

4

Resultados e Discussões

4.1

Análise dos filmes de PEI

A PEI é um polímero termoestável de alto desempenho amplamente utilizado em ambientes hostis, como nas indústrias aeroespacial e de eletrônica (YANG et al.,2006, BARBOSA-COUTINHO;SALIM;BORGES,2003). Devido a estas propriedades, combinadas com sua transparência no espectro visível, uma nova aplicação para tal material foi proposta: o uso como substrato em dispositivos eletrônicos orgânicos. Para tal fim, filmes de PEI foram produzidos de forma a atender as condições ideais para o bom funcionamento deste tipo de dispositivo. Os filmes foram fabricados pela técnica de inversão de fase, pela evaporação do solvente, com espessura da ordem de 0,1 mm, conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos. Os filmes foram caracterizados segundo suas propriedades térmicas, ópticas, morfológicas e estruturais. Os resultados de tais caracterizações estão nas seções seguintes.

4.1.1

Caracterização de propriedades térmicas

Análise termogravimétrica (TGA)

Os filmes de PEI passaram por um processo de pré-tratamento térmico a 573 K (300°C) por 1 hora com taxa de aquecimento de 1 K/min, a fim de estabilizar suas dimensões e eliminar o solvente residual presente no filme. Análises de TGA foram realizadas com o intuito de confirmar a eliminação do solvente com o tratamento térmico. A medida foi realizada em amostras de aproximadamente 5 mg. O termograma do filme de PEI (figura 4.1) apresenta dois estágios de perda de massa: uma com início em aproximadamente 460 K (187°C) e fim em 600 K (327°C) associada a perda de solvente remanescente, cujo ponto de ebulição é de 475 K (202°C); e outra com início em 750 K (477°C) associado à degradação do polímero em si, cuja temperatura de degradação encontrada na literatura está em torno de 773 - 823 K (500 - 550°C) (RATH et al.,2006, HAN et al., 2004). Desta forma, analisando o termograma,

podemos perceber que o filme produzido ainda retém aproximadamente 8% do solvente n-metil pirrolidona (NMP), mesmo após pré-tratamento térmico a 573 K (300°C). O termograma aponta ainda uma queda abrupta entre as temperaturas de 750 K (477°C) e 820 K (547°C) em que há perda de 27% de massa. Além disso, à temperatura de 940 K (667°C) ainda restam aproximadamente 58% do polímero.

No gráfico da figura 4.1 também está apresentado o termograma da pastilha de PEI, em que não há solvente envolvido. Assim, é possível confirmar que a degradação do polímero inicia-se em 750 K (477°C) apresentando uma queda abrupta até a temperatura de 820 K (547°C) com perda de aproximadamente 25% da massa. À temperatura de 940 K (667°C) também restam aproximadamente 58% do polímero.

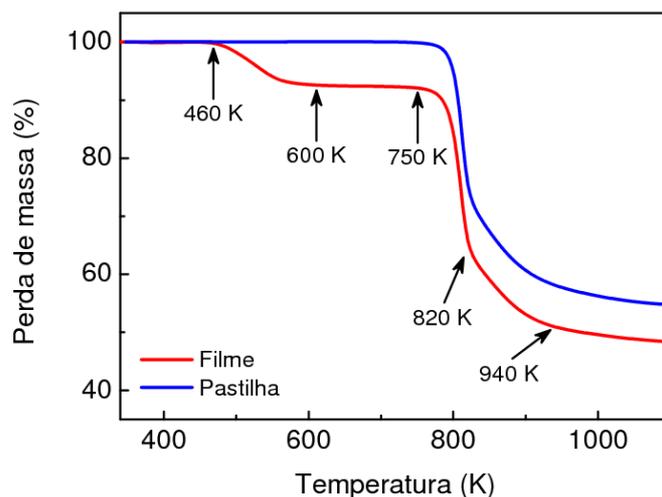


Figura 4.1: TGA da pastilha e do filme de PEI.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Análises de DSC da pastilha de PEI e do filme formado pela evaporação do solvente foram realizadas para obter a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. A figura 4.2 mostra o gráfico de DSC dos dois tipos de amostra. A queda observada no gráfico, para o fluxo de calor, indica a transição do estado vítreo para o estado elastomérico. Num estado elastomérico, as cadeias poliméricas passam a ter mobilidade segmental, enquanto no estado vítreo eles estão num estado “congelado”. A T_g encontrada para a pastilha de PEI coincide com o valor encontrado na literatura para este polímero, $T_g = 489$ K (216°C) (BRYDSON,1999, SABIC). Já a T_g encontrada para o filme de PEI foi de 482 K (209°C), menor que a encontrada para a pastilha.

A diferença entre os valores das Tg pode estar relacionada com o fato de ainda existir aproximadamente 8% de solvente no filme (como observado na análise de TGA), pois a presença de solvente cria espaços “vazios” criando maior mobilidade das cadeias para menores temperaturas.

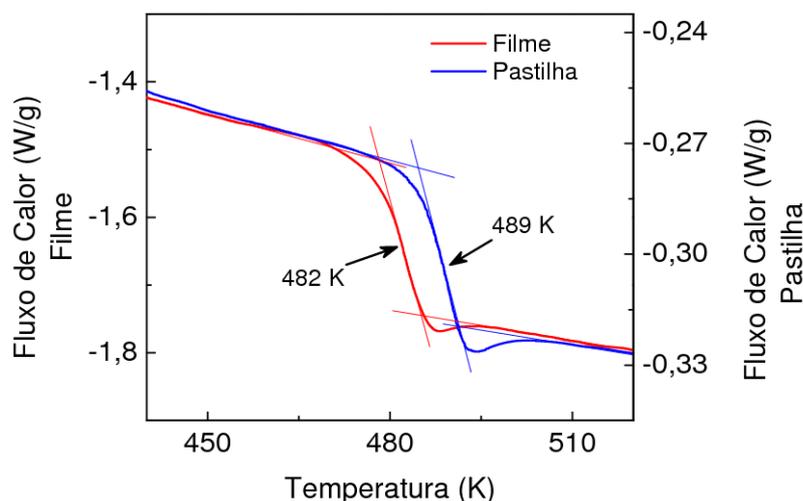


Figura 4.2: Análise de DSC da pastilha e do filme de PEI.

4.1.2

Caracterização de propriedades ópticas

Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi utilizada com a finalidade de confirmar que o filme formado era composto do polímero PEI e também confirmar sua estabilidade térmica. Para tal, a análise foi realizada no filme sem tratamento térmico e no tratado a 573 K (300°C). A partir da figura 4.3, é possível observar que não há diferenças no espectro dos dois filmes, confirmando que não há alteração em sua estrutura química. Este é também é um indicativo de sua estabilidade térmica.

É possível também identificar alguns picos referentes às principais ligações existentes na PEI, confirmando sua formação. Podemos citar: grupos carbonila com estiramento simétrico e assimétrico revelada pelos picos entre 1790 – 1780 cm^{-1} e em 1720 cm^{-1} , respectivamente (NOHARA et al.,2004); ligações do tipo C–C do anel aromático pelos picos presentes 1500 – 1400 cm^{-1} referente à deformação axial (BELLAMY,1954); presença de ligações C–CH₃ e C–N do grupo imida a partir do pico presente em 1380 cm^{-1} referente à deformação simétrica e estiramento, respectiva-

mente (LAKSHMI;BHATTACHARYA;VARMA,2006, BELLAMY,1968)]; e de ligações C–H dos anéis benzênicos pelos picos presentes entre $900 - 675 \text{ cm}^{-1}$ referentes à deformação angular fora do plano (BELLAMY,1968).

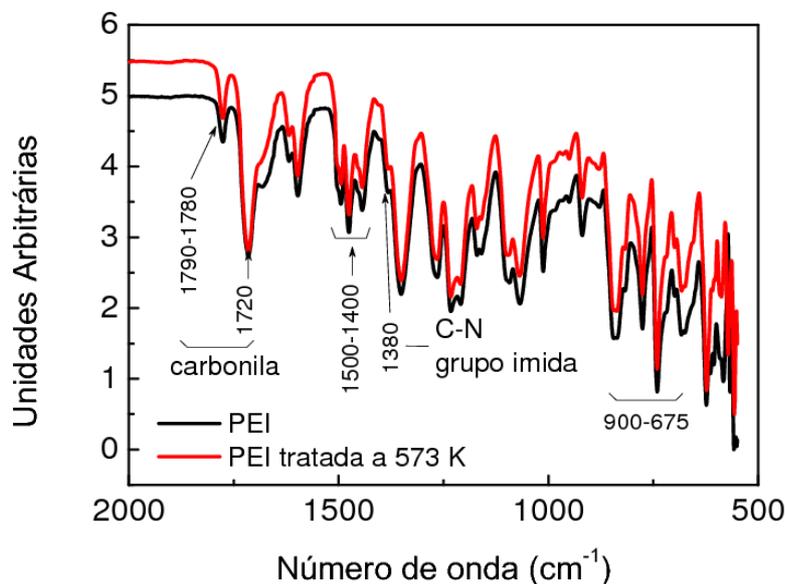


Figura 4.3: Espectro FTIR de filmes de PEI, sem tratamento térmico e após tratamento a 573 K.

Análise por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

O espectro de transmissão do filme de PEI está ilustrado na figura 4.4. Pode-se observar que o filme possui boa transparência no espectro visível sendo que abaixo de 380 nm não há transmissão alguma, em 400 nm a transmitância é de aproximadamente 40% e a partir de 460 nm a transmitância ultrapassa os 80% atingindo o máximo de 88% para 900 nm. Este resultado de transmitância óptica no visível permite que o filme de PEI possa ser utilizado como substrato transparente para dispositivos orgânicos.

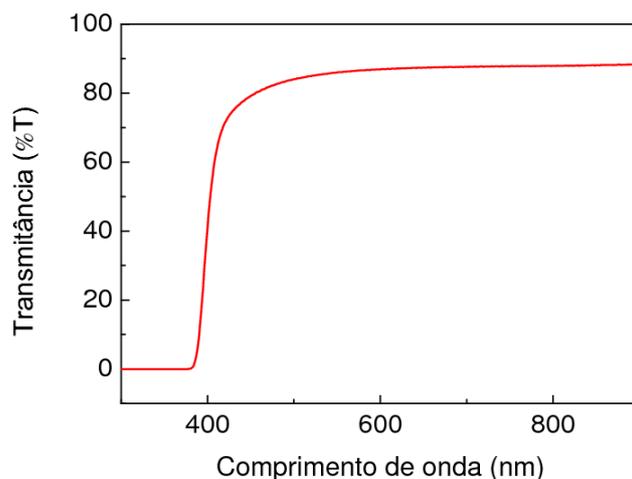


Figura 4.4: Espectro de transmitância óptica do filme de PEI.

4.1.3

Caracterização de propriedades morfológicas

Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de PEI foram realizadas para observar a existência de bolhas, macro vazios ou poros no filme. Na figura 4.5 é possível observar um pouco da superfície da amostra (porção branca) e a sua seção transversal, como indicado na figura. A superfície aparece por que ao colocar a amostra no porta amostra, esta ficou ligeiramente inclinada, deixando aparecer a superfície. Nesta figura não observamos a formação de poros na direção transversal do filme. A figura 4.6 mostra a seção transversal de toda a espessura do filme e a figura 4.7 um aumento ainda maior (da região indicada na figura 4.6). Nestas duas figuras não observamos a formação de bolhas, macro vazios ou poros, revelando a formação de um filme polimérico denso - propriedade necessária para o uso destes filmes como substratos flexíveis para dispositivos orgânicos.

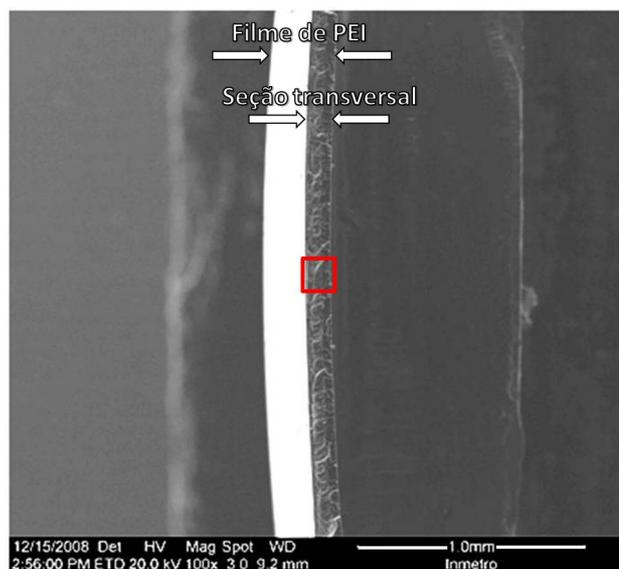


Figura 4.5: Imagem de MEV da seção transversal de um filme de PEI com aumento de 100×. A porção branca da imagem representa a superfície do filme e o quadrado vermelho indica o aumento realizado na próxima imagem.

