

## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1 Semicondutores

As propriedades elétricas de um dado material dependem diretamente da configuração de suas bandas de energia e do tamanho da banda proibida, que é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A banda de valência é a última banda de energia ocupada por elétrons ligados e por isso recebe este nome (em átomos, o último orbital atômico ocupado é o que define a valência do elemento químico). A banda de condução é o próximo nível energético permitido, acima da banda de valência. Nesta região, os elétrons são livres e podem se movimentar no material dando origem à corrente elétrica. Para analisar o comportamento elétrico do material deve-se verificar o posicionamento dessas duas bandas e, desta forma, da banda proibida.

A teoria quântica demonstra que em um sólido existem certas faixas de energias permitidas e outras proibidas. Nos metais as faixas de valência e de condução se superpõem conforme mostra a figura 2.1. Assim sempre existem elétrons na banda de condução, tornando-os bons condutores de eletricidade. No caso dos isolantes a banda de valência está totalmente preenchida e a banda proibida possui um valor muito alto (maiores que 3 eV), de forma que é necessário fornecer uma energia muito alta a um elétron para que ele passe para a banda de condução. Assim, os isolantes não apresentam elétrons livres, conforme mostrado na figura 2.1. Os materiais semicondutores são um caso particular dos materiais isolantes, sendo a única diferença a magnitude da banda de energia proibida. Classifica-se material semicondutor aquele que possui banda proibida menor ou da ordem de 3 eV, ao passo que se for maior que este valor o classificamos como isolante (PANKOVE, 1975). À temperatura de 0 K, estes materiais têm um comportamento semelhante ao dos isolantes, pois seus elétrons não possuem energia suficiente para passar para a banda de condução. Com o aumento da temperatura, alguns elétrons adquirem energia térmica suficiente para transpor a banda proibida e passar

para a banda de condução. Semicondutores dopados, pela adição de impurezas que alteram a concentração de portadores, são chamados de semicondutores extrínsecos, enquanto os semicondutores sem impurezas são chamados de puros ou intrínsecos. As impurezas inseridas podem ser de dois tipos: doadoras e aceitadoras.

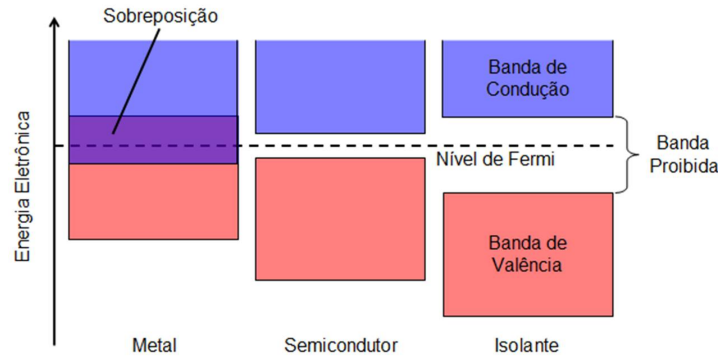


Figura 2.1: Bandas de energia para materiais metálicos, semicondutores e isolantes.

As impurezas doadoras possuem mais elétrons de valência do que o átomo da matriz do semicondutor, fornecendo, desta forma, um ou mais elétrons para a rede. Esses semicondutores são chamados semicondutores tipo-n, que apresentam elétrons como portadores majoritários. Quando impurezas doadoras são incluídas cria-se um nível de energia dentro da faixa proibida, próximo à banda de condução (figura 2.2). À temperatura ambiente, quase todos os elétrons da banda de valência têm energia suficiente para passar para a banda de condução e se tornarem livres.

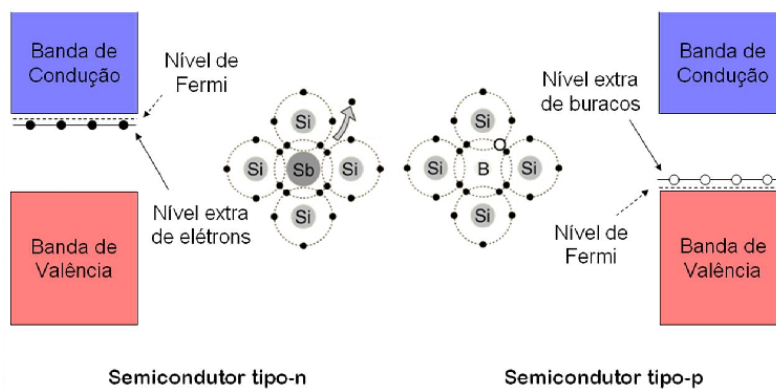


Figura 2.2: Semicondutores dopados com impurezas tipo-n e tipo-p.

