam diferentemente a condutividade dos filmes. Um outro aspecto a abordar seria o estudo sistemático da seletividade de filmes do óxido dopados com diversos íons a diferentes espécies gasosas. Perfis dos gases ou dos produtos de sua reação com o óxido de estanho nos filmes poderiam ser obtidos utilizando reações nucleares com especificidade para determinado núcleo escolhido, em especial o H . Além disso, poderiam ser feitas análises dos gases presentes na câmara de exposição a gases para verificar quais os produtos da(s) reação(ões) e também dos gases que vão sendo dessorvidos com o aumento da temperatura do material ("Thermal Desorption Analysis") utilizando um analisador de gases baseado num espectrômetro de massas com quadrupolo. Outro modo de obter perfis de concentração de H em filmes finos de óxido de estanho é utilizando a técnica recentemente desenvolvida na área da análise de materiais com feixes de íons chamada "Análise por Detecção do Recuo Elástico

(ERDA). E, finalmente , para averiguar como são os perfis de concentração de oxigênio nos contornos e no volume dos grãos pode-se fazer Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Análise da Dispersão em Energia dos Raios-X característicos (EDAX).

Referências Bibliográficas

- [1] MUNNIX,S. , SCHMEITS,M. *Phys. Rev. B* , 27 (1983) 7624.
- [2] ROBERTSON,J. *J. Phys. C* , 12 (1979) 4767.
- [3] GÖPEL,W. *Progr. Surf.Sci.* , 20 (1985) 9.
- [4] JARZEBSKI,Z.M. *Oxide Semiconductors* . Pergamon, Oxford (1973).
- [5] JARZEBSKI,Z.M. , MARTON,J.P. *J. Electrochem. Soc.* , 123 (1976) 299C.
- [6] ADVANI,G.N. , KLUGE-WEISS,P. , LONGINI,R.L. , JORDAN,A.G. *Internat. J. Electronics* , 48 (1980) 403.
- [7] SCULLY,J.C. *The fundamentals of Corrosion* . 2 ed. Pergamon, Oxford (1978).
- [8] HAUFFE,K. *Oxidation of metals* . Plenum, New York (1965).
- [9] KRÖGER,F.A. In: SELTZER,M.S. , JAFFEE,R.I. eds. *Defects and Transport in Oxides* . Plenum , New York (1974) 3-24 .
- [10] GÖPEL,W. , SCHIERBAUM,K.D. , SCHMEISSER,D. WIEMHÖFER,H.D. *Sens. Actuators* , 17 (1989) 377.
- [11] HAUFFE,K. , ILSCHNER,B. *Z. Elektrochem.* , 58 (1954) 478 .

- [12] MÜNZ,W.D. , HEIMBACH,J. , REINECK,S.R. *Thin Solid Films* , 86 (1981) 175.
- [13] YAMAZAKI,T. , MIZUTANI,U. , IWAMA,Y. *Japan. J. Appl. Phys.* , 22 (1983) 454.
- [14] CLIFFORD,P.K. , TUMA, D.T. *Sens. Actuators* , 3 (1982/83) 255.
- [15] WINDISCHMANN,H. , MARK,P. *J. Electrochem. Soc.* , 126 (1979) 627.
- [16] CHANG,S.C. *IEEE Trans. Electron Devices* , 26 (1979) 1875.
- [17] PISARKIEWICZ,T. STAPINSKI,T. *Thin Solid Films* , 174 (1989) 277.
- [18] SZKLARSKI, Z. , ZAKRZEWSKA,K. *Thin Solid Films* , 174 (1989) 269.
- [19] CAPEHART,T.W. , CHANG,S.C. *J. Vacuum Sci. Technol.* , 18 (1981) 393.
- [20] SHANTI,E. , BANERJEE,A. , DUTTA,V. , CHOPRA,K.L. *Thin Solid Films* , 71 (1980) 237.
- [21] BOYLE,J.F. , JONES, K.A. *J. Electron. Mater.* , 6 (1977) 717.
- [22] ADVANI,G.N. , JORDAN,A.G. *J. Electron. Mater.* , 9 (1980) 29.
- [23] NANIS, L. , ADVANI,G. *Internat. J. Electronics* , 52 (1982) 345.
- [24] YAMAZOE,N. , FUCHIGAMI,J. , KISHIKAWA,M. , SEIYAMA,T. *Surface Sci.* , 86 (1979) 335.
- [25] COX,P.A. , EGDELL,R.G. , HARDING,C. PATTERSON,W.R. , TAVENER,P.J. *Surface Sci.* , 123 (1982) 179.
- [26] COX,P.A. , EGDELL,R.G. , HARDING,C. , ORCHARD,A.F. , PATTERSON,W.R., TAVENER,P.J. *Solid State Commun.* , 44 (1982) 837.

- [27] ASTAF'EVA,L.V. , SKORNYAKOV,G.P. *Inorg. Mater.* , 17 (1981) 1208.
- [28] UPADHYAY,J.P. , VISHWAKARMA,S.R. , PRASAD,H.C. *Thin Solid Films* , 169 (1989) 195.
- [29] LOU,J.C. , LIN,M.S. *Thin Solid Films* , 110 (1983) 21.
- [30] CHANG,S.C. *J. Vacuum Sci. Technol.* , A1 (1983) 524.
- [31] HEILAND,G. , KOHL,D. *Phys. Status Solidi* , 49 (1978) 27.
- [32] HEILAND,G. *Sens. Actuators* , 2 (1982) 343.
- [33] SEIYAMA,T. , KATO,A. , FUJIISHI,K. , NAGATANI,M. *Anal. Chem.* , 34 (1962) 1502.
- [34] BARESEL,D. , GELLERT,W. , SARHOLZ,W. , SCHARNER,P. *Sens. Actuators* , 6 (1984) 35.
- [35] CHU,W.K. , MAYER,J.W. , NICOLET,M.A. *Backscattering Spectrometry* . Academic Press , New York (1963).
- [36] BARROS Jr.,B.A.S. *Oxidação em alta temperatura de aços : influência da implantação iônica e difusão auxiliada por radiação* . Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS , Porto Alegre (1984) . Dissert. Mestr. .
- [37] SANTOS, C.A. *Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio* . Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS , Porto Alegre (1984) . Tese .