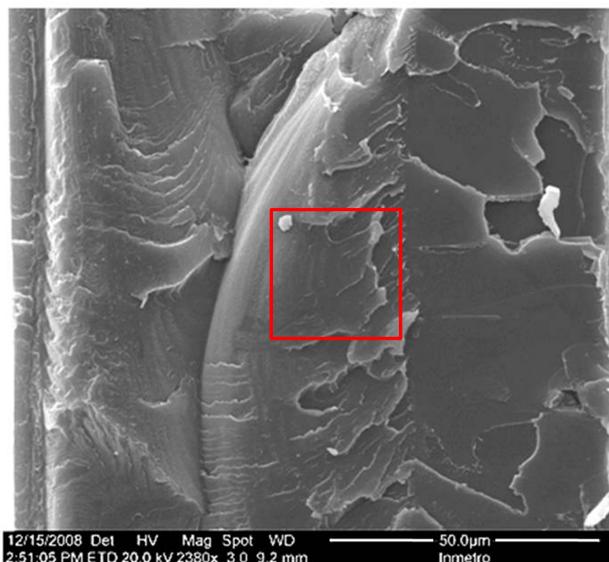


Figura 4.6: Imagem de MEV da seção transversal de um filme de PEI com um aumento de 2380×. O quadrado vermelho indica o aumento realizado na próxima imagem.

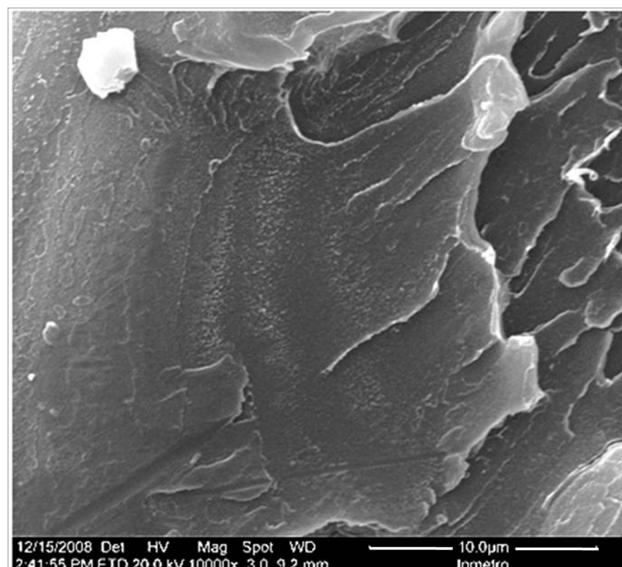


Figura 4.7: Imagem de MEV da seção transversal de um filme de PEI com aumento de 10000 \times .

Microscópio de força atômica (AFM)

Medidas de AFM foram realizadas para analisar a superfície do filme formado e observar sua rugosidade. Esta análise revelou uma superfície lisa com rugosidade quadrática média (R_{RMS}) de aproximadamente 0,54 nm, ao varrer uma área de 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. No entanto, imagens maiores, de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ revelam a existência de riscos na superfície do filme. Estes riscos podem ter sido causados durante o manuseio da amostra, porém a diferença de altura entre o ponto mais alto e o mais baixo é de aproximadamente 42 nm. Rugosidade desta magnitude não é alvo de preocupação, uma vez que os filmes de ITO serão depositados com 300 nm de espessura, assim, suas propriedades não devem sofrer muito com relação à rugosidade do substrato.

4.1.4

Caracterização de propriedades estruturais

A análise por difração de raios-X foi realizada para analisar a estrutura do filme de PEI. O espectro de difração de raios-X é largo e não apresenta picos óbvios indicando que o filme de PEI é amorfo. O espectro obtido concorda com o encontrado na literatura (RATH et al.,2006).

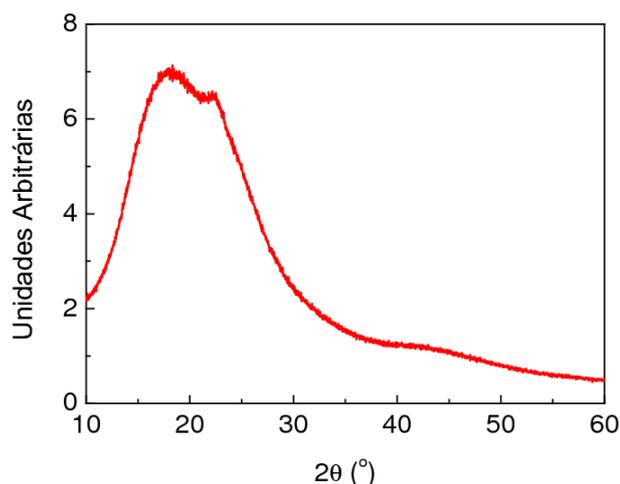


Figura 4.8: Espectro de difração de raios-X do filme de PEI.

4.2

Análise dos filmes de CB

Os filmes de CB foram amplamente estudados na referência (BARUD,2006). Tendo em vista a aplicação pretendida por este trabalho, a figura abaixo mostra a transmitância no visível deste filme. Este espectro de transmissão da luz para o comprimento de onda de 550 nm é de aproximadamente 40%.

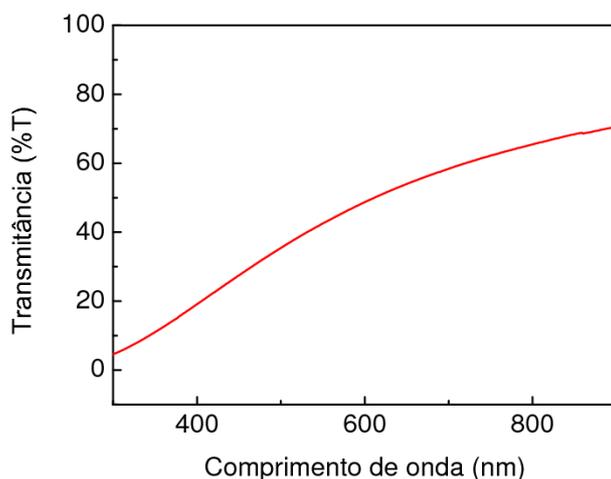


Figura 4.9: Espectro de transmitância óptica do filme de CB.

Além disso, medidas de AFM revelam rugosidades de aproximadamente 19,4 nm, devido à presença das microfibrilas de celulose. Entretanto, assim como no caso da PEI, uma vez que serão depositados filmes finos de ITO de 300 nm de espessura, essa rugosidade não deve atrapalhar o desempenho do ITO, e portanto, do substrato.

4.3

Caracterização dos filmes finos de ITO

Os filmes finos de ITO foram depositados sobre diferentes substratos: vidro, CB e PEI. Eles foram analisados segundo suas propriedades elétricas, ópticas, morfológicas e estruturais. Medidas de efeito Hall (número de portadores, mobilidade e resistividade) foram usadas para caracterizar os filmes eletricamente. A caracterização óptica foi feita através de espectros de transmissão e reflexão na região do ultravioleta visível. Imagens de AFM foram realizadas para a caracterização morfológica. Finalmente, a caracterização estrutural foi realizada através da difração de raios-X.

Os substratos utilizados na deposição foram colocados num porta-substratos quadrado e liso com 20 cm de lado. Deposições preliminares foram realizadas para determinar a que distância do centro do porta-substratos a deposição ainda é considerada uniforme. Esta determinação foi feita medindo-se a distribuição de espessuras ao longo do porta-substratos fixando um substrato de silício, em forma de tira, na diagonal do quadrado. Foram desenhados pontos à caneta espaçados de 0,5 cm até atingir 3 cm do centro e dali por diante foram desenhados em espaços de 1 cm, conforme ilustrado na figura 4.10. Após a deposição, o silício foi colocado num banho ultra-sônico de álcool até completa remoção da tinta da caneta. Este procedimento formou um degrau entre o filme e o silício sendo possível, então, medir a espessura do filme. A partir da figura 4.11, pode-se observar que os substratos podem ser distribuídos no porta-substratos numa área circular de aproximadamente 6 cm de raio com centro no centro do porta-substratos.

A tabela abaixo resume a espessura média encontrada para cada posição e o desvio padrão das medidas em porcentagem com relação ao valor médio. A partir desta tabela é possível perceber que o erro associado à medida de espessura dos filmes de ITO é igual ou inferior a 2%.

Tabela 4.1: Valores médios e desvios padrões da espessura do ITO depositado sobre silício em função da posição no porta-substratos.

Raio (cm)	Espessura Média(nm)	Desvio Padrão σ (%)	Raio (cm)	Espessura Média(nm)	Desvio Padrão σ (%)
0,0	155,0	2	4,0	157,9	0,3
0,5	154,8	0,5	5,0	156,0	2
1,0	155,0	0,9	6,0	154,0	2
1,5	155,0	0,9	7,0	151,0	2
2,0	156,0	1	8,0	140,0	1
2,5	154,0	1	9,0	131,0	2
3,0	155,0	0,8			

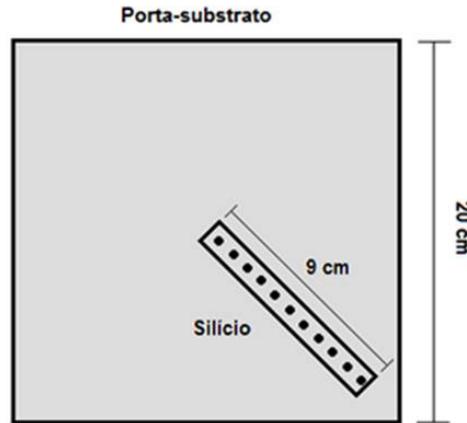


Figura 4.10: Esquema de montagem para determinação da confiabilidade da deposição dos filmes finos de ITO.

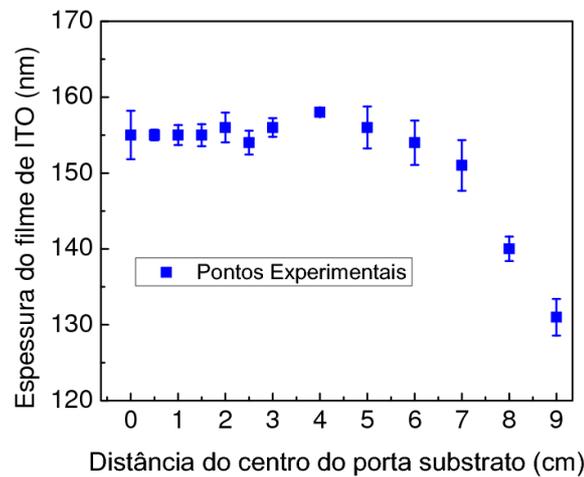


Figura 4.11: Gráfico ilustrando a dependência da espessura do filme de ITO com a posição no porta-substratos. O filme de ITO foi depositado a 60 W de potência de rf e $20,0 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho.

O erro associado à deposição também foi calculado através da medida da espessura de diferentes deposições com as mesmas condições. Desta forma, o erro estimado é de 3%, conforme apresentado na tabela 4.2. Esta tabela também apresenta os valores estimados para os erros associados às medidas das propriedades elétricas do ITO depositado sobre vidro. As deposições para análise de erros foram realizadas utilizando potência de rf de 60 W e pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa.

Determinadas, então, as posições possíveis dos substratos para a deposição dos filmes de ITO, o próximo passo é aperfeiçoá-la a fim de obter os melhores resultados elétrico-ópticos à temperatura ambiente. Os resultados serão apresentados para cada tipo de substrato utilizado no trabalho.

Tabela 4.2: Cálculo estimado dos erros associados às propriedades elétricas e à espessura do ITO depositados sobre vidro e silício, respectivamente.

Deposição	Espessura (nm)	Núm. de port. (n) (10^{20} cm^{-3})	Mob. dos port. (μ) ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistividade (ρ) ($10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$)
1	166	9,1	17,2	4,0
2	163	8,3	17,0	4,4
3	157	8,8	16,9	4,2
4	157	8,6	17,2	4,2
Média	161	8,7	17,1	4,2
σ (%)	3	4	3	2

4.3.1

Substratos de vidro

Para ter uma medida de comparação, os filmes finos de ITO foram depositados sobre substratos de vidro. Inicialmente aperfeiçoamos a deposição variando a pressão de trabalho e a potência de radiofrequência utilizada. Em seguida realizou-se o processo de tratamento térmico.

Otimização da deposição

As deposições foram feitas sobre vidro (para caracterização elétrica), silício (para medida de espessura) e quartzo (para caracterização óptica). Os resultados elétricos e ópticos dessas deposições estão apresentados a seguir.

Variação da potência de rf

A tabela 4.3 resume os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de ITO e suas respectivas propriedades elétricas e ópticas. A pressão de trabalho foi mantida a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa (2,0 mtorr) em todas as deposições.