As impurezas aceitadoras têm a característica de aceitar os elétrons da rede. Isto ocorre, pois a impureza possui um elétron a menos na sua camada de valência em comparação ao material da matriz do semicondutor. Esses semicondutores são chamados de semicondutores tipo-p, que apresentam

buracos como portadores majoritários. Para impurezas aceitadoras, o nível permitido está próximo da banda de valência. Os elétrons podem passar da banda de valência para o nível dos aceitadores com grande facilidade, deixando buracos na banda de valência, figura 2.2.

Tanto os elétrons na banda de condução como as lacunas na banda de valência podem se mover livremente.

## 2.2

### Propriedades elétricas

#### 2.2.1

##### Distribuição de fermi em um semicondutor

A função estatística para descrever a distribuição mais provável de elétrons em estados quânticos é a função distribuição de Fermi-Dirac, dada por:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\frac{E-E_F}{kT}} \quad (2-1)$$

onde,  $E_F$  é chamado de nível de Fermi,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

A função de Fermi-Dirac mostra que a probabilidade de encontrar um elétron com uma energia elevada é baixa, ao passo que para valores baixos de energia a probabilidade aproxima-se de 1. Além disso, a probabilidade que um elétron tenha a energia  $E = E_F$  é exatamente 1/2. A temperatura determina a inclinação do gráfico da função no ponto  $E = E_F$ : para  $T = 0$  a função  $F(E_F)$  é um degrau, sendo que não existem, neste caso, elétrons com energia maior que  $E_F$ . A função de distribuição de Fermi-Dirac é anti-simétrica em relação ao nível de Fermi. Dessa maneira, quando o número de estados disponíveis nas bandas de condução e de valência forem iguais, o nível de Fermi estará no centro da banda proibida. Em um semicondutor tipo-n, o número de elétrons na faixa de condução é maior do que no caso intrínseco, apesar da densidade de estados serem a mesma. Desta forma, o nível de Fermi e a função de distribuição serão deslocados para cima, próximo à banda de condução. Já em um semicondutor tipo-p, eles serão deslocados para baixo. Quando há a sobreposição do nível de Fermi com a banda de valência ou de condução, o material é chamado de semicondutor degenerado. Caso contrário, é chamado não-degenerado (KITTEL, 1962).

### 2.2.2

#### Número de portadores num semiconductor

O nível de Fermi aproxima-se da banda de condução à medida que a concentração de elétrons aumenta e a concentração de buracos diminui. Caso contrário, o nível de Fermi se aproxima da banda de valência. Quando o nível de Fermi se aproxima muito da banda de condução ou da banda de valência, dizemos que o semiconductor é degenerado.

A concentração de elétrons numa determinada energia depende da probabilidade de um elétron ter esta energia e da densidade de níveis de energia, isto é, a densidade de lugares disponíveis para os elétrons. Assim temos a concentração de elétrons em função da energia:

$$n(E) = F(E) \cdot N(E) \quad (2-2)$$

onde  $N(E)$  é a densidade de estados com energia determinada. Como a criação de um elétron livre sempre resulta também na criação de uma lacuna livre, o número de portadores  $n$  no caso do semiconductor intrínseco será dada por:

$$n = p = n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (2-3)$$

Como podemos perceber, o número de portadores depende apenas da temperatura e do material semiconductor, por sua energia da banda proibida ( $E_g$ ) e suas densidades de estado efetivas nas bandas de condução e valência,  $N_C$  e  $N_V$ , respectivamente.

### 2.2.3

#### Mobilidade dos portadores

Os portadores de carga em um semiconductor movem-se aleatoriamente devido à agitação térmica, sofrendo diversas colisões, de tal forma que o deslocamento total médio do portador é nulo. Quando há um campo elétrico aplicado ao semiconductor, adiciona-se ao vetor velocidade uma componente na direção do campo aplicado. Definindo o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas,  $\tau_p$ , a velocidade média de deriva (*drift* em inglês) dos portadores será dada por:

$$\vec{v}_d = \frac{q\tau_p \vec{E}}{2m_p} = \mu \vec{E} \quad (2-4)$$

onde o vetor  $E$  é o campo elétrico aplicado,  $q$  é a carga do portador,  $m_p$  é a massa do portador e  $\mu$  sua mobilidade.

