

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física

# Controle das Propriedades Ópticas e Elétricas do ITO por Bombardeamento com Íons

Gabriel Volkweis Leite

Dissertação elaborada sob orientação do prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Mestre em Física.

Trabalho parcialmente financiado pelas agências de fomento CAPES e CNPq.



# Agradecimentos

Agradeço à minha esposa, pelo incentivo para a realização deste objetivo. À minha família, pelo apoio sempre prestado.

Aos integrantes do grupo de Microeletrônica, pela ajuda com as tarefas no laboratório.

Ao pessoal dos Laboratórios de Implantação Iônica e de Laser e Óptica, pelo apoio técnico e a solicitude durante as medidas e bombardeamentos iônicos.

Ao Prof. Henri Boudinov, pela orientação e discussões a respeito do tema e, finalmente, à banca examinadora pelas correções e sugestões para o trabalho.

## Resumo

Este trabalho apresenta as variações das propriedades ópticas e elétricas do ITO (Óxido de Índio dopado com Estanho) por bombardeamento iônico. Os bombardeamentos foram realizados com íons  $\text{Ar}^+$  com perfil único e com perfil de plateau. Em seguida, foram realizadas as caracterizações elétricas pelo método de quatro pontas de Van der Pauw e medidas de transmitância especular e refletância total. As amostras foram recozidas a temperaturas de  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , sendo, após, realizadas as devidas caracterizações elétricas e ópticas novamente. A resistência de folha do ITO aumentou de  $12,7\Omega/\square$  (amostra não bombardeada) até  $300\Omega/\square$  para a amostra implantada com a maior dose ( $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ ). Este aumento é devido à diminuição da mobilidade em mais de 10 vezes. Para doses baixas (até  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ ) o bombardeamento está criando portadores do tipo n devido à formação de vacâncias de oxigênio. Para doses maiores, a concentração dos portadores começa a diminuir devido à remoção dos átomos de Sn dos sítios e ao armadilhamento em níveis profundos dos portadores livres. Nas medidas ópticas, foi constatado que todas as doses de bombardeamento diminuem a transmitância do ITO. Para as amostras de perfil único e doses de bombardeamento de até  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , a temperatura de recozimento de  $400^\circ\text{C}$  é suficiente para quase recuperar as características elétricas e ópticas iniciais das amostras. As correspondentes larguras da banda proibida foram medidas e verificada a validade do Efeito de Burnstein-Moss nas amostras submetidas à implantação. Provamos que no ITO não podemos conseguir isolamento completo e torná-lo isolante elétrico através de bombardeamento com íons, como é possível para vários semicondutores (GaAs, InP, GaN, etc.). Entretanto, a implantação iônica oferece um método de controle das características ópticas e elétricas. Por exemplo, podemos fazer a camada de ITO menos transparente sem mudar significativamente a resistência de folha, o que pode ser necessário em alguns passos tecnológicos.

## Abstract

This work presents the variations of the optical and electrical properties of the ITO (Indium Tin Oxide) by ionic bombardment. The bombardments were done using  $\text{Ar}^+$  ions with one profile and with plateau profile. In the sequence, the electrical characterizations were done by the four point probe technique of Van der Pauw and the specular transmittance and total reflectance were measured. The samples were annealed at 200°C, 300°C, 400°C and the electrical and optical properties were characterized again. The sheet resistance of the ITO has increased from  $12,7\Omega/\square$  (nonbombarded sample) to  $300\Omega/\square$  on the sample that was implanted with the biggest dose ( $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ ). This rise is due to the mobility reduction in more than 10 times. For lower doses (until  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ ) the bombardment creates type  $n$  carriers because of the oxygen vacancy formations. For greater doses, the density of carriers starts to decrease due to the removal of Sn atoms from the sites and to the trapping at deep levels of the free carriers. On the optical measurements it was observed that all the bombardment doses lead the ITO transmittance to decrease. For the samples of one profile and bombardment doses until  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  the annealing temperature of 400°C is sufficient to almost recover the initial electrical and optical characteristics of the samples. The corresponding forbidden band gap were measured and it was verified the validity of the Burstein-Moss theory on the implanted samples. We have proved that in the ITO it is not possible either to get complete isolation nor turn ITO electrical isolating beyond the ion bombardment, as it is possible for various semiconductors (GaAs, InP, GaN, etc.). However, the ionic implantation offers a method of controlling the optical and electrical characteristics. For example, we can turn the ITO layer less transparent without significantly modifying the sheet resistance, that can be necessary in some technological steps.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Física do ITO</b>	<b>8</b>
2.1	Estrutura de Bandas . . . . .	8
2.2	Características Elétricas . . . . .	10
2.3	Características Ópticas . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>14</b>
3.1	Preparação das amostras . . . . .	14
3.2	Bombardeamento com íons . . . . .	16
3.3	Recozimentos Térmicos Rápidos - RTA . . . . .	18
3.4	Medidas RBS . . . . .	20
3.5	Caracterização Elétrica . . . . .	23
3.5.1	O Método de Medida de quatro pontas de Van der Pauw	24
3.6	Medidas de Transmitância Especular e Refletância Total . . .	34
3.7	Cálculo da Largura da Banda Proibida. . . . .	36
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>38</b>
4.1	Simulações <i>SRIM</i> . . . . .	38
4.2	Descrição das Amostras Utilizadas . . . . .	40
4.3	Medidas de RBS . . . . .	40
4.4	Resultados da Caracterização Elétrica . . . . .	42
4.5	Resultados da Caracterização Óptica . . . . .	49
4.6	Largura da Banda Proibida . . . . .	55
4.7	Uma possível aplicação do ITO Bombardeado com Íons . . . .	58
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>61</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O ITO [1] (Indium Tin Oxide - Óxido de Índio dopado com Estanho) é uma solução sólida de Óxido de Índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e Óxido de Estanho ( $\text{SnO}_2$ ), com composição, em geral, de 90% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e 10% de  $\text{SnO}_2$  em massa. Este é transparente e incolor em filmes finos, enquanto que, em forma de material volumoso, ele possui coloração de amarelado para cinza. Na região espectral do infravermelho, o ITO se comporta como um espelho.

O ITO é um dos óxidos condutores transparentes mais usados [1, 2] por causa de suas principais propriedades: boa condutividade elétrica e alta transparência óptica, assim como a facilidade com que pode ser depositado como filme fino, estabilidade química e alta aderência aos substratos utilizados. Como em todo filme condutivo transparente utilizado na indústria, um compromisso entre condutividade e transparência deve existir. Quanto maior a espessura, maior a condutividade pelo aumento da quantidade de portadores, porém menor será a transparência.

É usado para fazer ligas condutivas transparentes [1] para mostradores, como em telas de cristal líquido, telas planas finas, telas de plasma, telas sensíveis ao toque e aplicações de escrita eletrônica. Filmes finos de ITO são também utilizados em diodos emissores de luz orgânicos, células solares, ligas antiestáticas e proteção óptica por interferência. Em diodos emissores de luz orgânicos, o ITO é utilizado como ânodo (camada injetora de lacunas). O ITO depositado sobre vidros protetores contra ventos é utilizado em aeronaves para descongelá-los. A partir da aplicação de uma corrente elétrica

sobre o filme, a energia dissipada aquece a superfície da janela da aeronave.

O ITO também é usado para várias aplicações como liga óptica, principalmente como liga refletora de raios infravermelhos [3, 4, 5] (espelho de calor) para veículos, e sobre vidros para lâmpadas de vapor de sódio. O ITO pode ser utilizado como sensor de gases [6], como NO, NO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>, como janela refletora [1] de radiação infravermelha, aquecimento elétrico em dielétricos e como refletor de Bragg [1] para lasers VCSEL (Vertical-cavity surface-emitting laser). O ITO tem sido usado como sensor nas recentes câmeras KODAK DCS 520 [1], com a função de aumentar a resposta ao canal azul.

Filmes finos de ITO podem ser utilizados em medidores [1] de tensão mecânica, podendo operar a temperaturas acima de 1400°C e suportando condições severas, como em turbinas de gás, máquinas a jato e motores a propulsão.

Na Figura 1.1, podemos ver a aplicação do ITO para o descongelamento de vidros de aeronaves [1].



Figura 1.1: [1]Janela de aeronave Airbus com filme fino de ITO depositado sobre a superfície.

Podemos ver que há figuras de interferência sobre a janela, mostrando a não uniformidade proposital da deposição de ITO sobre o vidro, cuja finalidade é evitar a formação de gelo em pontos específicos da superfície.

O ITO é superior a praticamente todos os materiais transparentes e con-

dutores atuais. Possui alta resistência à umidade, sendo, desta forma, o material preferido [1] para a fabricação de células solares CIGS (Células Solares Copper Indium Gallium Selenide), podendo, nestas, durar por 25-30 anos em instalações fotovoltaicas sobre os telhados.

A grande vantagem do ITO para a produção de telas LCD [1] está no fato de se poder realizar “etching” (desbastamento) com um controle muito maior em comparação a outros condutores transparentes, para a formação de finas camadas padrão.

O objetivo deste trabalho consistiu em entender as causas da variabilidade das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de ITO após serem submetidos ao bombardeamento iônico de  $\text{Ar}^+$ . Tivemos por objetivo identificar a influência dos defeitos criados nas amostras para com a resistência de folha, a mobilidade, a densidade de portadores, a transmitância especular e a refletância total. Também objetivamos verificar a variação da largura da banda proibida em função da dose de implantação, e testar se a teoria de Burnstein-Moss permanece verdadeira para as amostras após os bombardeios.

Existem poucos estudos na literatura da influência do bombardeamento de ITO com íons sobre as características elétricas e ópticas [7, 8, 9, 10, 11].

Em Y. Shigesato, D. C. Paine, T. E. Haynes [7], foram realizadas implantações de  $\text{H}_2^+$  e  $\text{O}^+$ . Os resultados das medidas elétricas mostram um aumento da resistividade, diminuição da densidade de portadores e diminuição da mobilidade Hall com o aumento da dose. Conclui-se que não havia efeito químico quando se compara as implantações de  $\text{H}_2^+$  e  $\text{O}^+$ , que estas variações elétricas se devem apenas a produção de defeitos devido ao bombardeamento. Por medidas de difração de raios-X, verificou-se que não ocorreu uma mudança estrutural devido a implantação iônica, o que mostra a ocorrência de recozimento dinâmico dos defeitos durante a implantação.