Tabela 4.3: Deposições de ITO a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa e respectivas características do filme depositado sobre vidro.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	Tx (nm/s)	T (%)
40	26,7	289,8	7,2	19,8	4,37	15,08	0,086	81
50	26,7	287,2	8,4	19,0	3,88	13,51	0,109	82
60	26,7	297,9	8,1	19,0	4,06	13,67	0,121	82
70	26,7	300,1	8,3	20,1	3,72	12,40	0,160	82
80	26,7	300,9	10,1	16,9	3,66	12,16	0,185	82
90	26,7	297,1	8,1	18,3	4,22	14,20	0,207	82

Pode-se observar na figura 4.12 que a taxa de deposição aumenta linearmente com o aumento da potência de rf, o que está de acordo com resultados obtidos em trabalhos anteriores (CANHOLA et al.,2005). Esta característica está relacionada à energia dos íons que bombardeiam o alvo, ou seja, quanto maior a energia, maior a taxa de crescimento.

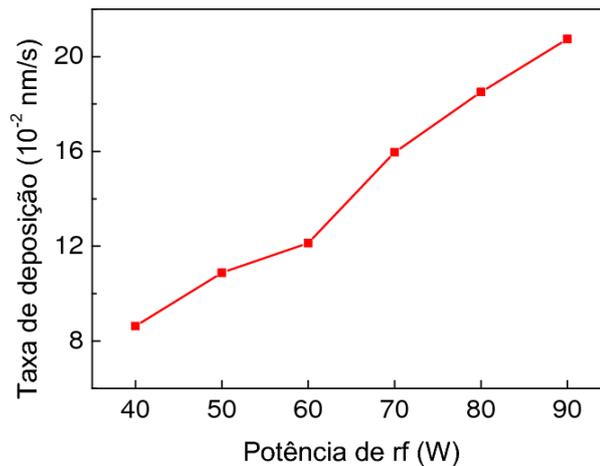


Figura 4.12: Taxa de deposição dos filmes de ITO crescidos a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho em função da potência de rf.

O gráfico mostrado na figura 4.13 apresenta os dados das propriedades elétricas em função da potência de deposição. Estes dados estão resumidos na tabela 4.3. A partir do gráfico é possível observar que a mobilidade dos portadores se manteve praticamente constante para todas as potências de rf utilizadas. A resistividade apresenta uma queda abrupta quando a potência aumenta de 40 W para 50 W, devido, provavelmente, ao aumento no número de portadores. Entre 50 W e 80 W a resistividade apresentou um comportamento oscilatório sendo possível observar uma tendência de queda com o aumento da potência. De 80 W a 90 W a resistividade apresentou um aumento significativo, apesar do aumento na mobilidade e queda no número dos portadores. Em (WONG et al., 2004), o autor atribui à queda na resistividade uma maior cristalinidade obtida pelos filmes depositados a maiores potências. Este aumento da cristalinidade está associado à temperatura atingida pelo substrato durante o processo de deposição, que está relacionado à taxa de deposição, e que é diretamente proporcional à potência de deposição. De fato, pode-se perceber pelo difratograma de raios-X na figura 4.14 que o filme produzido à potência de 50 W é amorfo, enquanto o produzido a uma potência maior (80 W) apresenta alguns dos picos de difração referentes à estrutura cristalina do ITO. Uma vez que a razão sinal/ruído estava baixa, usou-se a ferramenta “*smoothing*” a fim de melhorar a visualização dos picos.

As medidas de transmissão óptica dizem respeito apenas ao filme fino de ITO, uma vez que foram realizadas nos filmes depositados sobre substratos de quartzo. Os resultados obtidos para todos os filmes estão mostrados na figura 4.15 e na tabela 4.3. Não foi verificada mudanças na transmissão óptica dos filmes produzidos em função da potência de rf, apesar de encontrar-se na

literatura trabalhos em que o aumento da potência de rf causa o escurecimento dos filmes (WU;CHIOU;HSIEH,1994).

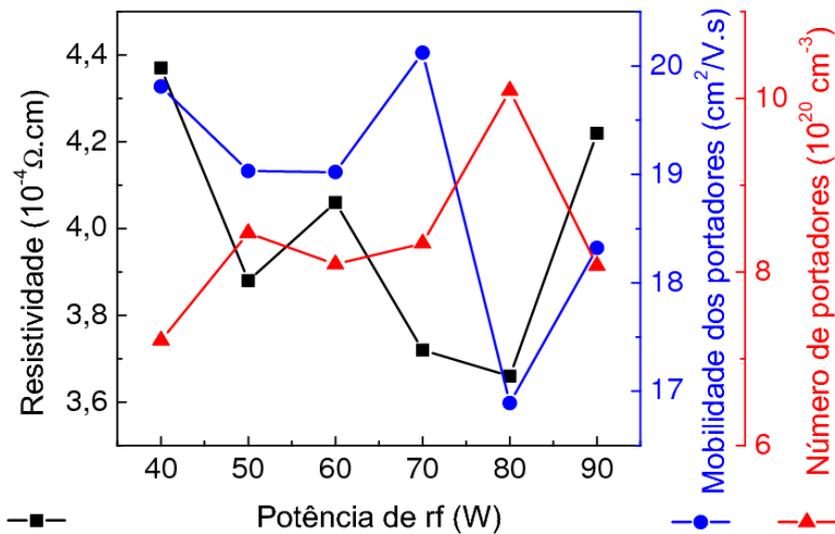


Figura 4.13: Propriedades elétricas dos filmes produzidos a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa em função da potência de rf.

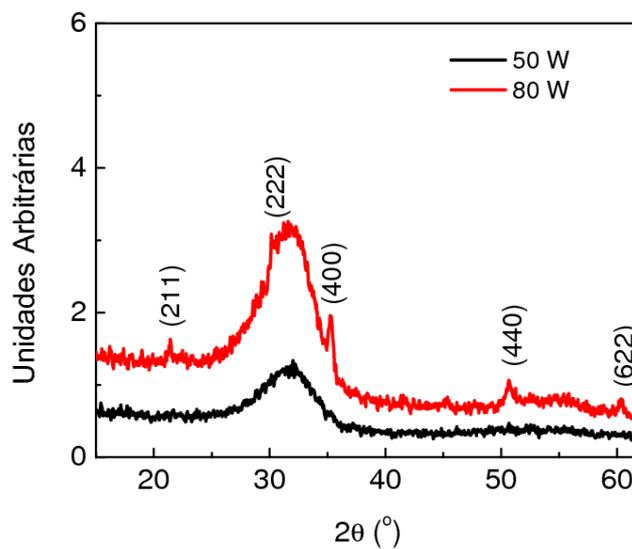


Figura 4.14: Difração de raios-X de amostras preparadas a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa e a diferentes potências de rf (50 W e 80 W). No gráfico estão indicados alguns dos picos de refração referentes à estrutura cristalina do ITO.

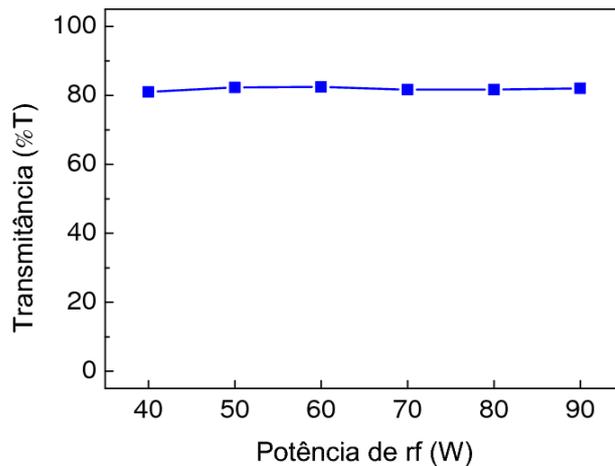


Figura 4.15: Transmissão óptica dos filmes de ITO depositados a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho em função da potência de rf, calculada pela média entre 450 – 800 nm.

Variação da pressão de trabalho

A tabela 4.4 resume os resultados elétricos obtidos nas deposições variando-se a pressão de trabalho entre $6,7 \times 10^{-2}$ e $40,0 \times 10^{-2}$ Pa, mantendo-se a potência de rf em 50 W durante todo o processo.

Tabela 4.4: Deposições de ITO a potência de rf de 50 W e respectivas características do filme depositado sobre vidro.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	Tx (nm/s)	T (%)
50	6,7	317,9	2,4	14,8	17,30	54,42	0,120	75
50	13,3	300,2	8,3	19,1	3,92	13,06	0,114	81
50	20,0	300,9	8,3	19,1	3,92	13,03	0,114	80
50	26,7	287,2	8,4	19,0	3,88	13,51	0,109	82
50	33,3	297,5	8,7	18,5	3,87	13,01	0,112	83
50	40,0	265,6	7,6	17,2	4,75	17,88	0,098	75

A partir da figura 4.16, pode-se perceber que os valores de taxa de deposição em função da pressão de trabalho não possuem variações significativas, apresentando uma leve tendência à queda com o aumento da pressão. A ausência de variações da taxa com a pressão utilizada também foi encontrada por outros autores (CANHOLA et al.,2005, CRUZ et al.,2004).

A partir da figura 4.17, podemos observar que a menor pressão de trabalho utilizada, $6,7 \times 10^{-2}$ Pa, levou a um aumento na resistividade de uma ordem de grandeza ($17,3 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$) seguida por uma diminuição da mobilidade e do número de portadores. Este resultado pode ter ocorrido devido a uma possível ausência de vacâncias de oxigênio – responsável direto pela diminuição do número de portadores. Essa ausência de vacâncias pode ter

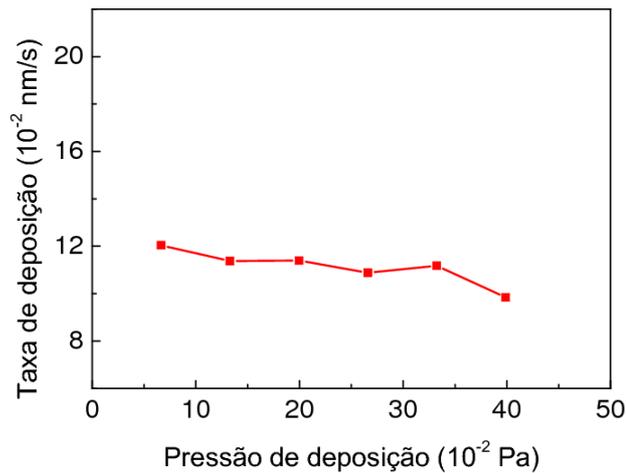


Figura 4.16: Taxa de deposição dos filmes de ITO crescidos a 50 W de potência de rf em função da pressão de trabalho.

ocorrido, pois o aumento do livre caminho médio das partículas pulverizadas a esta pressão diminui a possibilidade de colisão, tanto entre partículas quanto com os íons do plasma. Desta forma, o filme formado no substrato deve ter a mesma estequiometria do alvo, ou seja, sem vacâncias de oxigênio. Além disso, a cristalinidade do filme também aumenta como podemos ver na figura 4.18, cuja explicação pode, também, ser devida à falta de colisões das partículas (informação verbal)^a.

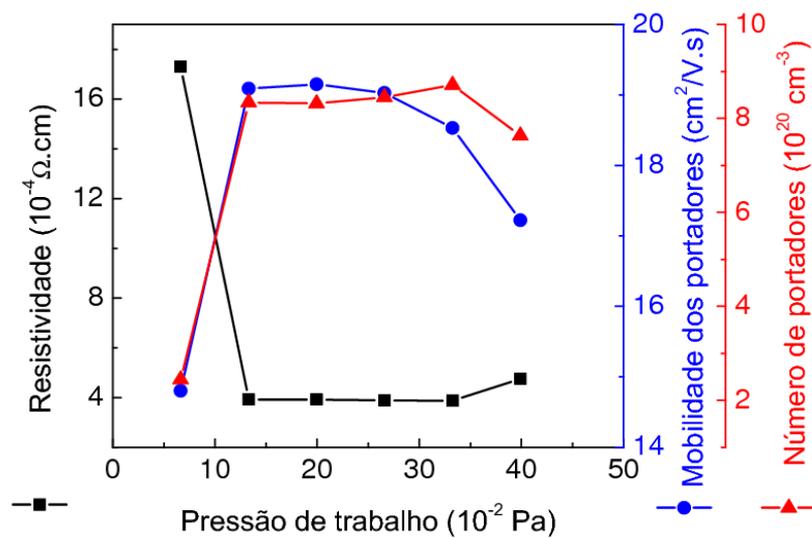


Figura 4.17: Propriedades elétricas dos filmes de ITO em função da pressão de trabalho. Potência de rf de 50 W.