Uma forma muito conhecida de medir experimentalmente a densidade e a mobilidade de portadores é a partir do efeito Hall. Nas seções seguintes, será apresentada uma breve introdução da física envolvida neste efeito, e será introduzido um aparato experimental capaz de medir o efeito Hall e a resistividade do material.

### 2.2.4 Efeito Hall

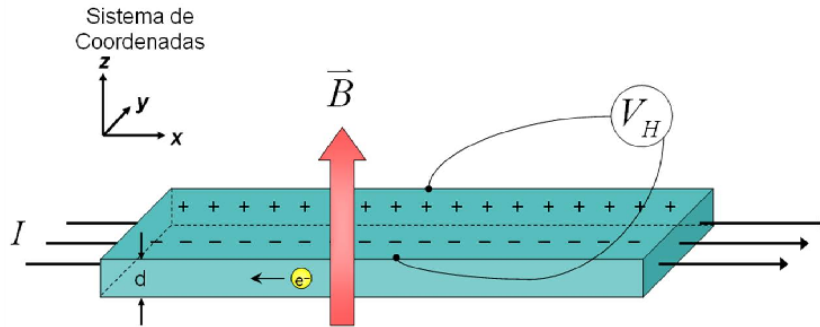


Figura 2.3: Desenho esquemático do efeito Hall.

O princípio físico básico envolvido no efeito Hall é a força de Lorentz. Ao submeter um material a um campo elétrico e a um campo magnético, os portadores de carga adquirem certa velocidade de deriva e também estarão sujeitos à força de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2-5)$$

Um semicondutor tipo-n, como o da figura 2.3, em que os portadores de carga são majoritariamente elétrons de densidade  $n$ , com uma corrente  $I$  atravessando-o ao longo do eixo-x, da esquerda para a direita, tem seus elétrons defletidos devido à presença de um campo magnético na direção do eixo-z, de baixo para cima. Este efeito ocorre devido à força de Lorentz. Na configuração descrita, a depleção dos portadores de carga provoca um excesso de cargas na superfície lateral do semicondutor, elétrons de um lado e buracos do outro, resultando na chamada tensão Hall,  $V_H$ , que no equilíbrio é dada pela expressão:

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (2-6)$$

onde  $I$  é a corrente elétrica,  $B$  é a magnitude do campo magnético,  $d$  é a espessura do semicondutor e  $q$  é a carga elementar. Medindo-se  $V_H$  e de posse dos valores  $I$ ,  $B$  e  $q$ , é possível determinar a densidade superficial de cargas  $n_S$  através da seguinte relação:

$$n_S = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (2-7)$$

### 2.2.5 Método de Van der Pauw

Para determinar a mobilidade e a densidade superficial de cargas em um determinado material (geralmente semicondutor) é necessário realizar uma combinação de medidas, de resistividade e de efeito Hall. Com o método de Van der Pauw, é possível realizar as duas medidas, num material condutor de formato arbitrário, num mesmo aparato experimental (NIST, ROBERT;BERLEZE, 2007). Para utilizar este método, os locais dos quatro contatos e a amostra devem satisfazer algumas condições: os contatos devem ser ôhmicos e devem estar na circunferência da amostra, além de serem suficientemente pequenos; a amostra deve ser um filme de espessura homogênea,  $d$ , e não deve apresentar descontinuidades (furos isolados, por exemplo). A geometria recomendada pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology* dos Estados Unidos) está representada na figura 2.4.

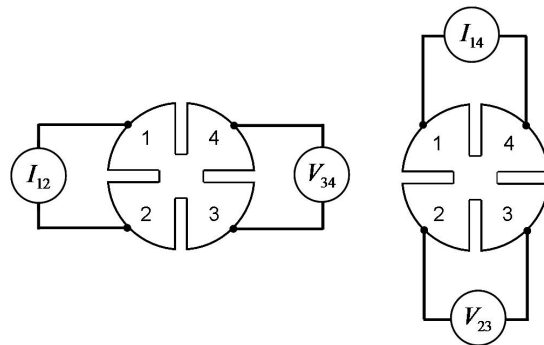


Figura 2.4: Montagem experimental recomendada pelo NIST para realização de medidas de resistividade e efeito Hall através do método de Van der Pauw.