Foi mostrado neste trabalho [7] que para doses de implantação de  $\text{O}^+$  a partir de  $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , os valores da resistividade, densidade de portadores e mobilidade Hall não variam com o aumento da dose. Quando as amostras são recozidas a  $200^\circ\text{C}$  por 1 h, algumas amostras em vácuo e outras em contato com o ar, verifica-se que a resistividade diminui e a densidade de portadores e a mobilidade Hall aumentam. Sabe-se que, em ITO amorfo, os átomos

dopantes Sn estão totalmente desativados, ou seja, os átomos de estanho não ocupam posições substitucionais na rede do óxido de índio, não contribuindo, desta forma, com elétrons de condução em níveis rasos logo abaixo à banda de condução. Eles propuseram que, quando se realizam recozimentos, estes átomos são reativados, formando complexos de defeitos de Sn na estrutura. Foi mostrado, também, que a implantação iônica aumentou a densidade de centros neutros de espalhamento.

Medidas de transmitância [7] foram realizadas nas amostras implantadas, nos comprimentos de onda de 550nm e 2000nm. Foi mostrado que a transmitância a 550nm diminui com o aumento da dose de implantação, e que a transmitância a 2000nm aumenta com o aumento da dose. A diminuição da transmitância a 550nm atribui-se à criação de estados ligados de elétrons, devido a formação de regiões não-estequiométricas  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$  ou à presença de fases  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . O aumento na transmitância a 2000 nm deve-se ao fato de que, com a diminuição da densidade de portadores, a frequência de plasma diminui, o que faz com que a refletância também diminua.

Em T. E. Haynes, Y. Shigesato, I. Yasui, N. Taga, H. Odaka [8], se mostrou que, para doses mais elevadas, ou seja, a partir de  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ , sai-se da região de saturação e a resistividade volta a aumentar. Foram realizadas implantações de  $\text{Ne}^+$  e  $\text{O}^+$  em amostras cristalinas de ITO, para se poder estudar com mais precisão o efeito dos defeitos nas propriedades ópticas e elétricas. Após as implantações, foram realizadas medidas de canalização para estudar os defeitos gerados na rede. Concluiu-se que, para uma dose maior do que  $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ , a decanalização não aumenta, o que mostra a ocorrência de uma saturação na quantidade de defeitos pontuais acumulados. Esta saturação ocorre na mesma região de doses onde ocorre a saturação na resistividade. O fato de voltar a aumentar a resistividade com a dose deve-se à formação de defeitos maiores e correlacionados, podendo-se supor, inclusive, a formação de bolhas de Ar, que são mais difíceis de serem detectados pela técnica de canalização.

Em Y. Shigesato, D. C. Paine, T. E. Haynes [9] aqui descrito, realizaram-se implantações iônicas de  $\text{O}^+$  e  $\text{H}_2^+$  a temperaturas na faixa de  $-200^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ . Os resultados mostram que a resistividade torna-se menor para

implantações a maiores temperaturas,  $\geq 200^\circ\text{C}$ , do que para temperaturas menores. Nesta faixa, a mobilidade e a densidade de portadores foram maiores.

Em T. E. Haynes, Y. Shigesato [10], realizou-se implantação iônica de  $^{115}\text{In}^+$  com a finalidade de aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio ativas. A densidade de portadores, a mobilidade Hall, a resistividade, a transmitância e a refletância foram medidas em função da dose de implantação. São descritas três faixas de doses: para doses acima de  $2,5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ , a densidade de portadores e a mobilidade Hall diminuem até seus respectivos valores de saturação. Entre  $2,5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  e  $2,5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , a densidade de portadores aumenta, enquanto que a mobilidade permanece constante. Para doses ainda maiores, a mobilidade Hall começa a decrescer abruptamente. Na região de doses intermediárias, é mostrado que o aumento na densidade de portadores está relacionado quantitativamente com a formação de vacâncias de oxigênio geradas pela acomodação dos átomos de Índio em regiões substitucionais na rede do  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Em T. J. Vink, M. H. F. Overwijk, W. Walrave [11], foram realizadas implantações de  $\text{O}^+$  e verificado o efeito sobre as características ópticas e elétricas do ITO. Foram realizadas medidas Hall e de transmissão óptica em função da dose. Os resultados foram interpretados em função da desativação dos átomos doadores Sn e da remoção das vacâncias de oxigênio  $V_{\text{O}}$ . Desta forma, obteve-se uma estimativa dos doadores Sn ativos na amostra de ITO recém depositada. Também foram feitas medidas da modificação da banda proibida em decorrência da implantação, e se verificou que a variação se deve diretamente ao Efeito de Busrnstein-Moss.

Este trabalho possui 5 capítulos, sendo o primeiro esta Introdução. No Capítulo 2, é realizada uma revisão sobre a Física subjacente ao ITO, descrevendo suas características elétricas, ópticas, de estrutura de bandas e microestrutura. No Capítulo 3, descrevemos as técnicas experimentais utilizadas e o processo de preparação das amostras. No Capítulo 4, são mostrados os resultados experimentais e as respectivas discussões. Neste Capítulo, é mostrada, também, uma aplicação prática para o bombardeamento iônico do ITO. O Capítulo 5 consiste nas conclusões e perspectivas do trabalho.

# Capítulo 2

## Física do ITO

O ITO é um semicondutor altamente degenerado [6], onde as propriedades ópticas, elétricas e estruturais dependem fortemente dos parâmetros de deposição. O ITO é formado pela dopagem de  $\text{In}_2\text{O}_3$  com, aproximadamente, 5% de Estanho, em massa atômica [6]. Trata-se de um material policristalino que possui a mesma estrutura de rede que a do óxido de índio, ou seja, uma estrutura cúbica “bixbyite”, também chamada estrutura tipo-c de óxido de terras raras, e pertence ao grupo espacial  $T_h^7$ , Ia3 [6]. Entretanto, o parâmetro de rede é maior no ITO do que no  $\text{In}_2\text{O}_3$  não-dopado. Este aumento [6] deve-se a incorporação substitucional de íons  $\text{Sn}^{4+}$  no lugar de  $\text{In}^{3+}$  ou à adição de átomos de Estanho em posições intersticiais. Dependendo das condições de deposição, o ITO apresenta, preferencialmente, as orientações cristalinas (111) ou (100).

Várias são as técnicas de deposição [6] dos filmes. Dentre elas, temos: CVD (chemical vapor deposition), pirólise de spray, evaporação a vácuo, sputtering, deposição assistida de íons, etc.

### 2.1 Estrutura de Bandas

Assim como para o óxido de índio, onde a estrutura da rede é muito complexa, não se consegue calcular por primeiros princípios a estrutura de bandas do ITO. De forma aproximada, faz-se uso de uma modificação de um modelo

de elétrons livres [6] já usado para o caso do óxido de índio. Com a dopagem de estanho, elétrons oriundos da dopagem ocupam os níveis de mais baixa energia da banda de condução, tornando-a degenerada, causando um alargamento nas medidas de banda proibida. Ao mesmo tempo, fenômenos de espalhamento elétron-elétron e elétron-impureza tendem a diminuir a banda proibida.

Desta forma, para o caso do óxido de índio, a estrutura de bandas é considerada como [6]:

$$E_v^0(k) = -\hbar^2 k^2 / 2m_v^* \quad (2.1)$$

para a banda de valência, sendo  $m_v^*$  a massa efetiva das lacunas,  $E_v^0(k)$  a energia nesta banda,  $\hbar$  a constante de Plank dividida por  $2\pi$  e  $k$  o número de onda nesta banda, e

$$E_c^0 = E_{g0} + \hbar^2 k^2 / 2m_c^* \quad (2.2)$$

para a banda de condução, sendo  $E_{g0}$  a largura da banda proibida,  $E_c^0$  a energia na banda de condução e  $m_c^*$  a massa efetiva do elétron.

Para o caso do ITO, as propriedades da estrutura de bandas são fortemente influenciadas pela dopagem com estanho, através do aumento da densidade de portadores do tipo n, pois isto aumenta a interação elétron-elétron e elétron-impureza, além de tornar o material altamente degenerado [6]. Desta forma, de maneira geral [12], a largura da banda proibida no ITO é dada por

$$E_{gm} = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} + \hbar \Sigma_c(K_F, \omega) - \hbar \Sigma_v(K_F, \omega) \quad (2.3)$$

onde  $E_{gm}$  é a largura de banda proibida medida,  $E_{g0}$  é a largura de banda proibida intrínseca,  $\Delta E_g^{BM}$  é o efeito de Burnstein-Moss [14][15] sobre a medida de banda proibida, e os demais termos,  $\hbar \Sigma_c(K_F, \omega)$  e  $\hbar \Sigma_v(K_F, \omega)$ , [12] incorporam as interações elétron-elétron e elétron-impureza das bandas de condução e de valência, respectivamente. Na equação,  $K_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$  é o número de onda de Fermi, onde  $n_e$  é a densidade de portadores na amostra, e  $\omega$  é a variável no espaço de frequência das Funções de Green associadas a estas autoenergias.

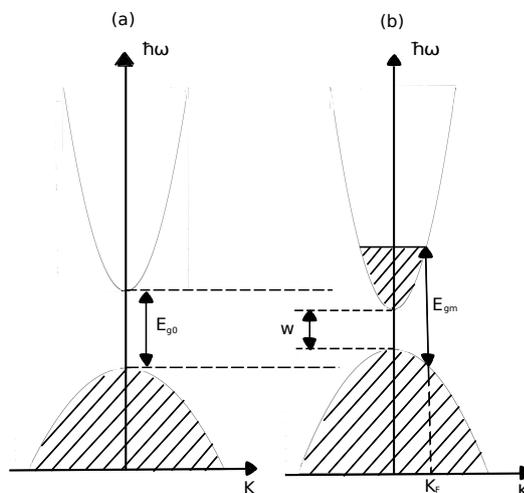


Figura 2.1: Em (a), estrutura de bandas do Óxido de Índio. Em (b), a estrutura de bandas para o ITO.

Na Figura 2.1, são mostradas as estruturas de banda do  $\text{In}_2\text{O}_3$  não dopado, em (a), e dopado com Sn, em (b). Nota-se um estreitamento na largura da banda proibida devido às interações elétron-elétron e elétron-impureza, resultando em uma largura  $W$  menor que o valor da banda  $E_{g0}$  para o  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Na figura é mostrado, também, o valor  $E_{gm}$  medido, que leva em consideração a degenerescência da banda de condução, o chamado Efeito de Burnstein-Moss.

## 2.2 Características Elétricas

Geralmente, o Óxido de Índio é deficiente em Oxigênio [6]. Esta deficiência gera a liberação de dois portadores de carga por vacância de oxigênio. Esta é a principal fonte de elétrons de condução neste material. Quando dopado com estanho, cada átomo de Sn contribui com a doação de um elétron de condução, através da substituição dos  $\text{In}^{3+}$  das subredes por  $\text{Sn}^{4+}$ , atuando, portanto, como um doador do tipo n. Além disso, as vacâncias de oxigênio  $V_O$  criam dois elétrons livres. Um esquema de níveis de energia para o ITO é mostrado na Figura 2.2.