^aDiscussão com Tetsuya Yamamoto, Professor, Kochi University of Technology (KUT), durante 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), Rio de Janeiro, Brasil, setembro, 2009

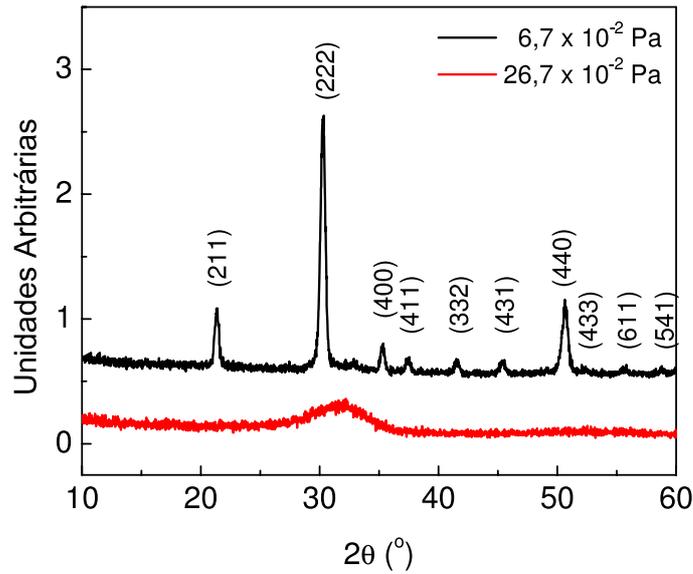


Figura 4.18: Espectro de raios-X dos filmes de ITO depositados a diferentes pressões de trabalho e potência de rf de 50 W. No gráfico estão indicados alguns dos picos referentes à estrutura cristalina do ITO.

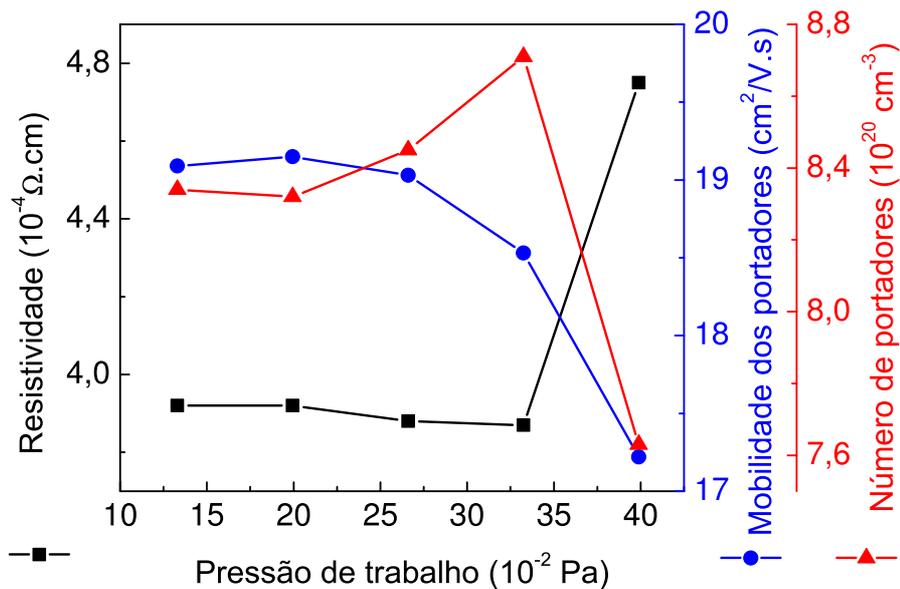


Figura 4.19: Propriedades elétricas dos filmes de ITO depositados à 50 W de potência de rf em função da pressão de trabalho (superiores a $6,7 \times 10^{-2}$ Pa).

A figura 4.17 apresentou valores das propriedades elétricas atípicas para o filme de ITO depositado na condição de menor pressão, $6,7 \times 10^{-2}$ Pa. A figura 4.19 mostra a evolução das propriedades elétricas dos filmes de ITO em função da pressão de trabalho superiores a $6,7 \times 10^{-2}$ Pa. Podemos perceber que a resistividade dos filmes de ITO permanece constante nas deposições entre $13,3 \times 10^{-2}$ Pa e $33,3 \times 10^{-2}$ Pa enquanto a mobilidade e a concentração dos portadores apresentam o formato de uma parábola com máximo e mínimo,

respectivamente, em $20,0 \times 10^{-2}$ Pa. O pequeno aumento no número de portadores deve ser o responsável pela queda na mobilidade, porém a alteração destes dois parâmetros não resultou em alterações na resistividade. Já a deposição a $40,0 \times 10^{-2}$ Pa resultou num aumento significativo na resistividade que pode ser explicado pela queda na mobilidade e concentração dos portadores.

Medidas de transmissão óptica foram realizadas em todos os filmes de ITO produzidos. A figura 4.20 indica os resultados obtidos a partir da média dos valores entre 450 - 800 nm (os valores estão explicitados na tabela 4.4). Como podemos perceber, não há mudanças na transmissão óptica em função da pressão de trabalho no intervalo estudado. Além disso, a partir do espectro de transmissão e reflexão dos filmes de ITO, foi possível calcular a banda proibida do material depositado. A figura 4.21 mostra o gráfico utilizado para o cálculo (de acordo com a equação 2.21 mostrada na seção 2.3.1). Nela é possível perceber que não houve variações significativas nos valores de banda proibida dos filmes de ITO depositados, de 3,64 a 3,70 eV. O gráfico inserido mostra os valores de banda proibida em função da pressão de trabalho utilizada. Apesar da pouca variação (1,6%), é possível perceber uma tendência ao aumento do valor da banda proibida. Contudo, alguns trabalhos revelam alterações mais significativas no valor da banda proibida em função da pressão de trabalho utilizada, devido ao chamado efeito Burstein-Moss. Na referência (LIN;LI;YEN,2008) o autor observa o efeito para pressões de trabalho muito baixos ou muito altos (0,27 e 1,33 Pa, respectivamente). Já no trabalho (LEGNANI,2002), esse efeito não foi observado para as diferentes pressões utilizadas (0,43 a 2 Pa). O intervalo de pressão de trabalho utilizado neste trabalho está abaixo do usado por ambos os trabalhos citados, não sendo possível usá-los como instrumento de comparação.

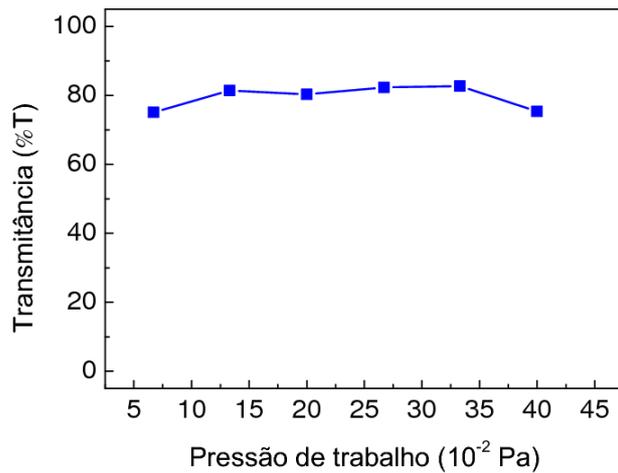


Figura 4.20: Transmissão óptica dos filmes de ITO depositados a 50 W de potência de rf em função da pressão de trabalho, calculada pela média entre 450 – 800 nm.

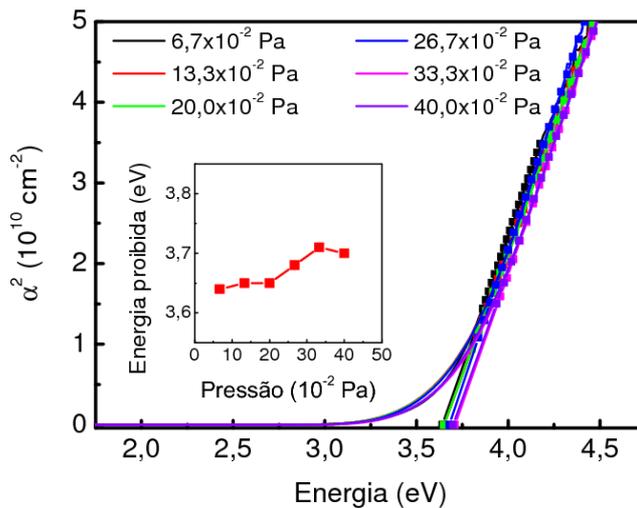


Figura 4.21: Constante de absorção óptica ao quadrado em função da energia para cálculo da energia da banda proibida dos filmes de ITO produzidos. Gráfico inserido: Banda proibida em função da pressão de trabalho.

Resultado da otimização da deposição dos filmes de ITO

A otimização da deposição de filmes de ITO foi realizada baseando-se no valor da resistividade – uma vez que não foram verificadas alterações nas propriedades ópticas – e, com isso, a combinação que resultou na menor resistividade foi a realizada a 80 W de potência de rf e a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho. Os outros parâmetros da deposição e as propriedades do filme formado estão agrupados na tabela abaixo.

Uma vez encontrada a melhor forma de deposição dos filmes de ITO

Tabela 4.5: Combinação dos parâmetros de deposição que retornaram as menores resistividades para os filmes de ITO depositados sobre substratos de vidro.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	T _x (nm/s)	T (%)
80	26,7	300,9	10,1	16,9	3,66	12,16	0,185	82

sobre substratos de vidro, estes passaram por um processo de tratamento térmico a fim de melhorar ainda mais suas propriedades elétricas. Vale lembrar que os filmes produzidos a temperatura ambiente já possuem o valor da resistividade comparável àqueles produzidos com tratamento térmico por outros autores (CANHOLA et al.,2005, CRUZ et al.,2004, SATO et al.,2005, SATHIARAJ,2008, YANG et al.,2006, MANAVIZADEH et al.,2009).

Tratamento térmico

Após a determinação dos melhores parâmetros a serem utilizados nas deposições dos filmes finos de ITO, estes passaram por um tratamento térmico a fim de melhorar ainda mais suas propriedades elétricas e ópticas (YANG et al.,2006, CRUZ et al.,2004). O tratamento térmico foi realizado em vácuo, evitando a incorporação de oxigênio no filme, e as temperaturas utilizadas foram 423 K (150°C), 473 K (200°C), 523 K (250°C) e 573 K (300°C). Encontra-se na literatura que o processo de recristalização do ITO ocorre entre 423 e 523 K (YANG et al.,2006). As propriedades elétricas dos filmes foram medidas antes e depois do tratamento térmico e estão apresentadas no gráfico da figura 4.22.

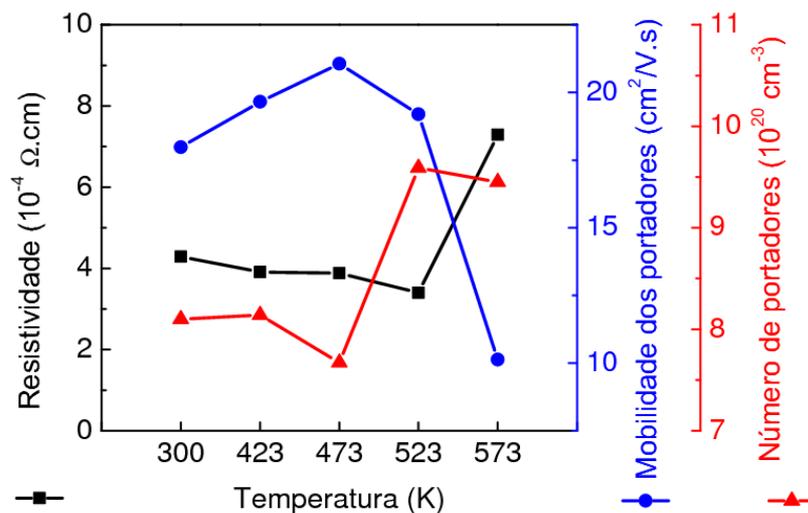


Figura 4.22: Gráfico das propriedades elétricas do ITO em função da temperatura do tratamento térmico.

Pode-se observar nesta figura que, aumentando-se a temperatura até 523 K, a resistividade tende a baixar, enquanto a mobilidade dos portadores aumentou um pouco e o número de portadores se manteve aproximadamente constante até 473 K e obteve um aumento abrupto em 523 K. A ligeira queda na resistividade pode ser explicada com base no início da cristalização do filme de ITO com a temperatura. Entretanto, uma vez que o número de portadores é baixo ($\sim 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) a mobilidade apresentou um leve aumento. Além disso, a 523 K o número de portadores cresceu consideravelmente ($9,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), o que deve ter contribuído para a alteração na mobilidade. Este aumento do número de portadores pode ser explicado devido ao aumento das vacâncias de oxigênio, pois alguns átomos de oxigênio adsorvidos na superfície devem escapar com o aumento da temperatura. Uma vez que os filmes foram tratados em vácuo, não há reação de oxigênio do ar com o filme, apenas a estrutura cristalina do ITO tende a se tornar perfeita com o aumento da temperatura de tratamento (MANAVIZADEH et al., 2009). De fato, pode-se observar na figura 4.23 que o filme depositado à temperatura ambiente apresenta indícios de cristalização e após o tratamento a 573 K todos os picos de difração referentes à estrutura do ITO aparecem nitidamente. Também é possível observar que o filme tratado à menor temperatura (423 K) não apresenta picos de difração. Provavelmente isso ocorre, pois nesta temperatura os grãos podem sofrer um rearranjo estrutural perdendo seu alinhamento.