Ao tratar de filmes finos, uma nova unidade de medida se faz necessária, a resistência de folha,  $R_S$ . Esta medida é definida como:

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad (2-8)$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material e  $d$  é a espessura do filme. Sua relação com a resistência ( $R$ ) se dá por:

$$R = \rho \frac{l}{Ld} = R_S \frac{l}{L} \quad (2-9)$$

onde  $L$  é a largura da amostra e  $l$  é o seu comprimento.

A partir da equação de Van der Pauw, equação 2-10, é possível calcular a resistência de folha, a partir de duas resistências elétricas características,  $R_A$  e  $R_B$ :

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_B}{R_S}\right) = 1 \quad (2-10)$$

A obtenção das duas resistências características é realizada da seguinte forma: aplica-se uma corrente direta  $I_{12}$  entre os contatos 1 e 2 e mede-se a tensão  $V_{34}$  entre os contatos 3 e 4, como mostrado na figura 2.4; em seguida, aplica-se uma corrente elétrica  $I_{23}$  entre os contatos 2 e 3 e mede-se a tensão  $V_{14}$  entre os contatos 1 e 4. Os valores de  $R_A$  e  $R_B$  podem ser calculados através das seguintes expressões:

$$R_A = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (2-11)$$

A partir do mesmo aparato experimental é possível realizar a medida do efeito Hall. Para isso, basta aplicar um campo magnético perpendicular, introduzir uma corrente elétrica  $I$  através dos contatos 1 e 3 e medir  $V_H$  entre os contatos 2 e 4. A densidade superficial de portadores,  $n_S$ , é calculada a partir da equação 2-7, e a mobilidade dos portadores,  $\mu$ , pela seguinte equação:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S I B} = \frac{1}{q n_S R_S} \quad (2-12)$$

Desta forma, utilizando o método de Van der Pauw é possível medir as propriedades elétricas (resistência, número e mobilidade dos portadores) para qualquer filme condutor.

### 2.3 Propriedades ópticas

Técnicas espectroscópicas, que são baseadas na interação da radiação com a matéria, são uma das formas mais eficazes de se obter informações sobre propriedades microscópicas de sólidos, líquidos e gases. Por esta razão, estas técnicas são utilizadas em diversas aplicações científicas e tecnológicas. A caracterização de materiais a partir de experimentos espectroscópicos é possível, pois estes trazem informações sobre os níveis de energia dos átomos e moléculas presente nos materiais, sendo que esta informação pode ser considerada uma impressão digital (ATKINS, 2001). Os espectros de absorção e emissão dos materiais podem ser obtidos em uma ampla faixa de comprimentos de onda, sendo mais utilizadas as regiões do infravermelho e do ultravioleta-visível (UV-Vis). Em particular, é possível utilizar a espectroscopia óptica para determinar o coeficiente de absorção óptica, que está relacionada à energia da banda proibida, como será mostrado na seqüência.

### 2.3.1

#### Espectroscopia óptica

Medidas de transmitância e refletância da radiação eletromagnética podem ser utilizadas para determinar a fração da radiação absorvida em função da energia  $e$ , portanto, do comprimento de onda. O processo de absorção mais importante é devido à transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução (absorção fundamental) (PANKOVE, 1975). O coeficiente de absorção óptica,  $\alpha$ , é uma medida da intensidade da absorção em função do comprimento de onda da radiação,  $\lambda$ .

Uma radiação incidente de intensidade  $I_0$ , ao atravessar um meio, apresenta intensidade transmitida,  $I(x)$ , dada pela Lei de Beer:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2-13)$$

É possível, então definir a transmitância do meio,  $T$ , como a razão entre a intensidade de radiação transmitida e da incidente:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2-14)$$

Porém, considerando a fração de radiação refletida na superfície, a radiação transmitida passa a ser dada por:

$$T = (1 - R)I \quad (2-15)$$

onde  $R$  é a refletância do material. Assim, a expressão anterior representa a intensidade da radiação incidente na segunda interface de um material de espessura  $d$ . A intensidade da radiação que é transmitida através do material como um todo, considerando-se reflexões internas múltiplas, será então dada por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2-16)$$

Quando o produto  $\alpha d$  é grande, pode-se desconsiderar o segundo termo do denominador. Desta forma, a transmitância ao atravessar o material é dada por:

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2-17)$$

Se a refletância,  $R$ , e a espessura do material,  $d$ , são conhecidos, a equação 2-17 pode ser resolvida para  $\alpha$ . No caso de medidas realizadas em filmes finos depositados sobre o material, a expressão da transmitância do conjunto deve ser calculada pela seguinte expressão:

$$T_{M,f} = (1 - R_{M,f}) e^{-\alpha_M d_M} e^{-\alpha_f d_f} \quad (2-18)$$



onde os índices  $M$  e  $f$  referem-se ao material e ao filme fino, respectivamente, e o índice  $M, f$  refere-se ao filme fino depositado sobre material. Conhecendo a transmitância do material, dada pela expressão  $T_M = (1 - R_M)e^{-\alpha_M d_M}$ , é possível calcular o coeficiente de absorção do filme:

$$\alpha_f = -\frac{1}{d_f} \ln \left( \frac{T_{M,f}}{T_M} \cdot \frac{1 - R_M}{(1 - R_{M,f})} \right) \quad (2-19)$$

Os elétrons de um material podem ser transferidos da banda de valência para a banda de condução ao absorver um fóton. Para que isso ocorra, sua energia deve ser igual ou maior que a energia da banda proibida.

$$h\nu \geq E_g \quad (2-20)$$

onde  $E_g$  é a energia de banda proibida,  $\nu$  a frequência relacionada à energia do fóton e  $h$  a constante de Planck. Esta é a chamada absorção óptica fundamental (FAHRENBRUCH;BUBE, 1983). A absorção de um fóton pode ocorrer de duas formas, absorção direta ou indireta. A absorção direta ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão posicionados no mesmo valor de vetor de onda ( $|\vec{k}| = 2\pi\nu/c$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo). Já a absorção indireta necessita o auxílio de um fônon para que ela ocorra. O coeficiente de absorção,  $\alpha$ , está relacionado com a energia do fóton de formas distintas dependendo se a transição ocorre no material de forma direta ou indireta. As equações seguintes apresentam esta dependência:

$$\alpha = c(h\nu - E_g)^{1/2} \quad , \text{ para transição direta} \quad (2-21)$$

$$\alpha = c(h\nu - E_g)^2 \quad , \text{ para transição indireta} \quad (2-22)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton e  $c$  é uma constante. A forma mais imediata de observar a absorção fundamental é através de medidas de transmissão óptica. Através de gráficos de  $\alpha^2$  e  $\alpha^{1/2}$  em função de  $h\nu$ , é possível obter o valor da banda proibida direta e indireta, respectivamente (FAHRENBRUCH;BUBE, 1983).

## 2.4

### Propriedades físicas dos filmes de óxido de índio dopado com estanho (ITO)

#### 2.4.1

##### Propriedades elétricas e estruturais

O óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) cristalino possui estrutura tipo bixbyite com célula unitária de 80 átomos e parâmetro de rede de 1 nm numa disposição baseada no arranjo de grupos de coordenação  $\text{InO}_6$ , figura 2.5a. A estrutura bixbyite é formada pelos cátions metálicos distribuídos numa rede cúbica de face centrada e de uma sub-rede cúbica de corpo centrado onde o cátion metálico está posicionado próximo ao centro e os átomos de oxigênio ocupam seis de seus vértices. A ausência de átomos de oxigênio nos vértices restantes força o deslocamento do íon de índio, formando dois sítios não equivalentes. Assim, um quarto dos átomos de índio fica localizado no centro de um octaedro levemente distorcido figura 2.5b e os outros três quartos estão no centro de um octaedro muito distorcido figura 2.5c. As unidades de coordenação  $\text{InO}_6$  estão arrançadas de forma que  $1/4$  dos íons de oxigênio estão faltando de cada plano  $\{100\}$  formando, assim, a estrutura bixbyite completa (figura 2.5a) (PAINE;YEOM;YAGLIOGLU,2005).

A banda de valência do óxido de índio tem uma contribuição maior do orbital  $\text{O}^{-2}:2p$  totalmente preenchida. A camada  $\text{In}:3d$  está logo abaixo da camada de valência, como indicado na figura 2.6. A banda de condução, por sua vez, tem maior contribuição do orbital  $\text{In}:5s$  com uma distância de 3,5 eV da banda de valência. A próxima banda mais energética é a  $\text{In}:5p$  (TAHAR et al, 1998). Entretanto, os filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  geralmente são encontrados num estado reduzido, ou seja, apresentam ausência de íons de oxigênio nos interstícios tetraédricos da sub-rede cúbica de face centrada do índio. Cada vacância de oxigênio é cercada por orbitais  $5s$  dos íons  $\text{In}^{+3}$  que se estabilizou a partir da banda do  $\text{In}:5s$  pela falta de ligação covalente com o íon  $\text{O}^{-2}$ ; desta forma, orbitais  $\text{In}:5s$  correspondentes a cada vacância de oxigênio formam estados doadores logo abaixo da banda de condução que aprisiona dois elétrons por vacância de oxigênio. Para pequenas quantidades de vacâncias de oxigênio, forma-se um nível doador de dois elétrons em torno de 0,03 eV abaixo da banda de condução. Já para altas concentrações de vacâncias, formam-se bandas que se sobrepõem a banda de condução, produzindo um semicondutor degenerado. O perfil da densidade de estados mostra que o nível de Fermi está pouco abaixo da banda de condução para baixas concentrações de vacâncias de oxigênio, e acima dela para altas concentrações. É possível dizer que as