As vacâncias de oxigênio e o dopante estanho geram níveis rasos de doadores logo abaixo à banda de condução [6]. Níveis Sn:5s coexistem

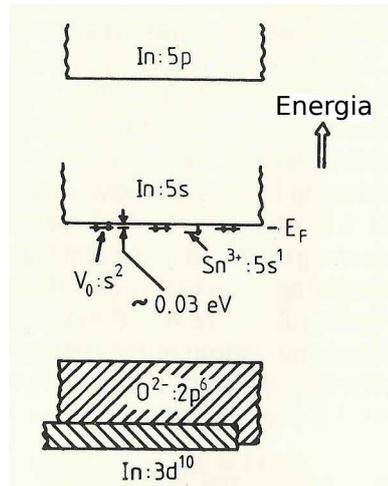


Figura 2.2: Modelo de configuração de bandas para  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado levemente com Sn. Adaptado de [6].

com níveis  $V_O:s$ . O ITO pode ser representado estequiometricamente por  $\text{In}_{2-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ . As vacâncias de oxigênio, em geral, não contribuem para a densidade de portadores de carga para dopagens maiores que 10% em massa, quando se formam outras estruturas no material, e a densidade de portadores diminui.

A dopagem com estanho diminui a resistividade elétrica significativamente [6]. O ITO é um material com condutividade tipo n. Os valores dos parâmetros elétricos variam fortemente com a dopagem. É mostrado que, independentemente da técnica utilizada para a deposição do ITO, os valores ótimos das características elétricas ocorrem para dopagens de 5%-6% em massa de estanho [6]. O valor mínimo de resistividade e a densidade de dopante para atingí-la depende da técnica utilizada para deposição. Valores mínimos de resistividade variam de  $1,77 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  a  $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Com o aumento da dopagem além  $\sim 6\%$ , começam a haver distorções na rede, fazendo com que a densidade de portadores e a mobilidade Hall diminuam, diminuindo também, conseqüentemente, a resistividade. A diminuição da mobilidade com o aumento da concentração de Sn deve-se ao aumento de mecanismos de espalhamento, tais como o espalhamento por impurezas ionizadas e impurezas neutras e à diminuição da cristalinidade. Para o ITO

com dopagem menor que 10% em massa [6], é verificado que o principal mecanismo de espalhamento em temperatura ambiente é o de impurezas ionizadas, devido, tanto aos átomos de estanho dopantes, quanto às vacâncias de oxigênio.

É verificado [6] que o ITO obedece ao modelo de Dingle para centros espalhadores ionizados, dado por:

$$\rho = [n_i Z^2 e^2 m^{*2} / 24 \pi^3 (\epsilon_0 \epsilon_s)^2 \hbar^3 n_e^2] f(k_F) \quad (2.4)$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica do ITO,  $n_i$  é a densidade de centros espalhadores do átomo  $i$ ,  $Z$  é o número atômico do respectivo átomo,  $e$  é a carga eletrônica,  $m^*$  é a massa efetiva do elétron,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\epsilon_s$  é a permissividade relativa do ITO,  $n_e$  a densidade de portadores,

$$f(k_F) = \ln(1 + \beta^2) - \beta^2 / (1 + \beta^2) \quad (2.5)$$

e  $\beta = 2k/k_{TF}$ , sendo  $k_{TF}$  o vetor de onda de Tomas-Fermi, dado por

$$k_{TF}^2 = (3n_e/\pi^4)^{1/3} m^* e^2 / \hbar^2 \epsilon_s \epsilon_0. \quad (2.6)$$

Em geral, os valores tomados para  $m^*$  e  $\epsilon_s$  são  $0.3m_e$  e 9, respectivamente.

## 2.3 Características Ópticas

As propriedades ópticas do ITO são fortemente influenciadas pela dopagem com estanho. Um dos efeitos da dopagem com estanho está no aumento da medida da banda proibida. Isto se deve ao fato de o ITO ser degenerado, gerando o Efeito de Burnstein-Moss [6, 12, 13, 14, 15]. Este último, é dado pela equação

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3}, \quad (2.7)$$

onde  $m_{vc}^*$  é a massa efetiva reduzida, dada por:

$$\frac{1}{m_{vc}^*} = \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*}, \quad (2.8)$$

com  $m_v^*$  e  $m_c^*$  sendo as massas efetivas das lacunas e dos elétrons, respectivamente.

Os valores medidos da banda proibida do ITO estão entre [6] 3,3eV e 4,2eV para densidades de portadores que vão de  $3,2 \times 10^{19}$  a  $8,23 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . É mostrado que a banda proibida de fato depende linearmente com  $n_e^{2/3}$ , mostrando ser verdadeiro o Efeito de Burnstein-Moss. A partir da inclinação da reta de  $E_{gm} \times n_e^{2/3}$ , pode-se medir  $m_{vc}^*$ . É descrito na literatura [6] que  $m_{vc}^*$  varia entre 0,5 e  $1,2m_e$ , onde  $m_e$  é a massa de repouso do elétron.

O ITO possui alta transmissão e baixa reflexão à luz visível [6],  $\sim 90\%$  para a transmissão e  $\sim 10\%$  para a reflexão. Isto por causa da largura da banda proibida. A medida que se aproxima da região do espectro do infravermelho, o ITO torna-se um mau transmissor e um alto reflector, devido às transições intrabandas. Por este comportamento, o ITO pode ser utilizado como espelho de radiação infravermelha e como material para aquecimento em espaços e ambientes. Para a região do ultravioleta, o ITO passa a se tornar um alto absorvedor, devido às transições entre bandas.

É mostrado que a transmissão não apresenta um comportamento exponencial [6] com a espessura do filme. Isto sugere que a física do ITO se modifique conforme a espessura com a qual foi depositado. É observado, também, que a transmitância na região do espectro visível aumenta com o aumento da densidade de portadores. Isto é explicado pelo Efeito de Burnstein-Moss, que tende a deslocar a fronteira de absorção para comprimentos de onda menores, diminuindo a probabilidade de uma transição entre bandas.

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Preparação das amostras

Foram preparadas amostras retangulares ou quadradas, cujo comprimento de cada lado variava de 7mm a 5mm. Foi utilizado ITO comercial, depositado sobre substrato de vidro, em formato quadrado com lado de 5cm e espessura de 0,7mm comprado da empresa Lumtec, Taiwan. A camada de ITO foi de 143nm com resistência de folha nominal de  $15\Omega/\square$ . As amostras foram cortadas na Máquina de Corte do Laboratório de Microeletrônica. Nas primeiras amostras obtidas do corte, o tamanho era de 5mmx5mm. Mais tarde, para diminuir os erros inerentes às Medida Van der Pauw, foram cortadas amostras um pouco maiores, de tamanho 7mmx7mm, ou retângulos com um dos lados 7mm e o outro com comprimento entre 5mm e 7mm. Após saírem da máquina, as placas de ITO possuíam sulcos criados pela lâmina. Para separar o pedaços de ITO, bastava fazer uma pequena pressão para partir o substrato que ainda não estava totalmente cortado.

Para a realização dos cortes, fixou-se cada lâmina de filme de ITO sobre um papel plástico em uma máquina que realiza vácuo. O papel plástico era fixado sobre o substrato, deixando o ITO a mostra. Na Máquina de Corte, então, se realizava a calibração para a realização do corte.

Nas Figuras 3.1 e 3.2 estão as imagens da máquina de corte e do aparelho utilizado para colar as amostras ao papel plástico.



Figura 3.1: Máquina de Corte utilizada para cortar as placas de ITO para confeccionar as amostras.

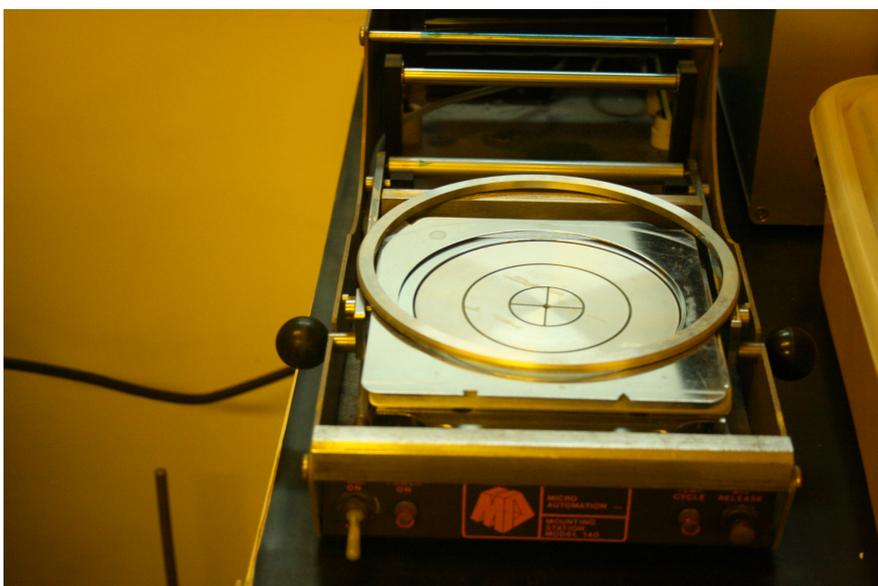


Figura 3.2: Aparelho utilizado para colar o papel plástico transparente às placas de ITO.

Depois de cortadas e limpas com álcool etílico, foram fixados contatos de Van der Pauw sobre os vértices dos quadrados e retângulos de ITO. Primeiro

se verificava qual era o lado condutivo com um multímetro na escala de resistência, para que, neste lado, fossem fixados os contatos, porque não se pode identificar o lado do ITO com olho nu.

Os contatos eram de Índio, pois, sendo este metal altamente maleável, podia-se moldá-lo de tal forma que os contatos ficassem com o menor tamanho possível, o que diminui os erros sistemáticos devido ao tamanho dos contatos. Após moldados os contatos em minúsculas esferas com uma pinça de ponta encurvada, colocava-se eles sobre um vértice e, com o cabo de uma pinça de madeira, fazia-se uma pequena pressão para fixá-lo. Observou-se que a pinça que devia ser utilizada para a pressão deveria ser de madeira, pois com esta não ocorria o acúmulo de carga elétrica devido ao atrito desta com a luva de látex. Se fosse realizado o mesmo trabalho com a pinça de metal, a força eletrostática atrairia ou repeliria as pequenas esferas de Índio, resultando em contatos menos aderentes ao ITO.

Após, para finalizar a fixação dos contatos, as amostras foram colocadas sobre um prato quente com os contatos virados para cima a uma temperatura de 200°C por 5min, para aumentar a aderência dos contatos com o ITO pela fusão do Índio.