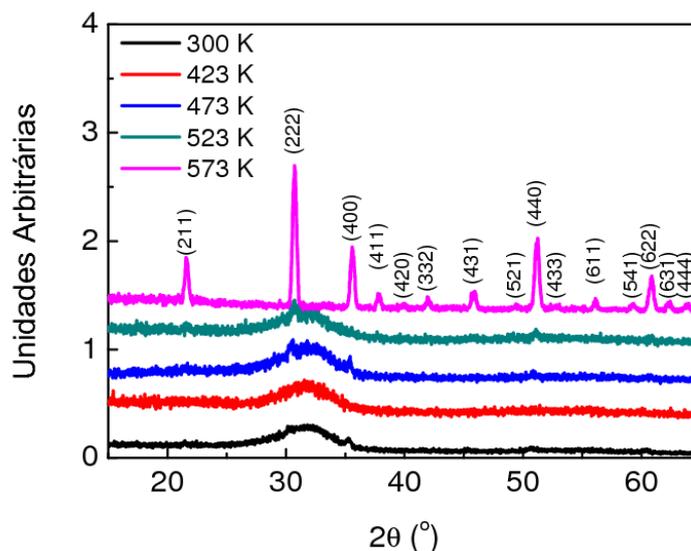


Figura 4.23: Espectro de raios-X dos filmes de ITO depositados a 80 W de potência de rf e $26,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho, tratados a diferentes temperaturas.

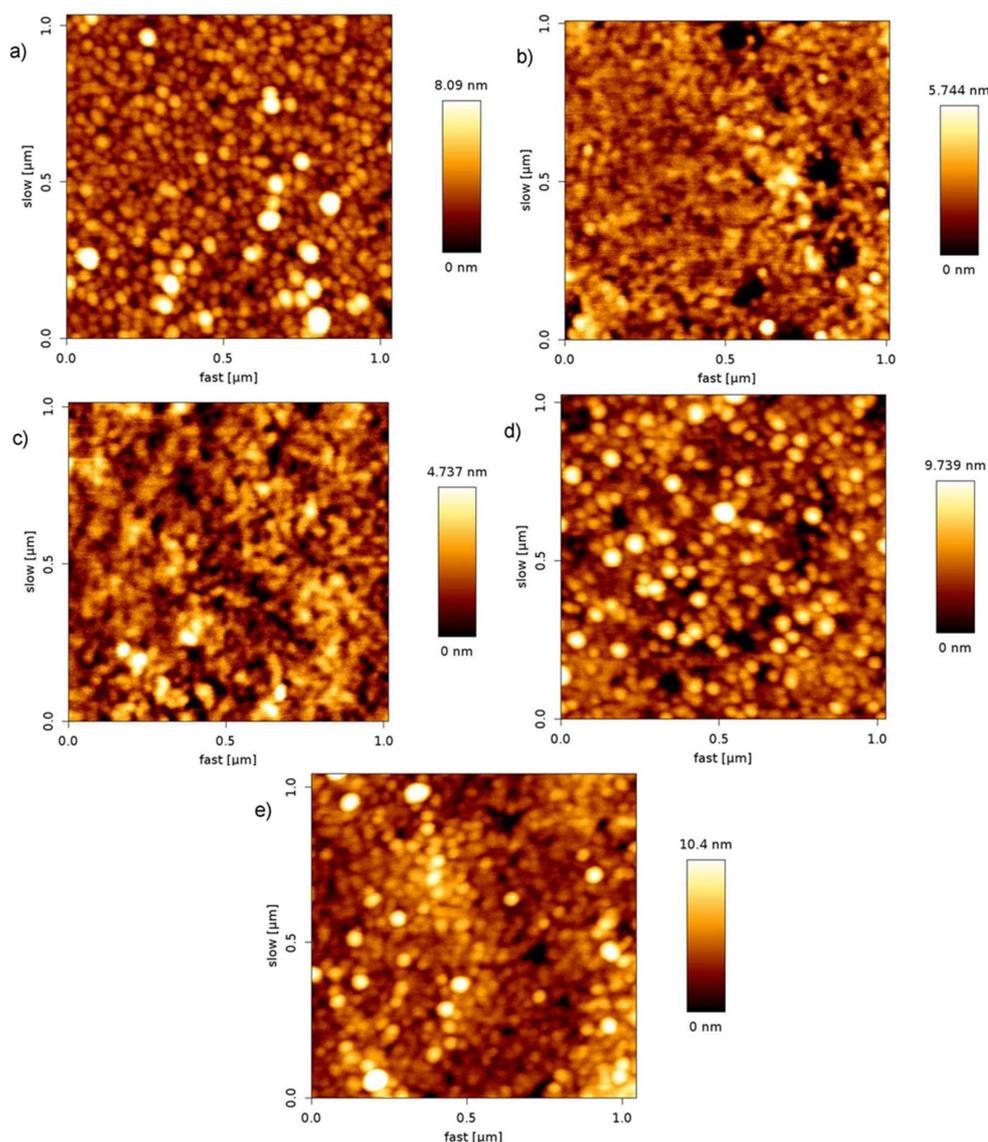


Figura 4.24: Imagens topográficas de AFM dos filmes de ITO sobre vidro tratados termicamente a: a) temperatura ambiente, b) 423 K, c) 473 K, d) 523 K, e) 573 K.

O rearranjo dos cristais do filme de ITO pode ser confirmado observando as imagens de AFM dos mesmos. As imagens mostram que, de fato, à temperatura ambiente já é possível observar alguns grãos, e ao aquecer a 423 K, os grãos desaparecem e o filme parece mais homogêneo. A rugosidade quadrática média (R_{RMS}) dos filmes passa de 1,4 nm do filme a temperatura ambiente para 0,9 nm e 0,8 nm, para os filmes aquecidos à 423 K e 473 K, respectivamente. A partir de 523 K já é possível identificar novamente os grãos de ITO e as rugosidades voltam a aumentar para 1,7 nm, 1,8 nm, nos filmes tratados a 523 K e 573 K, respectivamente.

4.3.2

Substratos de PEI

Os substratos de PEI foram recobertos por filmes finos de ITO a fim de torná-los eletricamente condutores e posterior tratamento térmico foi realizado para aperfeiçoar suas propriedades elétricas. Desta forma, inicialmente os parâmetros de deposição – pressão de trabalho e potência de pulverização – foram aperfeiçoados até encontrar o melhor compromisso entre as propriedades elétricas e ópticas. Em seguida realizou-se o processo de tratamento térmico a fim de melhorar ainda mais as propriedades dos filmes e demonstrar a estabilidade térmica da PEI ao processo.

Otimização da deposição dos filmes de ITO sobre PEI

As deposições de filmes de ITO foram realizadas sobre filmes de PEI (para caracterização elétrica), silício (para medida de espessura) e quartzo (para caracterização óptica). Os resultados elétricos e ópticos dessas deposições estão apresentados a seguir.

Variação da potência de rf

A tabela 4.6 resume os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de ITO e suas respectivas propriedades elétricas e ópticas. A pressão de trabalho foi mantida a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa em todas as deposições.

Tabela 4.6: Deposições de ITO a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa e respectivas características do filme depositado sobre PEI.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	T_x (nm/s)	T (%)
40	26,7	289,8	8,9	19,1	3,69	12,73	0,086	81
50	26,7	287,2	9,7	19,3	3,32	11,56	0,109	82
60	26,7	297,9	10,4	18,2	3,29	11,08	0,121	82
70	26,7	300,1	9,7	19,0	3,37	11,23	0,160	82
80	26,7	300,9	10,4	18,3	3,27	10,87	0,185	82
90	26,7	297,1	10,3	18,5	3,27	11,01	0,207	82

Uma vez que as deposições de ITO sobre PEI foram realizadas conjuntamente com as deposições sobre vidro, as taxas de deposição sobre substratos de PEI são iguais às das deposições sobre substratos de vidro e estão relacionadas no gráfico da figura 4.12.

O gráfico mostrado na figura 4.25 apresenta os dados das propriedades elétricas em função da potência de deposição. Estes dados também estão resumidos na tabela 4.6. A partir do gráfico é possível observar que a mobilidade dos portadores se manteve praticamente constante para todas as potências de rf utilizadas – em torno de $18,8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. A resistividade apresenta uma

queda abrupta quando a potência aumenta de 40 W para 50 W, que deve estar relacionada ao aumento do número de portadores. A partir deste ponto a resistividade se manteve aproximadamente constante, apresentando uma leve tendência a continuar caindo – à potência de 70 W a resistividade e o número de portadores se apresentaram como pontos fora da curva. Novamente, assim como no caso dos substratos de vidro, podemos associar à queda na resistividade uma maior cristalinidade obtida pelos filmes depositados a maiores potências (WONG et al., 2004). Porém, o espectro de raios-X do filme com menor resistividade elétrica (depositado a 80 W) não apresentou picos de difração evidentes referentes à estrutura cristalina do ITO, conforme ilustrado na figura 4.26, que também apresenta o espectro de raios-X do filme depositado a 50 W (totalmente amorfo). Em comparação com os resultados obtidos nas deposições de ITO sobre vidro, encontraram-se picos referentes à estrutura cristalina do ITO sobre vidro mais evidenciado do que o obtido sobre PEI. Isto deve ter ocorrido devido à ajustes do filme fino na superfície do substrato. Este ajuste pode ter influenciado na cristalização do filme de ITO sobre PEI. Pode-se perceber, também, que o valor da resistividade do filme de ITO sobre PEI ficou abaixo do encontrado para os substratos de vidro (em média, $3,98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para o vidro e $3,37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para a PEI, 15% abaixo).

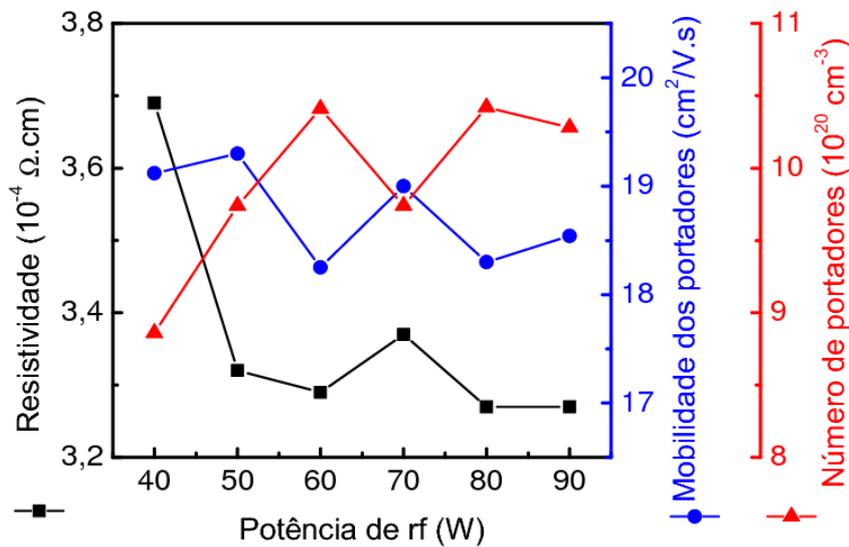


Figura 4.25: Propriedades elétricas dos filmes de ITO sobre PEI produzidos a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ em função da potência de rf.

Os resultados obtidos para a transmissão óptica de todos os filmes finos de ITO estão mostrados na figura 4.15 e na tabela 4.3 da seção 4.3.1, uma vez que as medidas foram realizadas nos filmes depositados em substratos de quartzo.

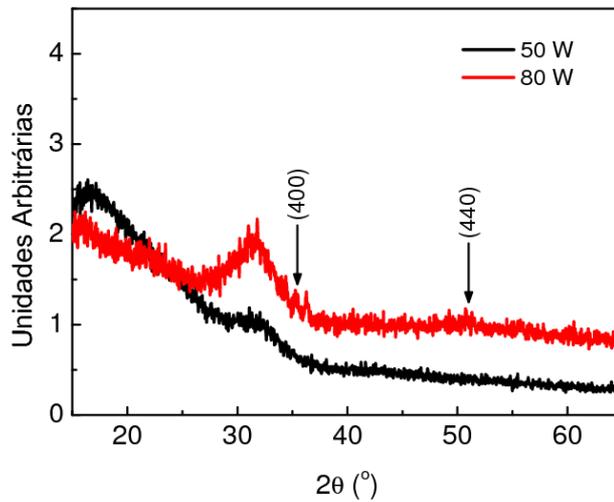


Figura 4.26: Espectro de raios-X de ITO depositado sobre PEI a 50 W e a 80 W de potência e $26,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão.

Varição da pressão de trabalho

A tabela 4.7 resume os resultados elétricos obtidos nas deposições variando-se a pressão de trabalho entre $6,7 \times 10^{-2}$ e $40,0 \times 10^{-2}$ Pa, mantendo-se a potência de rf em 50 W durante todo o processo.