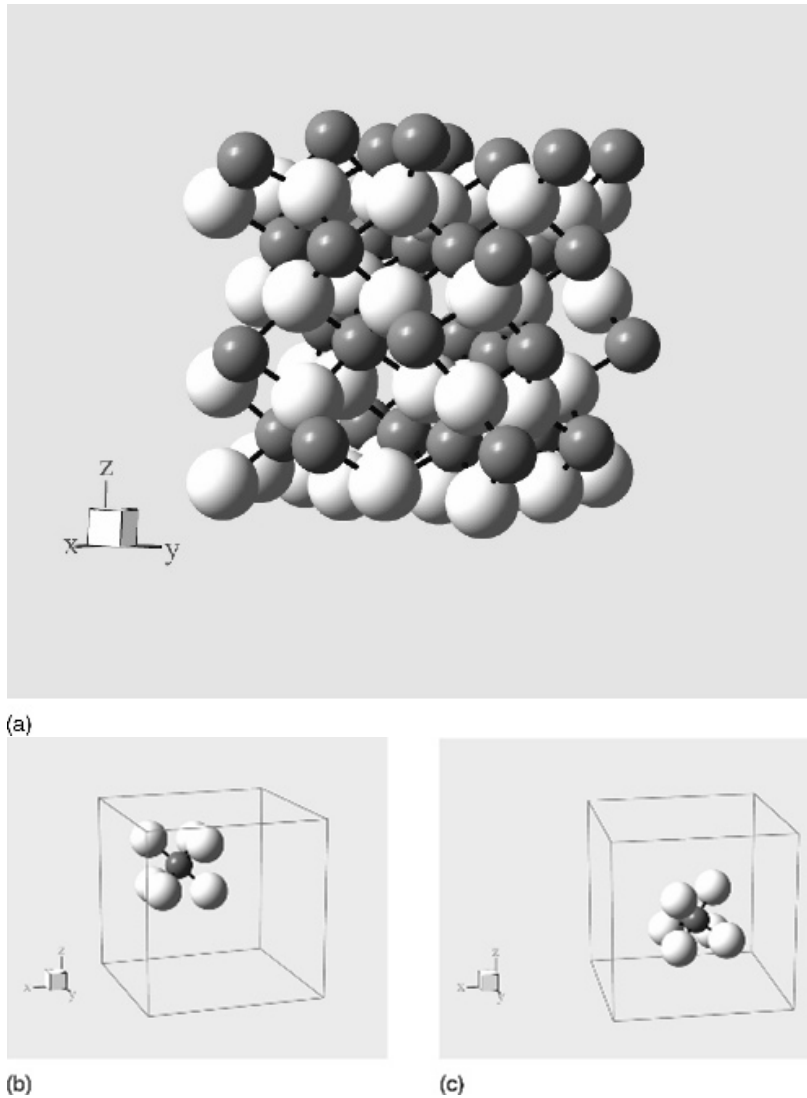


Figura 2.5: Estrutura do óxido de índio: a) célula unitária, b) átomo de índio localizado no centro de um octaedro levemente distorcido e c) altamente distorcido (PAINE; YEOM; YAGLIOGLU, 2005).

vacâncias de oxigênio melhoram as propriedades elétricas dos filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , porém seu excesso pode prejudicar suas propriedades ópticas, uma vez que torna o material mais metálico (sem transparência).

As vacâncias de oxigênio, além de proverem elétrons para a banda de condução, também permitem a mobilidade de íons de  $\text{O}^{2-}$ . Assim, o óxido de índio pode ser considerado um condutor misto. O aumento das vacâncias aumenta a condução desses íons, entretanto, sua mobilidade é insignificante comparada à mobilidade dos elétrons.