## 3.2 Bombardeamento com íons

Para se conseguir tornar o ITO mais opaco à luz e estudar os efeitos dos defeitos nas propriedades ópticas e elétricas do ITO, foram realizados bombardeamentos iônicos de  $\text{Ar}^+$  sobre o mesmo. As implantações foram realizadas com o Implantador de 500keV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física - UFRGS. De maneira geral, um implantador deste tipo apresenta a estrutura mostrada na Figura 3.3. O implantador possui uma fonte de íons, de onde os íons são extraídos, uma região de aceleração, um separador de massa e uma câmara de implantação, onde são colocadas as amostras. O porta amostras, na câmara de implantação, apresenta seis posições, formando um hexágono regular, onde cada posição está inclinada em 7° em relação a horizontal, com a finalidade de evitar efeitos de canalização, tornando as amostras com estrutura amorfa do ponto de vista do

feixe incidente.

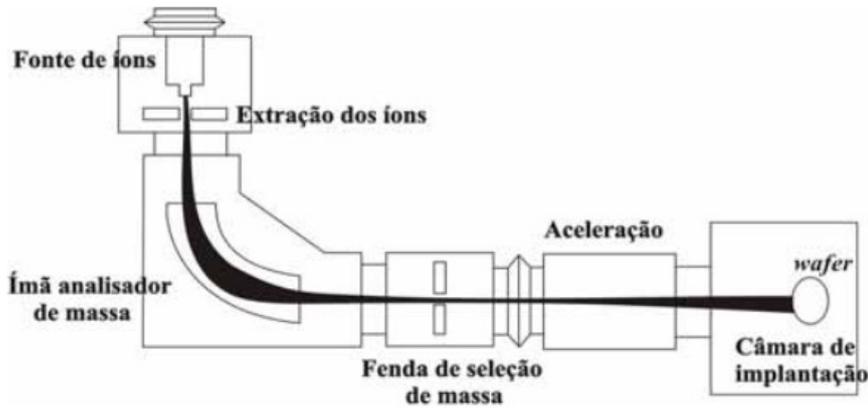


Figura 3.3: Modelo esquemático de um Implantador Iônico de 500keV.

A Física relacionada às implantações iônicas é bem conhecida [16, 17]. Cada íon incidente recebe a ação do poder de freamento das amostras, que pode ser dividido em duas partes: o poder de freamento nuclear, devido a interação dos íons com os núcleos atômicos dos átomos das amostras, e ao freamento eletrônico, devido a interação do íon incidente com as núvens eletrônicas dos átomos das amostras. Para realizar as implantações, foram realizadas simulações com o programa **SRIM** (The **S**toping and **R**ange of **I**ons in **M**atter), que utiliza o Método de Monte Carlo para realizar os cálculos dos parâmetros físicos da implantação. A versão utilizada do *SRIM* foi a 2013 [18].

Como outros programas de Monte Carlo, o *SRIM* [16] segue cada íon individualmente em sua trajetória. Cada íon na simulação começa com uma dada energia, posição e direção de deslocamento. É suposto que cada íon muda de direção de deslocamento a cada colisão binária nuclear, assumindo um deslocamento entre colisões retilíneo. A energia cinética é reduzida devido às interações nucleares e eletrônicas (inelásticas). A amostra, para esta simulação, é considerada amorfa. Por isto a inclinação de  $7^\circ$  no porta amostras, conforme citado anteriormente.

Quando um íon penetra um alvo, ele continuamente perde energia [16, 17]

para o mar de elétrons até que ele colide com um núcleo atômico. Se a energia transferida for maior que um dado valor, de tal forma que o átomo atingido não possa retornar a posição inicial, é gerada uma vacância na amostra. A energia necessária para criar esta vacância é chamada de energia de deslocamento, e tipicamente possui valores entre 10 e 25eV. Dependendo da energia, este átomo deslocado pode colidir com outros átomos, e assim sucessivamente, gerando um efeito em cascata.

O número de colisões de deslocamento [16, 17] nos diz quantos átomos foram postos em movimento na cascata. Uma vacância é um buraco deixado por um átomo da amostra que foi deslocado pelo íon. Uma colisão de troca ocorre quando um átomo com a mesma massa que outro se desloca com energia maior do que a energia de deslocamento. Ao colidir com este, e se a energia resultante da colisão do primeiro é menor do que a energia de deslocamento e o segundo encontra-se em repouso, o primeiro ocupa o lugar do segundo. Nenhuma vacância é criada, ou seja, temos uma colisão de troca, que reduz a quantidade de vacâncias criadas. Este mecanismo, pode diminuir a quantidade de vacâncias  $\sim 30\%$ .

Portanto, temos que

$$\text{Deslocamentos} = \text{Vacâncias} + \text{Colisões de Troca}$$

Finalmente, temos os átomos intersticiais. Quando um átomo espalhado pára e não é um átomo de troca, então ele é intersticial. Desta forma, temos

$$\text{Vacancias} = \text{Interstícios} + (\text{Átomos que deixam o volume da amostra})$$

### 3.3 Recozimentos Térmicos Rápidos - RTA

Os recozimentos RTA (Rapid Thermal Annealing) consistem em recozimentos rápidos, da ordem de segundos ou alguns minutos, para a diminuição dos defeitos nas amostras e ativação de dopantes. Durante o seu uso, define-se um intervalo de tempo de patamar, durante o qual a temperatura é mantida constante, e intervalos de tempos de rampas, nos quais a temperatura aumenta linearmente. Nos experimentos realizados, foi utilizada uma variação

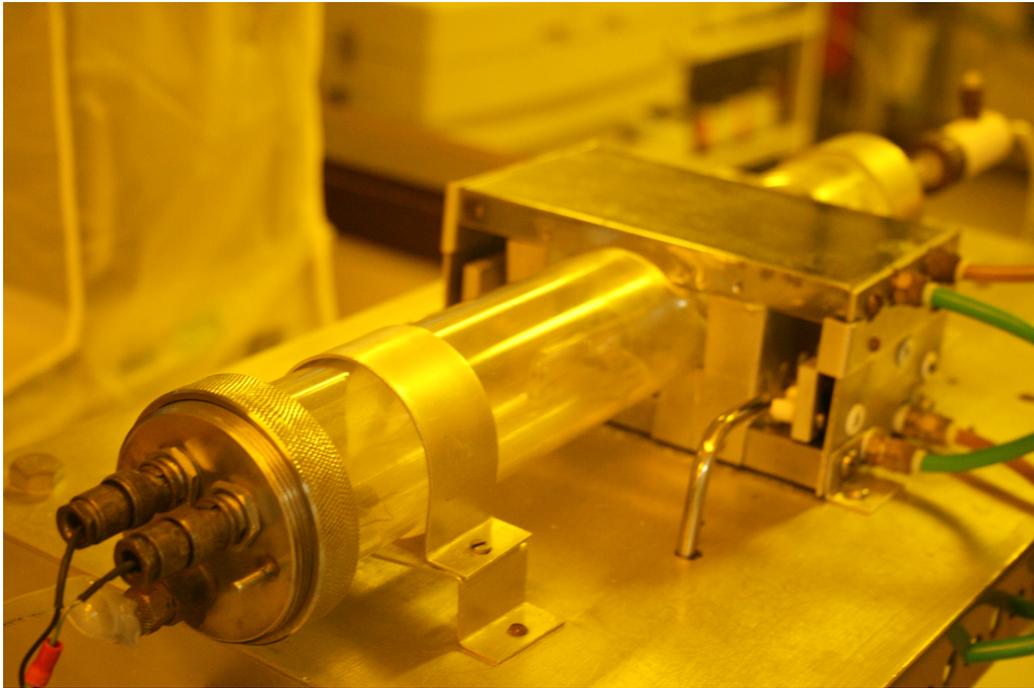


Figura 3.4: Tubo dentro do qual é realizado o RTA em atmosfera de Ar.



Figura 3.5: Porta amostras para introduzi-las no forno.

do tempo de rampa de 20s, até chegar aos patamares de 200°C, 300°C e 400°C com intervalos de tempo de 5min, sempre em atmosfera de Ar. É mostrada na Figura 3.4 uma foto do tubo onde são colocadas as amostras, por onde pas-

sava um fluxo constante de Ar. Na Figura 3.5, é mostrado o porta amostras de silício utilizado para a colocação das amostras no forno.

### 3.4 Medidas RBS

As medidas RBS (Rutherford Backscattering) são baseadas na incidência de íons, geralmente prótons ou  $^4\text{He}$ , sobre as amostras e na posterior detecção destes mesmos íons quando retroespalhados. Durante a detecção, são medidas as energias destes, com o que se pode realizar as inferências sobre profundidade e estequiometria das amostras. A espectrometria de retroespalhamento é baseada em quatro fenômenos físicos específicos [19]:

1. A energia transferida pelo projétil ao átomo alvo se dá por uma colisão de dois corpos. Isto leva ao conceito de fator cinemático, que dá a percepção de massa dos elementos na amostra.
2. Supõe-se que ocorrem, preferencialmente, espalhamentos do tipo de dois corpos. Com isto, podemos definir a seção de choque de espalhamento diferencial, que dá a capacidade de quantificar a composição atômica, pois informa a probabilidade de retroespalhamento.
3. Ocorre uma perda de energia média no meio denso, o que permite medir a profundidade através de uma seção de choque de freamento.
4. Flutuações estatísticas na perda de energia em um meio denso por parte do feixe incidente e retroespalhado. Isto leva ao conceito de “straggling”, ou alargamento do feixe em relação ao incidente em energia, que dá uma idéia da limitação na detecção de profundidade dos íons na amostra.

O fator cinemático é dado por

$$K = \frac{E_1}{E_0}, \quad (3.1)$$

onde  $E_1$  é a energia da partícula retroespalhada e  $E_0$  a energia da partícula incidente.

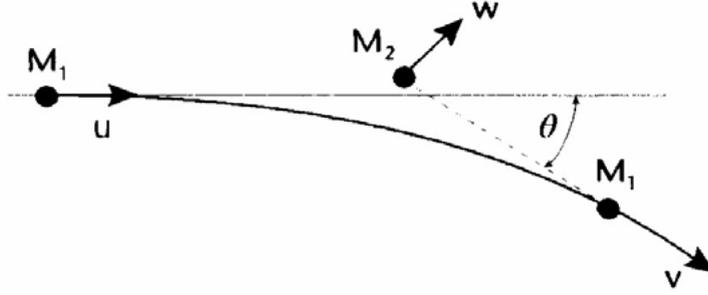


Figura 3.6: Retroespalhamento Rutherford.