Tabela 4.7: Deposições de ITO sobre PEI a potência de rf de 50 W e respectivas características do filme depositado.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	T_x (nm/s)	T (%)
50	6,7	317,9	3,3	14,3	13,10	41,21	0,120	75
50	13,3	300,2	5,4	32,8	3,51	11,69	0,114	81
50	20,0	300,9	10,0	18,3	3,42	11,37	0,114	80
50	26,7	287,2	9,7	19,3	3,32	11,56	0,109	82
50	33,3	297,5	8,8	20,3	3,48	11,70	0,112	83
50	40,0	265,6	9,5	17,7	3,72	14,01	0,098	75

As deposições variando-se a pressão de trabalho também foram realizadas conjuntamente com as deposições sobre vidro, as taxas das deposições sobre substratos de PEI são iguais às das deposições sobre substratos de vidro e estão relacionadas no gráfico da figura 4.16.

A partir da figura 4.27, podemos observar que a menor pressão de trabalho utilizada, $6,7 \times 10^{-2}$ Pa, levou a um aumento na resistividade de uma ordem de grandeza ($13,1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) com diminuição do número de portadores. Neste ponto, a mobilidade está um pouco abaixo do valor médio encontrado para as deposições sobre vidro. Assim como nos substratos de vidro, este resultado pode ter ocorrido devido a uma possível ausência de vacâncias de oxigênio – responsável direto pela diminuição do número de portadores. En-

tretanto, este filme apresentou muitos picos de difração referentes à estrutura cristalina do ITO, conforme ilustrado na figura 4.28. Isto deve ter ocorrido devido à falta de colisão das partículas pulverizadas com os íons do plasma, pois quanto menor a pressão, menor a quantidade de íons e maior o livre caminho médio. Assim, provavelmente as partículas chegam ao substrato de forma cristalina (informação verbal)^b. Já o filme cuja resistividade foi a menor encontrada, $26,7 \times 10^{-2}$ Pa, não foi encontrado nenhum pico referente à estrutura do ITO, assim como no caso dos filmes depositados sobre vidro.

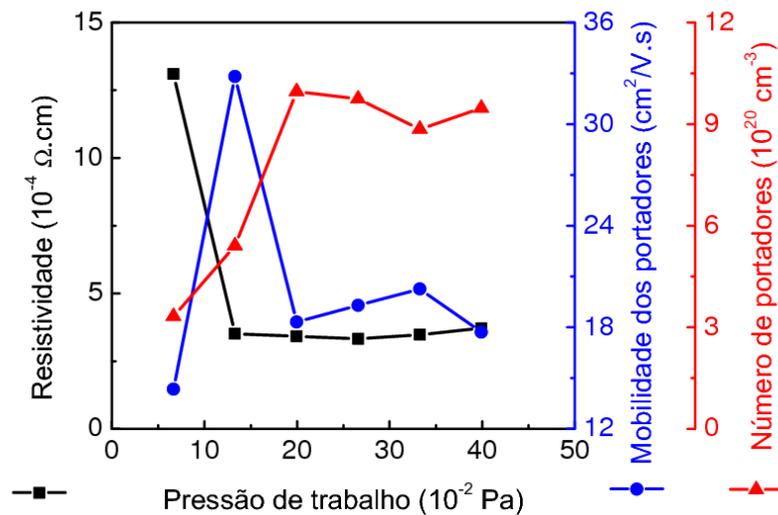


Figura 4.27: Propriedades elétricas dos filmes de ITO sobre PEI depositados a 50 W de potência em função da pressão de trabalho.

Assim como no caso dos substratos de vidro, os valores das propriedades elétricas dos filmes depositados na condição de menor pressão, $6,7 \times 10^{-2}$ Pa, ficaram atípicas. A figura 4.29 indica que a resistividade dos filmes apresenta uma tendência à queda nas deposições com pressão de trabalho entre $13,3 \times 10^{-2}$ Pa e $26,7 \times 10^{-2}$ Pa enquanto a mobilidade e a concentração dos portadores iniciam em valores extremamente alto e baixo, respectivamente, e retornam a valores comparáveis aos obtidos nas deposições sobre vidro. O elevado aumento na mobilidade dos portadores e baixo número de portadores à pressão de $13,3 \times 10^{-2}$ Pa deve ser o responsável pela queda abrupta da resistividade. Aumentando-se mais a pressão de trabalho nota-se que o valor da resistividade tende a aumentar, apesar da mobilidade e do número de portadores não se alterarem. Este comportamento deve estar relacionado com a não cristalização do filme, pois a pressões maiores as partículas pulveriza-

^bDiscussão com Tetsuya Yamamoto, Professor, Kochi University of Technology (KUT), durante 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), Rio de Janeiro, Brasil, setembro, 2009

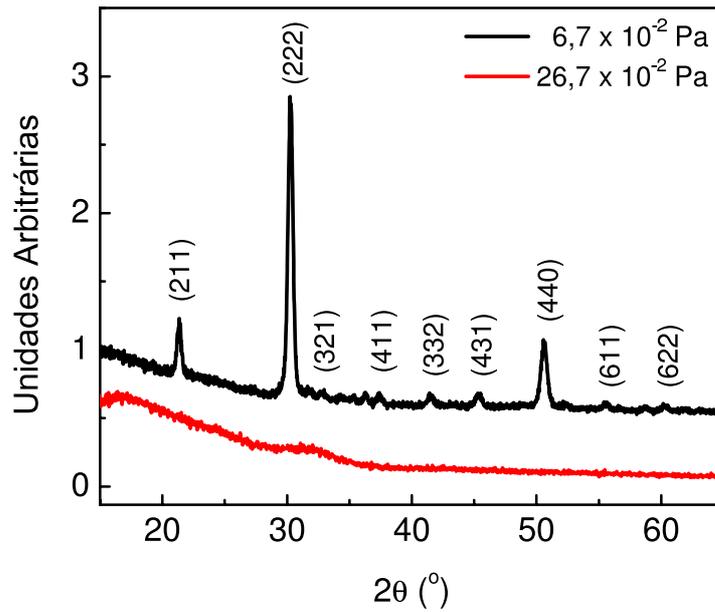


Figura 4.28: Espectro de raios-X de ITO sobre PEI depositado a 50 W de potência de rf e $6,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho.

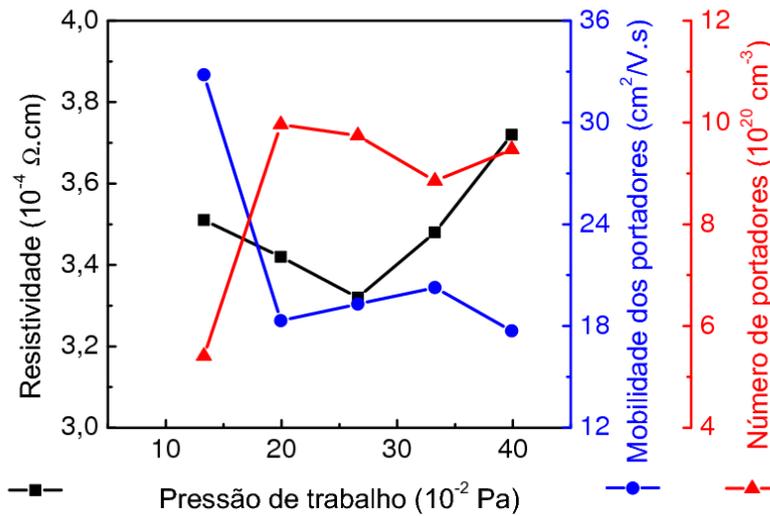


Figura 4.29: Propriedades elétricas dos filme de ITO sobre PEI depositados a 50 W de potência de rf em função da pressão de trabalho (superiores a $6,7 \times 10^{-2}$ Pa).

das colidem mais com os íons do plasma e desta forma não possuem qualquer sentido de crescimento preferencial, resultando em filmes amorfos com baixa mobilidade dos portadores.

Os resultados obtidos para a transmissão óptica de todos os filmes finos de ITO estão mostrados na figura 4.20 e na tabela 4.4. Os valores são iguais aos apresentados na seção 4.3.1 por as medidas não levarem em conta o substrato utilizado.

Resultado da otimização da deposição dos filmes de ITO sobre PEI

A otimização da deposição dos filmes de ITO sobre PEI foi realizada baseando-se no melhor compromisso entre a resistividade e a transmissão óptica e, com isso, a combinação de parâmetros que resultou na menor resistividade foi a realizada a 80 W de potência de rf e a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho. Os outros parâmetros da deposição e as propriedades do filme formado estão agrupados na tabela abaixo.

Tabela 4.8: Combinação dos parâmetros de deposição que retornaram as menores resistividades para os filmes de ITO depositados sobre substratos de PEI.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	T _x (nm/s)	T (%)
80	26,7	300,9	10,4	18,3	3,27	10,87	0,185	82

Uma vez produzido o melhor filme de ITO (com menor resistividade), os filmes passaram por um processo de tratamento térmico a fim de melhorar ainda mais suas propriedades elétricas. Vale lembrar que os filmes produzidos a temperatura ambiente já possuem o valor da resistividade comparável àqueles produzidos por outros autores em diferentes tipos de substratos flexíveis (WONG et al., 2004, LETERRIER et al., 2004, YU et al., 2006, YANG et al., 2000, GUILLEN; HERRERO, 2005).

Tratamento térmico

Após a determinação dos melhores parâmetros a serem utilizados nas deposições dos filmes finos de ITO, os mesmos passaram por um tratamento térmico a fim de aprimorar as suas propriedades elétricas e ópticas (CRUZ et al., 2004, YANG et al., 2006). O tratamento térmico foi realizado sob vácuo (menor que 10^{-5} Pa) e as temperaturas utilizadas foram 423 K (150°C), 473 K (200°C), 523 K (250°C) e 573 K (300°C). As propriedades elétricas dos filmes foram medidas antes e depois do tratamento térmico e estão apresentadas no gráfico da figura 4.30.

Pode-se observar na figura 4.30 que, com o aumento da temperatura o valor da resistividade tende a baixar, enquanto a mobilidade dos portadores aumenta e o número de portadores se mantém aproximadamente constante, exceto pelo ponto a 473 K. A queda na resistividade pode ser explicada com base no início da cristalização do filme de ITO com o aumento da temperatura. O ligeiro aumento do número de portadores deve ser devido ao aumento das vacâncias de oxigênio, pois alguns átomos de oxigênio adsorvidos na superfície devem escapar com o aumento da temperatura. Além disso, a cristalização do

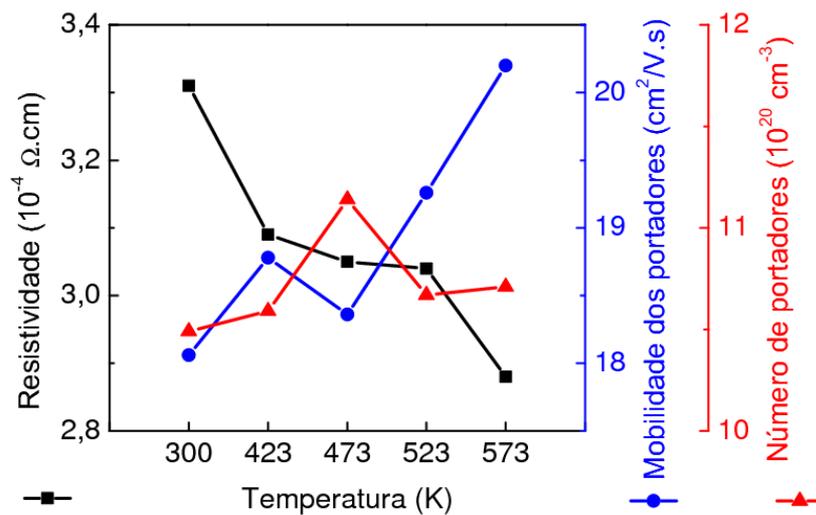


Figura 4.30: Gráfico das propriedades elétricas do ITO sobre PEI em função da temperatura do tratamento térmico.

filme aumenta a ativação dos átomos de Sn, que com o aumento da temperatura devem substituir os átomos de In na rede cristalina.

Os espectros de difração de raios-X destas amostras não apresentaram picos referentes à estrutura cristalina do ITO, nem mesmo na amostra tratada a 573 K (300°C). Além disso, os espectros revelaram a presença de picos referentes à estrutura cristalina do óxido de zinco (ZnO). Estes picos apareceram devido à fita adesiva utilizada para fixação da amostra (filme de PEI) no porta-amostras do aparelho de raios-X. Em um trabalho anterior, filmes de ITO com espessura de 150 nm foram depositados sobre substratos de PEI a 50 W de potência de rf e pressão de trabalho de $13,3 \times 10^{-2}$ Pa, e tratados termicamente a 423 K (150°C), 473 K (200°C) e 523 K (250°C). Nesse trabalho, o espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 473 K mostrou picos referentes à estrutura cristalina do ITO, conforme ilustrado na figura 4.31 (CALIL et al., 2009). Este trabalho mostrou que o substrato de PEI, recoberto por um filme de ITO, pode ser tratado termicamente e melhorar suas propriedades elétricas a partir da cristalização do filme de ITO.