O  $\text{In}_2\text{O}_3$  pode ser dopado com uma impureza doadora pela substituição do átomo de índio por um de estanho (Sn), cuja carga nuclear é maior, formando o ITO. Essa substituição estabiliza o nível Sn:5s pouco abaixo da banda de condução, contribuindo com a doação de um elétron (diferente-

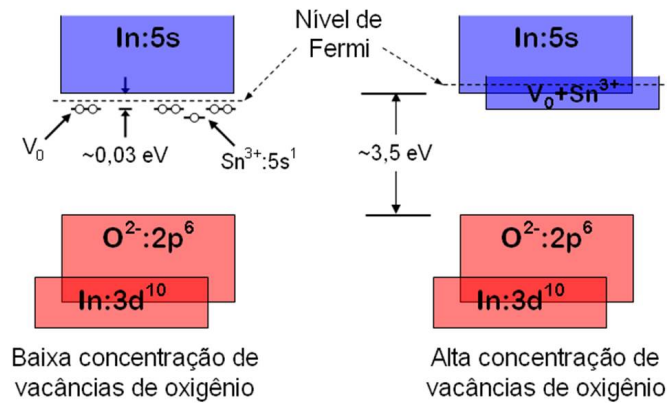


Figura 2.6: Bandas de energia do óxido de índio dopado com estanho.

mente do nível doador de dois elétrons das vacâncias de oxigênio). A estrutura do ITO segue a estrutura do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , com alguns átomos de estanho substituindo átomos de índio. Em filmes de ITO, tanto as vacâncias de oxigênio quanto os átomos doadores contribuem para a condução de elétrons (PAINE;YEOM;YAGLIOGLU,2005, TAHAR et al, 1998).

## 2.4.2

### Propriedades ópticas de filmes finos de ITO

É preciso conhecer as propriedades de filmes finos de ITO para poder utilizá-lo adequadamente como eletrodo transparente em dispositivos orgânicos. Primeiramente, os filmes de ITO apresentam alta transmitância no espectro visível devido ao valor de sua banda proibida ( $\sim 3,50$  eV). Ondas eletromagnéticas com energias inferiores a esta são transmitidas pelo filme. Porém, ondas eletromagnéticas com energias inferiores a 2 eV (em geral infravermelho) são refletidas pelo filme devido ao grande número de portadores que atuam como centros de espalhamento, refletindo a radiação incidente. Outro aspecto que influencia as propriedades ópticas dos filmes é a morfologia de sua superfície, característica determinada no processo de fabricação.

A deposição de filmes finos de ITO pode ser realizada de diferentes formas, como mencionado no Capítulo 1. Neste trabalho, a técnica utilizada foi a de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante, uma vez que é a técnica mais utilizada atualmente no âmbito acadêmico. Na próxima seção esta técnica será mais bem detalhada.

## 2.5

### Pulverização catódica

A pulverização catódica é uma das técnicas de deposição física por fase vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*), relacionada à condensação de com-

postos na fase gasosa formando materiais no estado sólido (normalmente na forma de um filme fino) sobre um substrato. Neste processo, o material a ser depositado é um alvo sólido que é removido progressivamente pelo bombardeamento de íons energéticos que constituem um plasma gasoso, eletrizado e a baixa pressão (OHRING, 1992).

Quando numa atmosfera rarefeita se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de volts entre dois eletrodos (maior que o potencial de ionização do gás), estabelece-se entre eles um plasma. Nestas condições é possível, dentro de uma câmara de deposição, acelerar os elétrons em direção ao ânodo (porta-substratos) que eventualmente colide com os átomos do gás, ionizando-os positivamente. Inversamente, os íons originados pela descarga do plasma e pelas colisões dos elétrons são orientados no sentido do cátodo (alvo) recorrendo-se ao efeito do campo elétrico induzido. Ao colidir com a superfície do cátodo, o íon pode encadear diversos tipos de reações, como ilustra a figura 2.7. Entre elas o íon pode ser: refletido, injetado ou adsorvido, espalhado, ejetar ou pulverizar os átomos da superfície, ou ser enterrado em camadas superficiais (implantação iônica). Neste processo, efeitos como o aquecimento da superfície, reações químicas diversas, mistura de átomos, e alteração da topografia da superfície, assim como outras manifestações das interações dos íons com a superfície devem ser levados em conta. Quando os íons ejetam ou pulverizam os átomos do alvo, estes são lançados em todas as direções. Subseqüentemente, o material do alvo se deposita em todas as superfícies que encontre; ao mesmo tempo em que liberta ainda mais elétrons que fomentam a ionização do gás.