Na Figura 3.6, é mostrado esquematicamente o Retroespalhamento Rutherford.  $M_1$  e  $u$  são a massa do íon incidente e a velocidade inicial, respectivamente.  $M_2$  é a massa do íon da amostra, inicialmente em repouso, e com uma velocidade  $w$  após o retroespalhamento.  $\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $v$  a velocidade final do íon incidente.  $K$  também é dado por [20]

$$K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2. \quad (3.2)$$

Portanto, para cada combinação de ângulo de espalhamento, massa do íon incidente e massa do alvo, tem-se um fator cinemático diferente. Portanto, sabendo-se a energia e a massa do feixe incidente, a energia medida do feixe retroespalhado e o ângulo de espalhamento, pode-se usar a Eq. 3.2 para calcular a massa do íon da amostra. Desta forma, átomos de diferentes massas aparecerão em posições diferentes no espectro, mesmo que estejam na mesma profundidade.

Além disso, é preciso saber com qual eficiência ocorrem as colisões. Para isso, existe o conceito de seção de choque diferencial  $d\sigma/d\Omega$  para as colisões nucleares. Ela pode ser deduzida a partir do potencial de repulsão entre o núcleo do íon incidente e os núcleos dos átomos da amostra. A seção de choque é, portanto, dada por [20]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2)\text{sen}\theta)^2]^{1/2} + \cos\theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2)\text{sen}\theta)^2]^{1/2}},$$

onde  $Z_1$  é a massa atômica do feixe incidente,  $Z_2$  é a massa atômica do átomo alvo,  $q$  é a carga eletrônica e  $E$  é a energia do feixe incidente. Desta equação, podemos tirar as seguintes conclusões:

- A seção de choque é proporcional a  $Z_1^2$ . Isto mostra que é quatro vezes mais provável que um feixe de He seja retroespalhado do que um feixe de prótons. Portanto, ao se utilizar He ao invés de prótons a sensibilidade é maior. Por outro lado, não se pode utilizar feixes de íons mais pesados porque isto levaria a um espalhamento dos íons das amostras.
- A seção de choque é proporcional a  $Z_2^2$ . Com isto, conclui-se que a técnica é mais sensível a matrizes com átomos mais pesados.
- A seção de choque é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe. Feixes de menor energia possuem uma probabilidade maior de interação coulombiana.
- A seção de choque é simétrica em relação ao eixo do feixe, ou seja, possui simetria cilíndrica, dependendo, apenas, do ângulo de espalhamento  $\theta$ .

Ao penetrar a amostra, o íon incidente sofre um freamento eletrônico devido às interações deste com as núvens eletrônicas dos átomos da amostra, até sofrer uma colisão e, novamente, sofrer um freamento até, finalmente, deixá-la e ser detectada. Pode ser deduzido que  $\Delta E = (dE/dx)\Delta x$ , onde  $\Delta E$  é a perda de energia devido ao freamento eletrônico,  $dE/dx$  é o poder de freamento, associado à amostra e que pode ser obtido pelo programa *SRIM*, descrito na seção 3.2. Pode-se mostrar que [20]  $\Delta E \sim N\Delta x$ , onde  $N$  é a densidade do material e  $\Delta x$  é a espessura da amostra. É mostrado [20] que a constante de proporcionalidade é  $S/N$ , ou seja,

$$\Delta E = S\Delta x,$$

onde

$$S = \frac{K}{\cos\theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out}.$$

onde  $(dE/dx)_{in}$  é a perda de energia por unidade de comprimento durante a entrada do íon na amostra, e  $(dE/dx)_{out}$  é a perda de energia por unidade de comprimento durante a saída do íon da amostra.  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos em relação à normal a amostra do íon incidente e do retroespalhado, respectivamente.

Foi utilizado o programa *SIMNRA*, que utiliza, em sua programação, as informações acima descritas para realizar o ajuste dos espectros RBS e nos fornecer a espessura e a concentração estequiométrica de cada elemento [21]. Introduz-se a calibração medida previamente e realiza-se, por tentativa e erro, o ajuste neste programa.

### 3.5 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica está relacionada ao estudo de fenômenos de transporte. Na ausência de campos elétricos, o gás de elétrons em um semicondutor encontra-se em equilíbrio, devido às interações com os defeitos da rede, a saber, imperfeições na rede, vibrações da rede (fônons) e impurezas atômicas [6].

Aplicando um campo elétrico  $\vec{E}$  sobre o material, produz-se uma densidade de corrente elétrica  $\vec{J}$ , relacionados por

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.3)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica. O inverso da condutividade é a resistividade elétrica,  $\rho$ .

Sob a influência de um campo elétrico, os portadores de carga, que supomos aqui, por simplicidade, serem de um único tipo, tenderão a se mover, em média, em uma direção específica com uma velocidade de deriva  $\vec{v}_d$ . A densidade de corrente e a velocidade de deriva estão relacionados por

$$\vec{J} = Ne\vec{v}_d, \quad (3.4)$$

onde  $N$  é a densidade numérica de portadores e  $e$  é a carga eletrônica.

Combinando as eqs. 3.3 e 3.4, temos que

$$\vec{v}_d = (\sigma/Ne)\vec{E}. \quad (3.5)$$

A constante de proporcionalidade entre  $\vec{v}_d$  e  $\vec{E}$  é chamada de Mobilidade  $\mu$ , que está relacionada com o livre caminho médio dos portadores no semicondutor. Portanto,

$$\mu = \sigma/Ne. \quad (3.6)$$

Pode-se mostrar [6] que a mobilidade está relacionada com o tempo de relaxação  $\tau$ , que é o tempo entre duas colisões sucessivas entre os elétrons de condução e os íons do material semicondutor, e a massa efetiva dos portadores  $m^*$  por

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (3.7)$$

### 3.5.1 O Método de Medida de quatro pontas de Van der Pauw

Trata-se de uma medida de quatro pontas que não leva em conta o formato da amostra [22, 23, 24]. Para a realização das medidas de Resistência de Folha e Efeito Hall, são fixados quatro contatos elétricos, chamados Contatos de Van der Pauw, no bordo da amostra. De acordo com Van der Pauw, se um filme fino satisfaz as seguintes condições:

- a** contatos localizados no bordo da amostra,
- b** os contatos são suficientemente pequenos,
- c** a amostra é homogênea ao longo da espessura e
- d** as amostras são simplesmente conexas, ou seja, não existem buracos no interior do bordo,

podemos medir a resistência de folha e o efeito Hall, podendo aquele possuir uma forma arbitrária. Além disso, os valores da resistência de folha são

obtidos pela solução da seguinte equação:

$$\exp(-\pi R_{AB,CD}/R_s) + \exp(-\pi R_{BC,DA}/R_s) = 1, \quad (3.8)$$

onde  $R_s = \rho/d$  é a resistência de folha, em  $\Omega/\square$ , sendo  $d$  a espessura do filme. A resistência elétrica  $R_{AB,CD}$  é definida como a diferença de potencial  $V_D - V_C$  entre os contatos  $D$  e  $C$  por unidade de corrente que atravessa os contatos  $A$  e  $B$ . Analogamente, se define a resistência  $R_{BC,DA}$ . Na Figura 3.7, temos um exemplo de amostra que satisfaz as condições mencionadas acima.

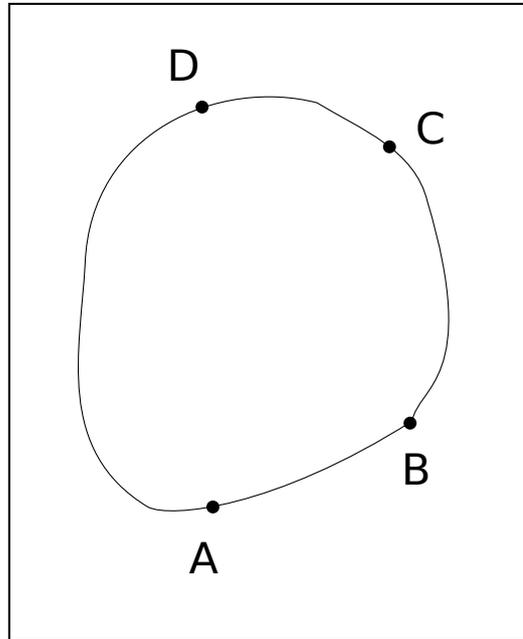


Figura 3.7: Amostra com forma arbitrária e contatos  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  de Van der Pauw.

Para provar a eq. 3.8, tomemos uma amostra com o formato de um semiplano infinito, conforme a Figura 3.8. Provaremos que a eq. 3.8 se aplica a esta amostra. Em seguida, é mostrado que, se a eq. 3.8 é válida para este caso, também é verdadeira para amostras de, praticamente, qualquer formato.

Conforme a Figura 3.8, uma corrente  $I$  entra pelo contato  $P$ , e sai pelo contato  $Q$ . Associados aos contatos  $R$  e  $S$ , temos os potenciais elétricos

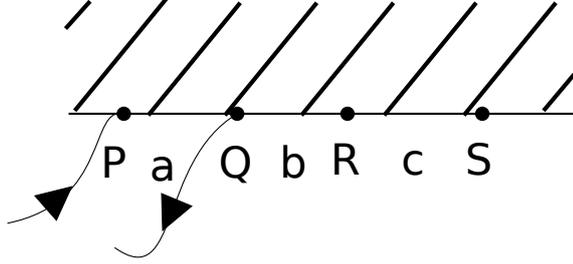


Figura 3.8: Amostra Semi-infinita com os Contatos de Van der Pauw.