As análises por AFM dos filmes finos de ITO depositados sobre PEI (figura 4.32) revelam que à temperatura ambiente o filme é totalmente amorfo e apresenta alguns buracos de aproximadamente 2,5 nm. Contudo, possui uma rugosidade quadrática média (R_{RMS}) de 0,5 nm revelando uma superfície extremamente lisa. Ao passar pelo tratamento térmico a 423 K, alguns grãos começam a aparecer e a R_{RMS} aumenta para 1,7 nm. Neste estágio os grãos estão na forma de couve-flor, ou seja, vários grãos menores se agrupam formando um grão maior que é observado pelo AFM. A 473 K os grãos se

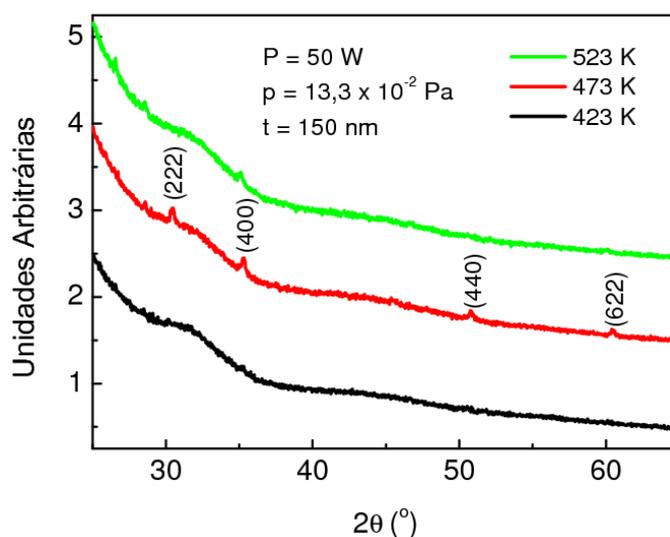


Figura 4.31: Espectro de difração de raios-X de filmes de ITO sobre PEI depositados a 50 W de potência de rf, $13,3 \times 10^{-2}$ Pa de pressão com 150 nm de espessura e tratados termicamente a 423 K, 473 K e 523 K (CALIL et al., 2009).

separam e começam a crescer com o aumento da temperatura. As rugosidades passam a valer 0,5 nm para os filmes tratados a 473 K e 523 K. A 573 K os grãos já são bem mais visíveis e a rugosidade do filme cresce novamente, 1,5 nm. Essas rugosidades são bem baixas para esse tipo de deposição em substratos flexíveis e são menores ou iguais às rugosidades encontradas para os filmes sobre vidro. Por esta razão, possivelmente, as resistividades encontradas para este substrato sejam menores que as encontradas para os substratos de vidro.

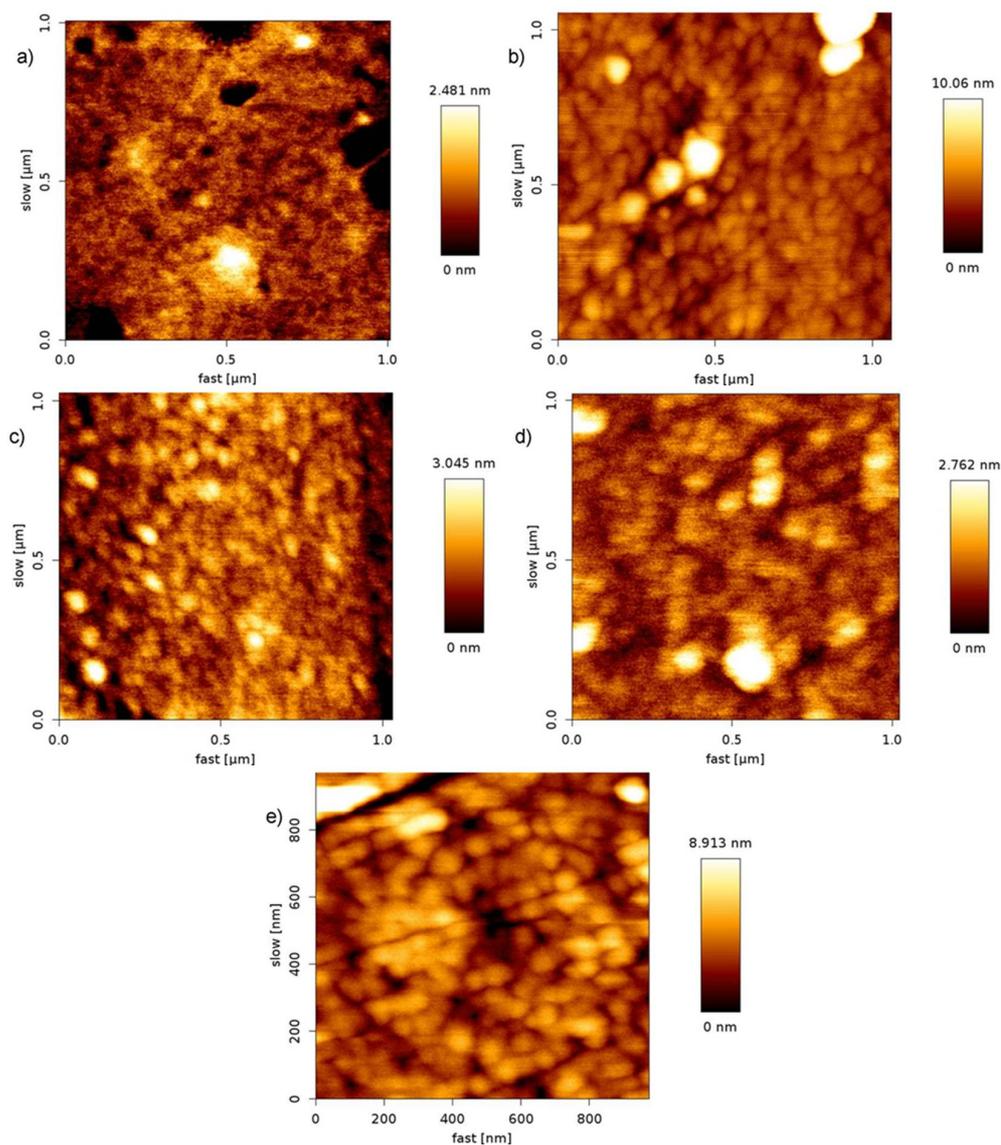


Figura 4.32: Imagens topográficas de AFM dos filmes de ITO sobre PEI tratados termicamente a: a) temperatura ambiente, b) 423 K, c) 473 K, d) 523 K, e) 573 K.

4.3.3 Substratos de celulose bacteriana (CB)

Os substratos de CB foram utilizados devido à sua propriedade de biocompatibilidade que, combinado com um OLED crescido sobre ele, pode ser utilizado para aplicações como a fototerapia dinâmica (PDT). Um trabalho realizado anteriormente por nosso grupo mostrou que um OLED pode ser crescido com sucesso sobre este tipo de substrato (LEGNANI et al., 2008).

De posse deste resultado, faz-se necessário aperfeiçoar os parâmetros de deposição do filme de ITO – pressão de trabalho e potência de rf – de forma a encontrar o melhor compromisso entre as propriedades elétricas e ópticas.

Otimização da deposição de filmes de ITO sobre CB

As deposições foram feitas sobre filmes de CB (para caracterização elétrica), silício (para medida de espessura) e quartzo (para caracterização óptica). Os resultados elétricos e ópticos dessas deposições estão apresentados a seguir.

Variação da potência de rf

A tabela 4.9 resume os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de ITO e suas respectivas propriedades elétricas e ópticas. A pressão de trabalho foi mantida a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa em todas as deposições.

Tabela 4.9: Deposições de ITO sobre CB a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa e respectivas características do filme depositado.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	T _x (nm/s)	T (%)
40	26,7	289,8	7,2	16,6	5,18	17,87	0,086	81
50	26,7	287,2	7,9	18,4	4,29	14,94	0,109	82
60	26,7	297,9	8,5	16,4	4,48	15,08	0,121	82
70	26,7	300,1	9,9	15,6	4,04	13,46	0,160	82
80	26,7	300,9	9,8	17,2	3,70	12,30	0,185	82
90	26,7	297,1	9,7	17,1	3,76	12,66	0,207	82

Uma vez que as deposições foram realizadas conjuntamente com as deposições sobre vidro, as taxas das deposições sobre substratos de CB são iguais às das deposições sobre substratos de vidro e estão relacionadas no gráfico da figura 4.12.

O gráfico mostrado na figura 4.33 apresenta os dados das propriedades elétricas em função da potência de rf utilizada na deposição. Estes dados estão resumidos na tabela 4.3, junto com os parâmetros utilizados em cada deposição e as medidas de transmissão óptica. A partir do gráfico é possível perceber que a resistividade tende a baixar com o aumento da potência de rf utilizada, até chegar num valor aproximadamente constante nas deposições realizadas a 80 W e 90 W. Também se observa que o número de portadores cresce com o aumento da potência, devido provavelmente ao aumento nas vacâncias de oxigênio provocado pela alta energia das partículas pulverizadas atingindo o substrato. Assim como nos casos anteriores, podemos associar à queda na resistividade uma maior cristalinidade obtida pelos filmes depositados a maiores potências (WONG et al., 2004). De fato, pode-se perceber pela figura inserida na figura 4.34 que o filme produzido à potência de 50 W é amorfo, enquanto o produzido a uma potência maior (80 W) apresenta alguns dos picos de difração referentes à estrutura cristalina do ITO, (222) e (400). Novamente, a fim de aumentar a razão sinal/ruído fez-se uso da ferramenta “*smoothing*” nos dados obtidos.

A figura 4.34 também mostra os picos referentes à parte cristalina da celulose bacteriana, localizados em 15° e 22,5° (BARUD,2006).

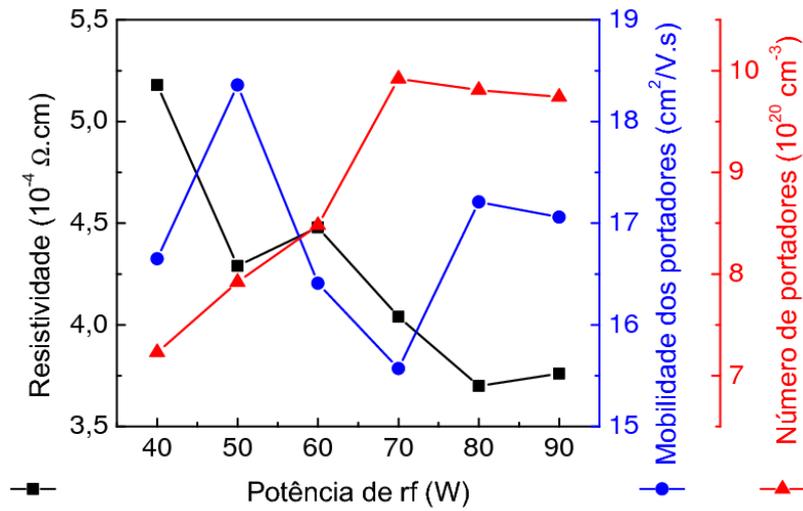


Figura 4.33: Propriedades elétricas dos filmes de ITO sobre CB produzidos a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa e diferentes potências de rf.

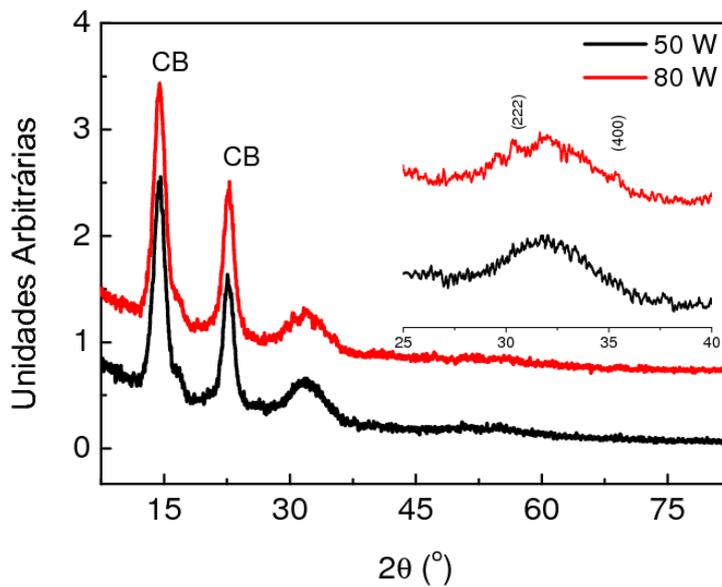


Figura 4.34: Difração de raios-X de amostras de ITO sobre CB preparadas a pressão de trabalho de $26,7 \times 10^{-2}$ Pa e a diferentes potências de rf, 50 W e 80 W. Gráfico inserido: Aumento do gráfico na região entre 25° e 40° onde estão indicados os picos do ITO (222) e (400).