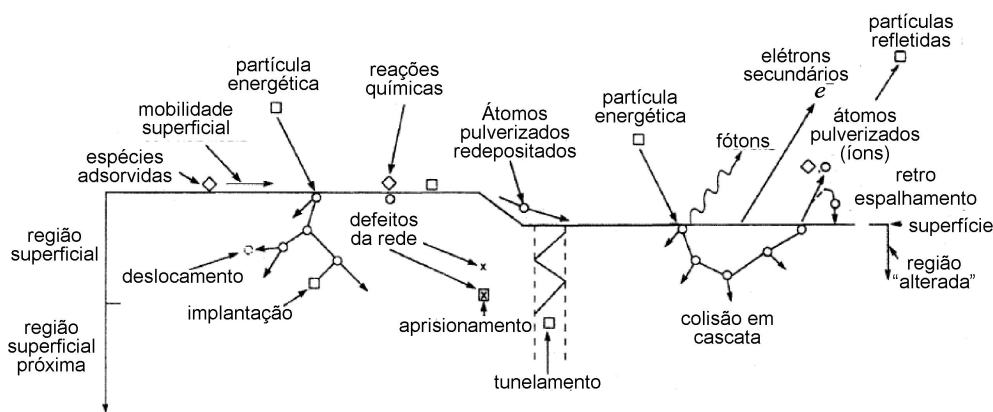


Figura 2.7: Esquema dos efeitos de partículas energéticas bombardeando uma superfície (OHRING, 1992).

Estes processos inerentes às colisões são dependentes não só da energia e massa dos íons incidentes como também do respectivo ângulo de incidência e

de alguns dados intrínsecos ao material do alvo tais como: massa dos átomos, textura, orientação e estrutura eletrônica. Contudo, a energia potencial das espécies bombardeadoras tem um importante papel, pois ela é a responsável pelas transições eletrônicas que causam a ejeção de elétrons secundários e a quebra ou rearranjo das ligações químicas. Já a energia cinética destas espécies é responsável pela movimentação de átomos na rede cristalina e, dependendo da energia, pode danificar a superfície do alvo.

### 2.5.1

#### **Pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante**

A técnica de pulverização por bombardeamento iônico falha quando o alvo a ser pulverizado é um isolante. De fato, quando o campo elétrico estabelecido no interior da câmara é estacionário só é possível realizar a pulverização de materiais eletricamente condutores, pois, caso contrário, ocorreria uma acumulação de cargas no alvo. O potencial na superfície do material cresceria conduzindo a um potencial nulo, anulando o processo de pulverização. A aplicação de uma tensão alternada de alta frequência ao alvo (tipicamente de radiofrequência) permite bombardear a sua superfície com elétrons no intervalo de tempo correspondente a meio ciclo, anulando a carga acumulada no meio ciclo imediatamente anterior. Esta técnica de pulverização de radiofrequência permite a utilização de alvos isolantes, além de permitir assim com um só aparelho, depositar filmes condutores, isolantes e semicondutores, de espessuras variadas.

A introdução de um campo magnético é responsável pelo confinamento magnético do plasma. Devido à sua ação, as linhas de campo magnético que são criadas induzem os elétrons a descreverem órbitas helicoidais, percurso este que, embora restrito às proximidades do alvo, aumenta significativamente a probabilidade de ocorrência de colisões entre os elétrons e os átomos do gás, aumentando sua ionização. Nestas colisões os elétrons perdem velocidade, porém são novamente acelerados por ação de um campo elétrico possibilitando o percurso helicoidal descrito anteriormente. Sobre o alvo é aplicado um potencial negativo para que os íons sejam atraídos. O impacto dos íons com o alvo arranca átomos ou moléculas da superfície, que são condensados em um substrato. Devido à alta taxa de ionização dessa técnica, mesmo a baixas pressões de gás ( $3,9 \times 10^{-2}$  Pa), altas taxas de deposição podem ser alcançadas (OHRING, 1992).

Como descrito até aqui, a pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante possui muitos parâmetros que podem

influenciar nas características eletro-ópticas dos materiais depositados. Entre elas é possível citar a potência de radiofrequência utilizada, a temperatura do substrato e a pressão e tipo de gás de trabalho no interior da câmara de deposição. Todos estes parâmetros devem ser levados em consideração para o controle das características dos filmes depositados por esta técnica.