- [38] CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, U.S.A. (1967).
- [39] SILVA, C.A.M. *Estudo difratométrico de intermetálicos pseudobinários do tipo $Zr(Fe_{1-x}Si_x)_2$* . Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, Porto Alegre (1983). Dissert. Mestr. .
- [40] KIM, H.J., MILNER, W.T., MCGOWAN, F.K. *Nuclear Data Tables*. A3 (1967) 162. Dados de ISHIMATSU, T. *et al. J. Phys. Soc. Jap.*, 17 (1962) 1189.
- [41] PETERSSON, S., NORDE, H., POSSNERT, G., ORRE, B. *Nucl. Instr. and Meth.*, 149 (1978) 285.
- [42] CAMERON, J.R. *Phys. Rev.*, 90 (1953) 839.
- [43] STEDILE, F.C., BARROS Jr., B.A.S., BARROS LEITE, C.V., FREIRE Jr., F.L., BAUMVOL, I.J.R., SCHREINER, W.H. *Thin Solid Films*, 170 (1989) 285.
- [44] JARJIS, R.A. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 12 (1985) 331.
- [45] PATNAIK, B.K., BARROS LEITE, C.V., BAPTISTA, G.B., SCHWEIKERT, E.A., COCKE, D.L., QUIÑONES, L., MAGNUSSEN, N. *Nucl. Instr. and Meth.*, 35 (1988) 159.
- [46] NOSSEK, R. *Basic Problems in Thin Film Physics*. Vandenhoeck and Ruprecht, Goettingen (1966).
- [47] DAMASK, A.C., DIENES, G.J. *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 402.

- [48] ZIMAN, J.M. *Electrons and Phonons* . Oxford University Press , Fair Lawn , N.J. (1964) .
- [49] RYMASZEWSKI, L. *J. Phys. E* , 9 (1969) 170 .
- [50] HEMMENT, P.L.F. *Ion Implantation Science and Technology* . ZIEGLER, J.F. ed. , Academic Press , New York (1984) .
- [51] ZRUDSKY, D.R. , BUSH, H.D. , FASSET, J.R. *Rev. Sci. Instr.* , 37 (1966) 885 .
- [52] MURANAKA, S. , BANDO, Y. , TAKADA, T. *Thin Solid Films* , 86 (1981) 11 .
- [53] SUNDARAM, K.B. , BHAGAVAT, G.K. *Thin Solid Films* , 78 (1981) 35 .
- [54] SUNDARAM, K.B. , BHAGAVAT, G.K. *J. Phys. D* , 16 (1983) 69 .
- [55] MADHUSUDHANA REDDY, M.H. , JAWALEKAR, S.R. , CHANDORKAR, A.N. *Thin Solid Films* , 169 (1989) 117 .
- [56] CHOUDHURY, N.S. , GOEHNER, R.P. , LEWIS, N. , GREEN, R.W. *Thin Solid Films* , 122 (1984) 231 .
- [57] LEJA, E. , PISARKIEWICZ, T. , KOLODZIEJ, A. *Thin Solid Films* , 67 (1980) 45 .
- [58] UEN, T.M. , HUANG, K.F. , CHEN, M.S. , GOU, Y.S. *Thin Solid Films* , 158 (1988) 69 .
- [59] HUFFMAN, G.P. , DUNMYRE, G.R. *J. Electrochem. Soc.* , 125 (1978) 1652 .
- [60] LEJA, E. , KORECKI, J. , KROP, K. , TOLL, K. *J. Phys.* , France , 40 (1979) C2-408.

- [61] COLLINS,G.S. , KACHNOWSKI,T. , BENCZER-KOLLER,N. *Phys.Rev. B* , 19 (1979) 1369 .
- [62] VARNECK,V.A. , CHERNYSHEV,A.P. *Inorg. Mater.* , 18 (1982) 700 .
- [63] KIM,K. , FINSTAD,T.G. , CHU,W.K. , COX,X.B. , LINTON,R.W. *Solar Cells* , 13 (1984/85) 301 .
- [64] WILLIAMS,J.S. *Rep. Prog. Phys.* , 49 (1986) 491 .
- [65] LINDHARD,J. , SCHARFF,M. , SCHIOTT,H.E. *Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd.* , 33 (1963) 1 .
- [66] LINDHARD,J. , NIELSEN,V. , SCHARFF M. *Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd.* , 36 (1968) 1 .
- [67] OLIVIERI,C.A. *Comportamento térmico do perfil de Bi implantado em sistemas bicamadas* . Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS , Porto Alegre (1987) . Tese .
- [68] BIRSACK,J.P. , HAGGMARK,L.G. *Nucl. Instr. and Meth.* , 174 (1980) 257 .
- [69] ZIEGLER,J.F. , BIRSACK,J.P. , LITTMARK,V. *The Stopping and Ranges of Ions in Matter* . Pergamon , New York (1985) .
- [70] ECKERTOVÁ,L. *Physics of Thin Films* . 2 ed. Plenum , New York (1986) .