Os resultados obtidos para a transmissão óptica de todos os filmes finos de ITO estão mostrados na figura 4.15 e na tabela 4.3. Os valores são iguais

aos apresentados na seção 4.3.1 por as medidas se tratarem apenas do filme fino sem levar em conta o substrato utilizado.

Variação da pressão de trabalho

A tabela 4.10 resume os resultados elétricos obtidos nas deposições variando-se a pressão de trabalho entre $6,7 \times 10^{-2}$ e $40,0 \times 10^{-2}$ Pa, mantendo-se a potência de rf em 50 W durante todo o processo.

Tabela 4.10: Deposições de ITO sobre CB a potência de rf de 50 W e respectivas características do filme depositado.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	T_x (nm/s)	T (%)
50	6,7	317,9	2,7	12,5	18,50	58,19	0,120	75
50	13,3	300,2	9,0	14,8	4,69	15,62	0,114	81
50	20,0	300,9	7,6	19,5	4,22	14,02	0,114	80
50	26,7	287,2	7,9	18,4	4,29	14,94	0,109	82
50	33,3	297,5	8,0	13,1	5,96	20,03	0,112	83
50	40,0	265,6	7,0	11,9	7,49	28,20	0,098	75

As deposições variando-se a pressão de trabalho também foram realizadas conjuntamente com as deposições sobre vidro e, sendo assim, as taxas das deposições sobre substratos de CB são iguais às das deposições sobre substratos de vidro e PEI e estão relacionadas no gráfico da figura 4.16.

A partir da figura 4.35, podemos observar que a menor pressão de trabalho utilizada, $6,7 \times 10^{-2}$ Pa, levou a um aumento na resistividade de uma ordem de grandeza ($18,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) com concomitante diminuição do número de portadores. Assim como no caso dos substratos de vidro e de PEI, este resultado pode ter ocorrido devido a uma possível ausência de vacâncias de oxigênio – responsável direto pela diminuição do número de portadores. Essa ausência de vacâncias pode ter ocorrido, pois o aumento do livre caminho médio das partículas pulverizadas a esta pressão diminui a possibilidade de colisão, tanto entre partículas quanto com os íons do plasma. Além disso, a cristalinidade do filme de ITO também aumentou no filme depositado a $6,7 \times 10^{-2}$ Pa, figura 4.36, que também pode ser explicado pela falta de colisões das partículas (informação verbal)^c.

Assim como no caso dos substratos de vidro e de PEI, os valores das propriedades elétricas dos filmes depositados na condição de menor pressão, $6,7 \times 10^{-2}$ Pa, são atípicas. Na figura 4.37 é possível perceber que a resistividade dos filmes atinge um mínimo de $4,22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ em $20,0 \times 10^{-2}$ Pa e se mantém aproximadamente neste valor na próxima pressão de trabalho utilizada. Após

^cDiscussão com Tetsuya Yamamoto, Professor, Kochi University of Technology (KUT), durante 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), Rio de Janeiro, Brasil, setembro, 2009

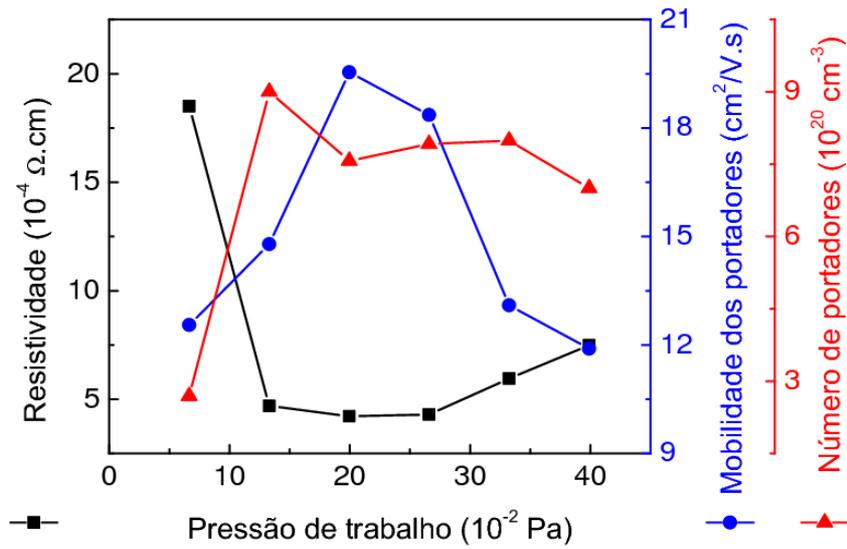


Figura 4.35: Propriedades elétricas do filme de ITO sobre CB em função da pressão de trabalho. Potência de rf de 50 W.

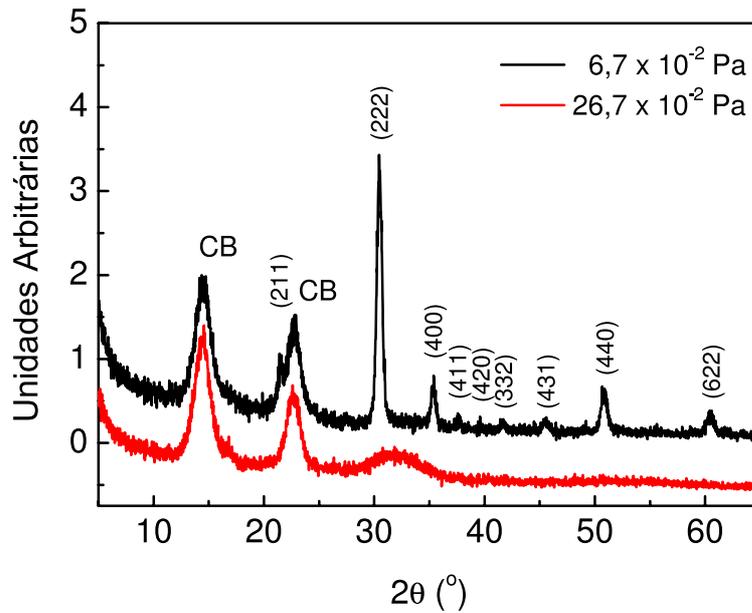


Figura 4.36: Espectro de raios-X dos filmes de ITO sobre CB depositados a diferentes pressões de trabalho e potência de rf de 50 W. Entre parênteses estão indicados alguns dos picos referentes à estrutura cristalina do filme de ITO.

isso a resistividade tende a aumentar com o aumento da pressão de trabalho. A mobilidade dos portadores apresenta um máximo em 20×10^{-2} Pa e com pressões de trabalho acima desta apresenta queda significativa, de 19,5 para 11,9 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{cm}$. O número de portadores apresenta uma tendência à queda com o aumento da pressão de trabalho. A queda na mobilidade dos portadores para pressões maiores deve estar relacionada com a não cristalização do filme, pois a pressões maiores há mais colisões entre as partículas pulverizadas e os íons do

plasma, desta forma não possuem qualquer sentido de crescimento preferencial, resultando em filmes amorfos com baixa mobilidade dos portadores. Este comportamento em conjunto com a queda no número de portadores resultou em filmes mais resistivos, $7,49 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, para a maior pressão utilizada, $40 \times 10^{-2} \text{ Pa}$.

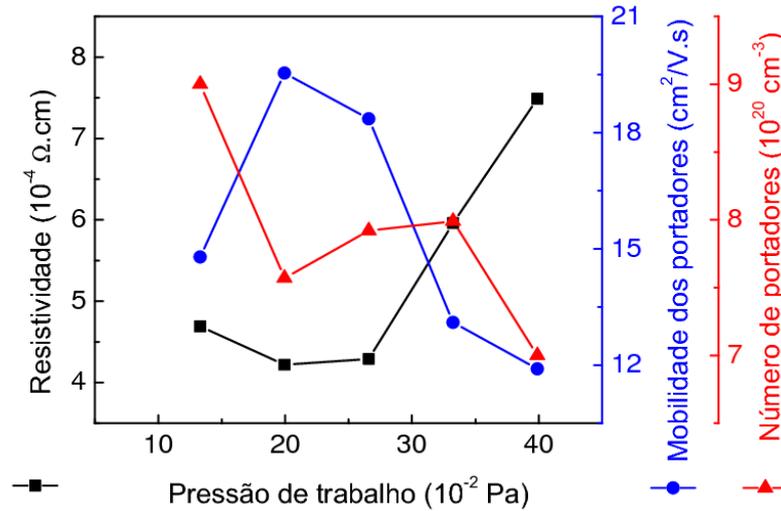


Figura 4.37: Propriedades elétricas dos filmes de ITO sobre CB depositados a 50 W de potência de rf em função da pressão de trabalho (superiores a $6,7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$).

Os resultados obtidos para a transmissão óptica de todos os filmes finos de ITO estão mostrados na figura 4.20 e na tabela 4.4. Os valores são iguais aos apresentados na seção 4.3.1, pois a medida não leva em conta o substrato utilizado.

Resultado da otimização da deposição de filme de ITO sobre CB

A otimização da deposição de filmes de ITO sobre substratos de CB foi realizada baseando-se nas propriedades elétricas e ópticas e, com isso, a combinação dos parâmetros de deposição que retornaram os melhores resultados foi a deposição realizada a 80 W de potência de rf e a $26,7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ de pressão de trabalho. Os outros parâmetros da deposição e as propriedades do filme formado estão agrupados na tabela abaixo.

Tabela 4.11: Combinação dos parâmetros de deposição que retornaram as menores resistividades para os filmes de ITO depositados sobre substratos de CB.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20} cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	R_{\square} (Ω/\square)	T _x (nm/s)	T (%)
80	26,7	300,9	10,4	18,3	3,27	10,87	0,185	82

É importante notar que o valor da resistividade encontrado com os melhores parâmetros de deposição compara-se ao encontrado para os substratos de vidro à temperatura ambiente e, estes, já são melhores ou iguais aos valores encontrados na literatura após tratamento térmico (WONG et al., 2004, LETERRIER et al., 2004, YU et al., 2006, YANG et al., 2000, GUILLEN; HERRERO, 2005).

A tabela 4.12 abaixo resume os principais resultados encontrados para deposição do ITO sobre os vários substratos utilizados. Em comparação, é possível concluir que a otimização não teve dependência com o substrato, uma vez que a potência de rf e a pressão de trabalho que retornaram a menor resistividade para todos os substratos foram as mesmas, 80 W e $26,7 \times 10^{-2}$ Pa respectivamente. Entretanto, é possível perceber que o valor da resistividade é diferente para cada substrato. O substrato de PEI obteve a menor resistividade, $3,27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 10,6% menor que a encontrada para o substrato de vidro, $3,66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. O substrato de CB foi o que obteve a maior resistividade, $3,70 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, apenas 1,1% maior que o valor encontrado para o vidro. Estas variações podem estar associadas às diferentes rugosidades dos substratos. A análise por AFM mostrou que a rugosidade dos substratos de vidro, PEI e BC são de aproximadamente 1,3 nm, 0,5 nm e 19,4 nm, respectivamente.

Com relação ao tratamento térmico realizado nos filmes de ITO sobre vidro e PEI, pôde-se perceber que houve variação na temperatura de tratamento que mais baixou o valor da resistividade. Para o vidro, a temperatura de 523 K (250°C) levou a uma diminuição de 6,8% do valor da resistividade, enquanto para a PEI, a temperatura de 573 K (300°C) levou a uma diminuição de 11,9% do valor da resistividade. É importante salientar que os melhores valores de resistividade de filmes de ITO encontrados são melhores ou comparáveis aos encontrados na literatura.

Tabela 4.12: Tabela comparativa dos resultados obtidos para a deposição de filmes de ITO sobre substratos de vidro, PEI e BC, e resultados do tratamento térmico posterior dos filmes de ITO sobre vidro e PEI.

	Vidro	PEI	CB
Potência otimizada	80 W	80 W	80 W
Pressão otimizada	$26,6 \times 10^{-2}$ Pa	$26,6 \times 10^{-2}$ Pa	$26,6 \times 10^{-2}$ Pa
ρ	$3,66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	$3,27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	$3,70 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
Espectros de raios-X	Picos pouco evidentes. Sinal/ruído baixo.	Picos muito pouco evidentes. Sinal/ruído muito baixo.	Picos pouco evidentes. Sinal/ruído baixo.
Tratamento térmico	Sim	Sim	Não
Temperatura	523 K	573 K	-
ρ	$3,41 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	$2,88 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	-
Raios-X	Picos evidenciados apenas a temperatura de 573 K	Presença de picos referentes à estrutura do ZnO presente na fita adesiva utilizada na fixação da amostra	-
AFM	Formação de grãos bem definidos. Rugosidade superficial de 1,8 nm	Formação de grãos bem definidos. Rugosidade superficial de 1,5 nm	-