$V_R$  e  $V_S$ , respectivamente. De acordo com esta Figura, a distância entre os contatos  $P$  e  $Q$  é  $a$ , entre  $Q$  e  $R$  é  $b$ , e entre  $R$  e  $S$  é  $c$ . Da eq. 3.3, dado que  $\sigma = 1/\rho$ ,

$$\vec{E} = \rho \vec{J} = -\vec{\nabla}V.$$

A direção e sentido do campo elétrico devido às fontes de correntes em  $P$  e  $Q$  possuem uma simetria cilíndrica, na direção da espessura da amostra, de acordo com a hipótese **c** e supondo que não há correntes de espalhamento ao longo da espessura, ou seja, trata-se de um filme fino, onde este efeito pode ser desprezado. Desta forma, em relação ao contato  $P$ ,

$$E\hat{e}_r = \rho J\hat{e}_r = -\frac{\partial V(r)}{\partial r}\hat{e}_r \iff$$

$$\rho J(r) = -\frac{\partial V(r)}{\partial r}.$$

Mas,

$$I = \int_A \vec{J} \cdot d\vec{A} \iff I = \int_0^\pi J\hat{e}_r \cdot r d\theta d\hat{e}_r \iff I = d \int_0^\pi J(r)r d\theta \iff I = \pi J(r)rd \iff$$

$$J(r) = \frac{I}{\pi rd},$$

onde  $d$  é a espessura da amostra. Logo,

$$\frac{\rho I}{\pi rd} = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \iff \frac{\rho I}{\pi rd} dr = -dV \iff dV = -\frac{\rho I}{\pi rd} dr \implies V = -\frac{\rho I}{\pi d} \int_0^r \frac{1}{r'} dr'.$$

Daí, segue que, em relação ao contato  $P$ ,

$$V^{(P)} = -\frac{\rho I}{\pi d}(\ln(r) - \lim_{r' \rightarrow 0} \ln(r')).$$

Analogamente, pode-se mostrar que

$$V^{(Q)} = \frac{\rho I}{\pi d}(\ln(r) - \lim_{r' \rightarrow 0} \ln(r')).$$

Pelo princípio da superposição, temos que o potencial em qualquer ponto da amostra é dado por

$$V = V^{(P)} + V^{(Q)},$$

onde, na soma acima, os limites dos logaritmos se cancelam. Desta forma, conforme a Figura 3.8, o potencial no ponto  $R$  é dado por

$$\begin{aligned} V_R &= -\frac{\rho I}{\pi d} \ln(a+b) + \frac{\rho I}{\pi d} \ln(b) \iff \\ V_R &= \frac{\rho I}{\pi d} \ln\left(\frac{b}{a+b}\right). \end{aligned}$$

Da mesma forma,

$$\begin{aligned} V_S &= -\frac{\rho I}{\pi d} \ln(a+b+c) + \frac{\rho I}{\pi d} \ln(b+c) \iff \\ V_S &= \frac{\rho I}{\pi d} \ln\left(\frac{b+c}{a+b+c}\right). \end{aligned}$$

Logo,

$$V_S - V_R = \frac{\rho I}{\pi d} \ln\left(\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}\right).$$

Portanto,

$$R_{PQ,RS} = \frac{\rho}{\pi d} \ln\left(\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}\right). \quad (3.9)$$

Analogamente, pode-se mostrar que

$$R_{QR,SP} = \frac{\rho}{\pi d} \ln\left(\frac{(a+b)(b+c)}{ca}\right). \quad (3.10)$$

Além disso,  $(a+b)(b+c) = ab + ac + b^2 + bc = b(a+b+c) + ac$ . Desta última expressão e das eqs. 3.9 e 3.10, a eq. 3.8 segue imediatamente.

De forma análoga, pode-se mostrar que  $R_{PQ,RS} = R_{RS,PQ}$ ,  $R_{QR,SP} = R_{SP,QR}$ ,  $R_{PR,QS} = R_{QS,PR}$  e  $R_{PQ,RS} + R_{QR,SP} + R_{PR,QS} = 0$ .

Agora, partimos para o segundo passo, que consiste em mostrar que a eq. 3.8 é válida para amostras de qualquer formato. Para isto, fazemos uso da técnica de transformações conformes para campos bidimensionais. Suponhamos que a amostra semi-infinita esteja localizada sobre o semi-plano superior de um plano complexo  $Z$ ,  $z = x + iy$ . Introduzimos a função  $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ , onde  $u(x, y)$  é o potencial elétrico na amostra, e  $u, v \in \mathbb{R}$  satisfazem às condições de Cauchy-Riemann:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y},$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x},$$

sendo  $f(z)$ , portanto, analítica em  $Z$ .

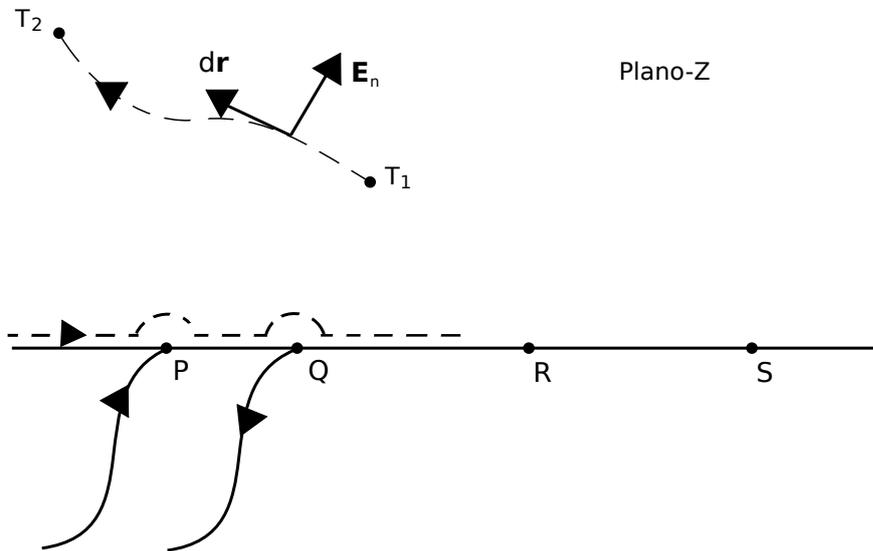


Figura 3.9: Amostra sobre a parte superior do plano complexo  $Z$ .

Conforme a Figura 3.9, a corrente que atravessa um caminho sobre a amostra de um ponto  $T_1$  a um ponto  $T_2$ , é dada por

$$I_{T_1, T_2} = \frac{d}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} E_n dr$$

Para calcular  $E_n$ , procedemos da seguinte forma.  $\vec{E}_n = \vec{E} \cdot \vec{n}$ , onde  $\vec{n}$  é a componente normal de  $\vec{dr}$  à curva. No entanto,  $\vec{n} = d\vec{r} \times \hat{k} = dx\hat{i} \times \hat{k} + dy\hat{j} \times \hat{k} \iff \vec{n} = -dx\hat{j} + dy\hat{i}$ . Portanto, com  $\vec{E} = \frac{\partial u}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial u}{\partial y}\hat{j}$ ,

$$I_{T_1, T_2} = \frac{d}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} \left( -\frac{\partial u}{\partial y} dx + \frac{\partial u}{\partial x} dy \right) = \frac{d}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right) = \frac{d}{\rho} (v_{T_2} - v_{T_1})$$

Na Figura 3.9, percorrendo o eixo real de  $-\infty$  a  $+\infty$ , vemos que o valor de  $v$  não varia até passar pelo ponto  $P$ , onde uma corrente atravessa o semi-círculo indicado e  $v$  aumenta de  $\rho I/d$ . Da mesma forma, ao passar por  $Q$ , ocorre um decréscimo em  $v$  de  $-\rho I/d$ .

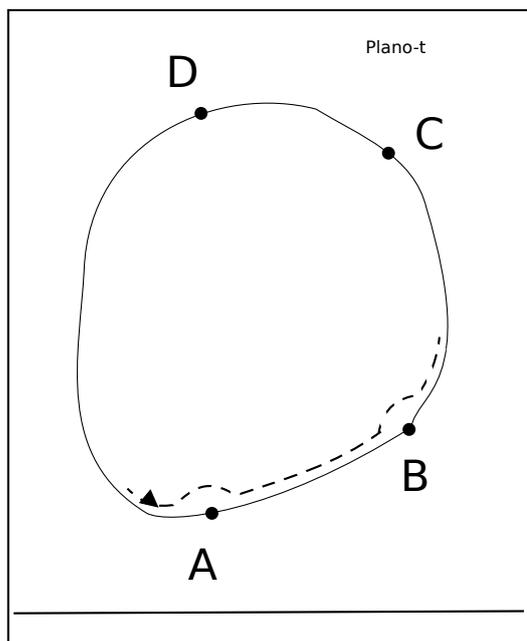


Figura 3.10: Amostra com forma arbitrária no plano complexo  $t$ .

Consideremos agora uma amostra de filme fino com forma arbitrária localizada no plano complexo  $t$ , como mostrado na Figura 3.10. Neste plano,  $t = r + is$ . Conforme um Teorema de Análise Complexa bem conhecido, é

sempre possível tomar uma função analítica  $t(z)$  que mapeia os pontos da amostra semi-infinita nos pontos da amostra do plano  $t$ . Existem algumas restrições quanto ao formato da amostra no plano  $t$  mas que, no entanto, não são de interesse físico. Em particular, tomemos  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  como as imagens, respectivamente, dos pontos  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  e  $S$  no plano  $Z$ . Além disso, tomemos  $k(t) = l + im$  como idêntica a  $f(z) = f(z(t)) = k(t)$ , dado que a transformação conforme é bijetiva. Portanto, a função  $m$  permanece constante ao se percorrer o caminho do bordo da amostra no sentido anti-horário, aumentando de um valor  $\rho I/d$  ao passar pelo ponto  $A$ , e decrescendo do mesmo valor ao passar pelo ponto  $B$ .

Da teoria de Transformações Conformes, se a função  $m$  no plano  $t$  é interpretada da mesma forma que a função  $v$  no plano  $t$ , então a função  $l$  representa a energia potencial na amostra no plano  $t$ . Consequentemente, se tivermos amostras de mesma espessura e resistividade, e a corrente que entra em  $A$  e sai por  $B$  é a mesma que a dos pontos  $P$  e  $Q$ , então  $V_D - V_C = V_S - V_R$ . Portanto,  $(d/\rho)R_{AB,CD}$  é invariante frente a transformações conformes. Analogamente para  $(d/\rho)R_{BC,DA}$ . Portanto, a Equação 3.8 é de validade geral.

### Aplicação do Método

Para se aplicar o método, deve-se, portanto, fixar quatro contatos nos bordos da amostra, e realizar as medidas das resistências elétricas  $R_{AB,CD}$  e  $R_{BC,DA}$ . Para melhor solucionar a Equação 3.8 para  $R_s$ , pode-se mostrar que

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right), \quad (3.11)$$

onde  $f$  é uma função da razão  $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ , apenas, e satisfaz a relação

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2/f)}{2} \right\}. \quad (3.12)$$

Na Figura 3.11, é apresentado o Gráfico da função  $f$  em função da razão  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ .

As medidas Hall são realizadas da mesma forma em relação a amostras em

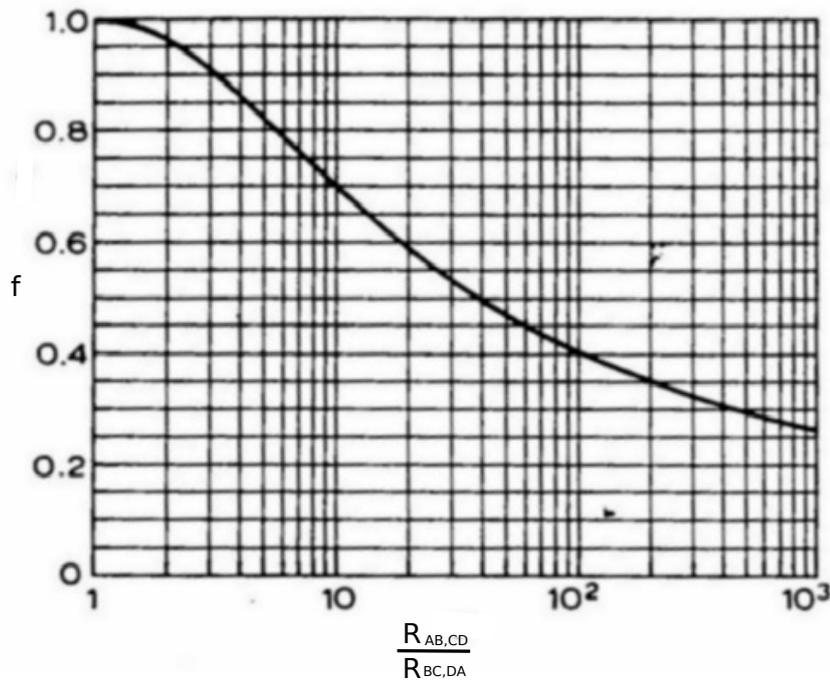


Figura 3.11: Gráfico da Função  $f$  em função da razão entre as resistências  $R_{AB,CD}$  e  $R_{BC,DA}$ . Adaptado de [20].

formato de barra. É aplicado um campo magnético perpendicular à amostra, e uma corrente é aplicada entre os contatos opostos, por exemplo, entre A e C, e a variação da tensão devido à presença do campo magnético entre os contatos B e D.

O coeficiente Hall por quadrado é dado por

$$R_{Hs} = \Delta V / BI. \quad (3.13)$$

onde  $R_{Hs}$  é definido por  $R_H/t$ . Através do sinal de  $R_{Hs}$ , pode-se saber se o material é do tipo p ou do tipo n. Isto porque o sinal de  $\Delta V$  possui sinal contrário na comparação dos dois casos, pois tanto as lacunas como os elétrons são defletidos para o mesmo lado da amostra, gerando tensões com sinal contrário.

A Mobilidade Hall é dada pela equação

$$\mu_H = \frac{|R_{Hs}|}{R_s}. \quad (3.14)$$

A densidade de portadores tipo p é dada por

$$p_s = \frac{r}{qR_{Hs}}, \quad (3.15)$$

e a do tipo n por

$$n_s = -\frac{r}{qR_{Hs}}. \quad (3.16)$$

Nestas duas últimas equações,  $r$  é o fator de espalhamento Hall, sendo definido por  $r = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ , sendo  $\tau$  o tempo médio entre colisões dos portadores.  $r$  depende dos mecanismos de espalhamento no semiconductor e possui valores, geralmente, entre 1 e 2. Normalmente, é considerado  $r = 1$ , como no caso deste trabalho. Os valores medidos  $p_s$  e  $n_s$  são densidades integradas ao longo da espessura. Na Figura 3.12, são mostradas as superfícies equipotenciais durante as medidas Van der Pauw e Hall.

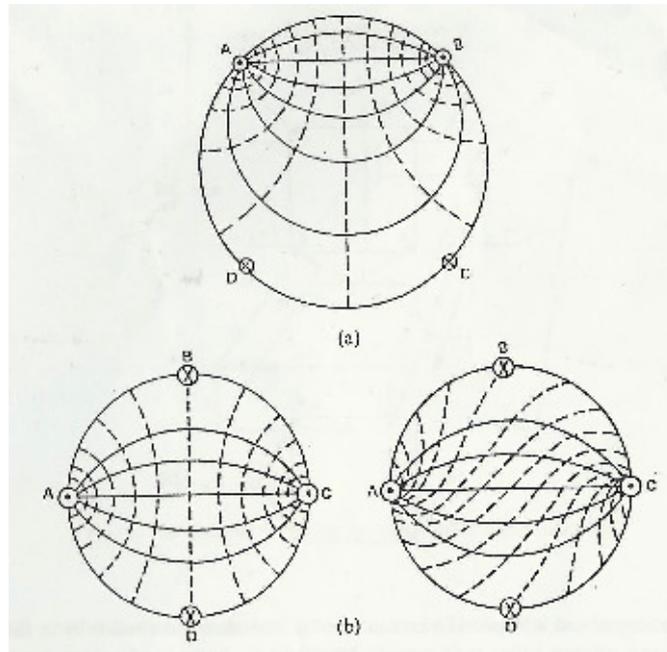


Figura 3.12: Em (a), as linhas equipotenciais durante a medida de resistência. Em (b), as linhas equipotenciais com a presença do campo perpendicular a amostra. De [24].

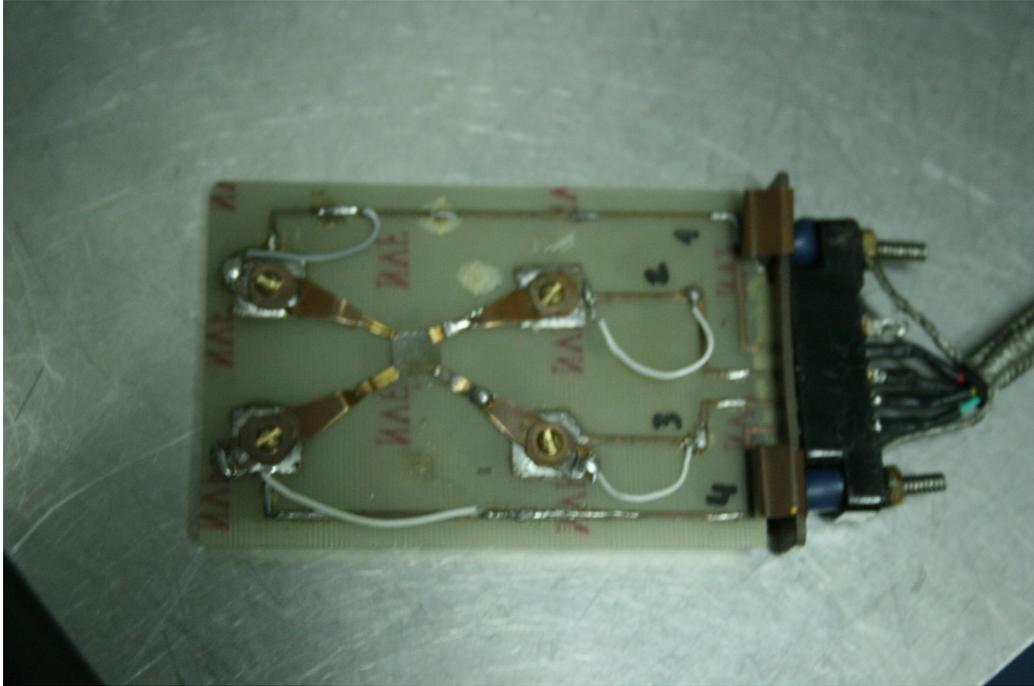


Figura 3.13: Foto do porta amostra utilizado no equipamento de Medida Hall.

No equipamento utilizado, o campo magnético possui uma intensidade de 3280G. As correntes aplicadas às amostras, tanto na medida de resistividade quanto na medida Hall, podem ser selecionadas, respeitando os limites de dissipação por efeito Joule que as amostras podem suportar. Em geral, amostras com resistências de folha até  $\sim 400\text{k}\Omega/\square$  podem ser submetidas a estas medidas. O sistema de medidas faz uso de um suporte com quatro presilhas, onde é colocada a amostra, sendo que em cada presilha é fixado um dos contatos de Van der Pauw. Para reduzir erros experimentais devido ao tamanho dos contatos ou a não homogeneidade das amostras, são realizadas quatro medidas Van der Pauw alternando as posições dos contatos elétricos e, ao final, é tomado a média dos valores. Nas medidas Hall, faz-se duas medidas com o campo magnético em uma direção, uma com a corrente em um sentido, e a outra com o sentido inverso. Da mesma forma são realizadas mais duas medidas, mas com o campo magnético em sentido inverso. Os valores finais são as médias destas medidas. Todo o sistema é controlado por



Figura 3.14: Ímãs geradores do campo magnético. O porta amostras é colocado no receptáculo localizado entre os ímãs.

computador, sendo o chaveamento do circuito acionado por relés magnéticos. As medidas de tensão são coletadas pelo computador pelas medidas com o voltímetro Keitley 182, e a fonte de corrente utilizada é um Keitley 220.

Na Figura 3.13, é mostrado o porta amostra com uma das amostras quadradas de Van der Pauw. Na Figura 3.14, são mostrados os ímãs geradores do campo magnético e o receptáculo onde o porta amostras é colocado.

### 3.6 Medidas de Transmitância Especular e Refletância Total

As medidas de transmitância especular e refletância total foram realizadas com um Espectrofotômetro Cary 5000, do Laboratório de Laser e Óptica - IF - UFRGS. A transmitância é definida como  $T = I/I_0$ , onde  $I_0$  é a intensidade

da luz incidente sobre a amostra e  $I$  é a intensidade da luz após atravessar a amostra em função do comprimento de onda. A luz incidente é perpendicular à amostra e a luz transmitida é detectada por um detector a um ângulo de  $180^\circ$  em relação à normal, no caso da transmitância especular. A refletância é definida de maneira análoga, como  $R = I/I_0$ , em função do comprimento de onda. No caso da refletância total, a luz refletida em todas as direções pela amostra é coletada por uma esfera integradora. Foram realizadas medidas de transmitância especular pelo fato de as amostras possuírem superfícies bastante lisas, o que causa uma menor dispersão da luz.

A luz no Cary é gerada por lâmpadas que criam um espectro contínuo e a seleção de frequências é realizada por uma grade de difração. A lâmpada utilizada para gerar o espectro visível é de tungstênio, enquanto que a utilizada para o espectro ultravioleta é de deutério. Para realizar as medidas, toma-se uma medida da luz, sem a amostra, e uma medida sem a incidência de luz. Com estas duas, formam-se as medidas de linhas de base, que correspondem às intensidades para 100% e 0%, respectivamente.

Para filmes finos de uma camada, com o seu substrato, foi mostrado por Heavens [25] que a refletância e a transmitância são dados, em termos das constantes ópticas, por

$$R = \frac{(g_1^2 + h_1^2) \exp(2\alpha_1) + (g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + A \cos(2\gamma_1) + B \sin(2\gamma_1)}{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)}, \quad (3.17)$$

$$T = \frac{n_1 \{(1 + g_1)^2 + h_1^2\} \{(1 + g_2)^2 + h_2^2\}}{n_0 \{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)\}}, \quad (3.18)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= 2(g_1 g_2 + h_1 h_2), & B &= 2(g_1 h_2 - g_2 h_1), \\ C &= 2(g_1 g_2 - h_1 h_2), & D &= 2(g_1 h_2 + g_2 h_1), \\ g_1 &= \frac{n_0^2 - n^2 - k^2}{(n_0 + n)^2 + k_1^2}, & h_1 &= \frac{2n_0 k}{(n_0 + n)^2 + k^2} \end{aligned}$$

$$g_2 = \frac{n^2 - n_1^2 + k^2 - k_1^2}{(n + n_1)^2 + (k + k_1)^2}, \quad h_2 = \frac{2(nk_1 - n_1k)}{(n + n_1)^2 + (k + k_1)^2},$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi kd}{\lambda}, \quad \gamma_1 = \frac{2\pi nd}{\lambda},$$

onde  $n_1$  e  $k_1$  são o índice de refração e o coeficiente de extinção do substrato, respectivamente,  $n$  e  $k$  são o índice de refração e o coeficiente de extinção do filme, respectivamente,  $n_0$  é o índice de refração do ar, tomado como igual a 1,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente e  $d$  é a espessura da amostra. Em princípio, conhecendo-se  $n_1$ ,  $k_1$ ,  $d$  e  $\lambda$ , pode-se encontrar  $n$  e  $k$  por métodos numéricos.

### 3.7 Cálculo da Largura da Banda Proibida.

Uma forma de obter a largura da banda proibida é medir o espectro do coeficiente de absorção, definido pela taxa relativa de decaimento da intensidade luminosa ao longo do caminho de propagação [26]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx} \quad (3.19)$$

A absorção fundamental se refere a transições banda-a-banda, ou seja, da excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. A absorção fundamental pode ser utilizada para determinar a largura em energia entre bandas. A absorção fundamental se caracteriza por um rápido crescimento no espectro de absorção. As transições estão associadas a determinadas regras de seleção, o que torna a medida da largura de banda um processo não trivial.

Pelo fato de o momentum do fóton  $h/\lambda$  incidente ser muito menor do que o momentum da rede  $h/a$ , sendo  $a$  a constante da rede, o momentum do fóton é conservado durante a interação fóton-elétron. O coeficiente de absorção é diretamente proporcional a probabilidade  $P_{if}$  de que o elétron passe do estado  $i$  para o estado  $f$ , a densidade de elétrons  $n_i$  no estado  $i$  e a densidade de estados disponíveis  $n_f$ . Desta forma, para uma dada energia de fóton incidente  $h\nu$  [26],

$$\alpha(h\nu) = A \sum_{i,f} P_{if} n_i n_f. \quad (3.20)$$

Neste trabalho foram consideradas transições de absorção entre dois vales diretos onde todas as transições que conservam momentum são permitidas. Isto porque a estrutura de bandas suposta para o ITO são de duas parábolas com vértices alinhados diretamente. Desta forma, a probabilidade de transição  $P_{if}$  é independente da energia do fóton incidente  $h\nu$ , e pode-se mostrar que [26]

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3.21)$$

onde  $A^*$  é uma constante e  $E_g$  é a largura da banda proibida. Desta equação, podemos ver que, tomando o quadrado do coeficiente de absorção e extrapolando até o valor de  $\alpha^2 = 0$ , temos o valor de  $E_g$ .

Pode ser mostrado que a transmitância, próximo da região de absorção fundamental, é dada por [27, 28]

$$T = A \exp\left(-\frac{4\pi kd}{\lambda}\right), \quad (3.22)$$

onde  $k$  é o coeficiente de extinção e  $d$  a espessura do filme. O coeficiente de absorção então é dado por

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.23)$$

e

$$A = \frac{16n_0n_1(n^2 + k^2)}{\{(n_0 + n)^2 + k^2\}\{(n_1 + n)^2 + k^2\}}, \quad (3.24)$$

onde  $n_0$ ,  $n$  e  $n_1$  são os índices de refração do ar, do filme e do substrato, respectivamente. Para  $k^2 \ll n^2$ , a variação em  $T$  ocorre principalmente com o termo exponencial, e  $A \sim 1$ . Desta forma,

$$T \propto \exp(-\alpha d). \quad (3.25)$$

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Simulações *SRIM*

Neste trabalho, nos concentramos nas distribuições de vacâncias, pois estas estão associadas aos defeitos criados nas amostras de ITO.

Realizou-se simulações *SRIM* para um único perfil de vacâncias de oxigênio e para um perfil de vacâncias de oxigênio de plateau para as amostras de ITO, sabendo que a densidade do ITO é de  $7,14\text{g/cm}^3$ . Para esta simulação, foi considerado que a energia de deslocamento  $\sim 15\text{eV}$ , a largura do filme é de  $1500\text{\AA}$  e o substrato utilizado foi quartzo -  $\text{SiO}_2$  com espessura de  $1000\text{\AA}$ . Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2. Na Figura 4.1, estão as simulações para implantações de  $\text{O}^+$  e de  $\text{Ar}^+$ . Em todas as simulações, os íons de  $\text{Ar}^+$  e  $\text{O}^+$  terminam suas trajetórias na região do filme fino de ITO.

Para construir o perfil de plateau, foram realizadas várias simulações com energias e doses diferentes, com o intuito de descobrir qual a combinação adequada destes valores a serem utilizadas. Os resultados estão mostrados na Figura 4.2. O perfil em azul representa a distribuição somatória das três implantações.

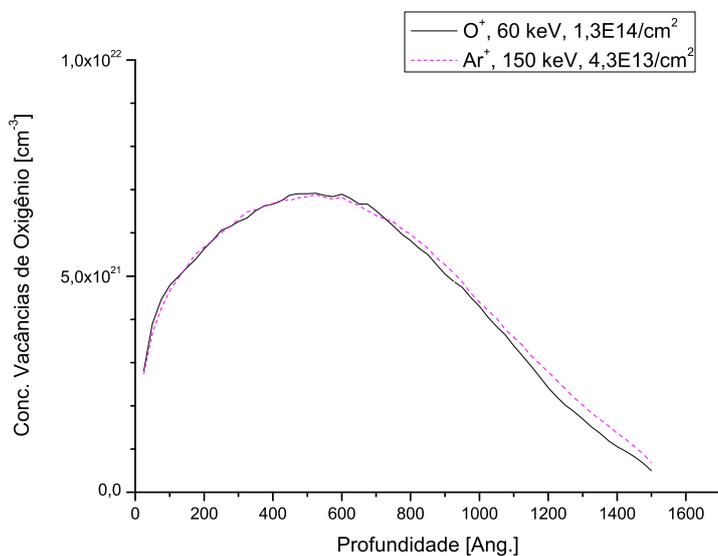


Figura 4.1: Concentração de vacâncias de oxigênio calculadas com o *SRIM* para os íon  $\text{Ar}^+$  e  $\text{O}^+$ .

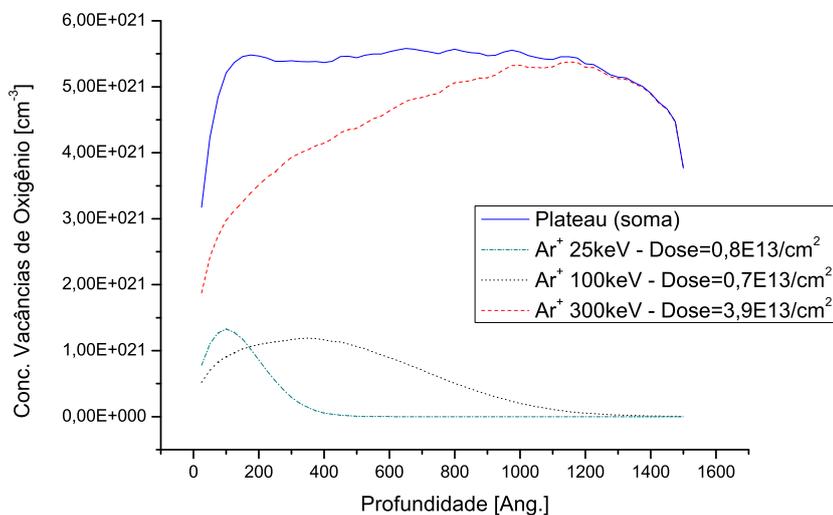


Figura 4.2: Concentração de vacâncias de oxigênio calculadas com o *SRIM* para os íon  $\text{Ar}^+$  com distribuição de plateau. Três implantações com doses e energias diferentes.

## 4.2 Descrição das Amostras Utilizadas

Após colocados os contatos de índio, foram realizados os bombardeamentos com  $\text{Ar}^+$  conforme as energias simuladas pelo *SRIM*, ajustadas para que a maior parte da concentração de defeitos estivesse presente na região mais central da amostra.

Para as implantações de perfil único, a energia do feixe incidente foi de 150keV, com as seguintes doses:  $5 \times 10^{11}$ ,  $1 \times 10^{12}$ ,  $2 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$ ,  $2 \times 10^{13}$ ,  $5 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{14}$ ,  $2 \times 10^{14}$ ,  $5 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{15}$ ,  $2 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$  e  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ .

Para as implantações de plateau foram necessárias, conforme os resultados das simulações, a realização de três implantações de  $\text{Ar}^+$ , com as energias e doses mostradas na Tabela 4.1. Conforme obtido pelas medidas de RBS, para as doses mais altas ocorre sputtering. Desta forma, primeiro realizamos as implantações com as energias menores para depois realizar as implantações com as energias maiores.

Tabela 4.1: Energias e doses usadas para a formação do Plateau.

Energia [keV]	Doses [ $\text{cm}^{-2}$ ]
25	$0,8 \times 10^{13}$
100	$0,7 \times 10^{13}$
300	$3,9 \times 10^{13}$

## 4.3 Medidas de RBS

Foram utilizadas cinco amostras  $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ , sendo que em quatro delas foram realizados bombardeamentos com íons  $\text{Ar}^+$  sobre o ITO, com energia de 150keV. A dose foi de  $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ . Após as implantações, foram realizados recozimentos RTA a 200°C, 300°C e 400°C em três das amostras.

Após as implantações e os recozimentos, foram realizadas as medidas RBS utilizando o Tandentron do Laboratório de Implantação Iônica do IF - UFRGS. A energia do feixe foi de 1,5 MeV e o ângulo de detecção dos íons retroespalhados em relação a normal da amostra foi de 15°. Os resultados dos

espectros medidos estão nas Figuras 4.3 e 4.4. Pela Figura 4.4, verifica-se, comparando a largura a meia altura da parte de altas energias do espectro da amostra sem implantação com as das amostras com implantação, a ocorrência de sputtering de 18% ao se realizar as implantações. Também se observa, da Figura 4.3, que o Ar permanece nas amostras, mesmo após os recozimentos, conforme as contagens para a energia de 900 keV. A região de energias de 1160 keV a 1300 keV correspondem aos espectros do índio e do estanho. Com esta medida do sputtering, pode-se inferir o seu efeito para outras doses de implantação, supondo ser este de caráter linear.

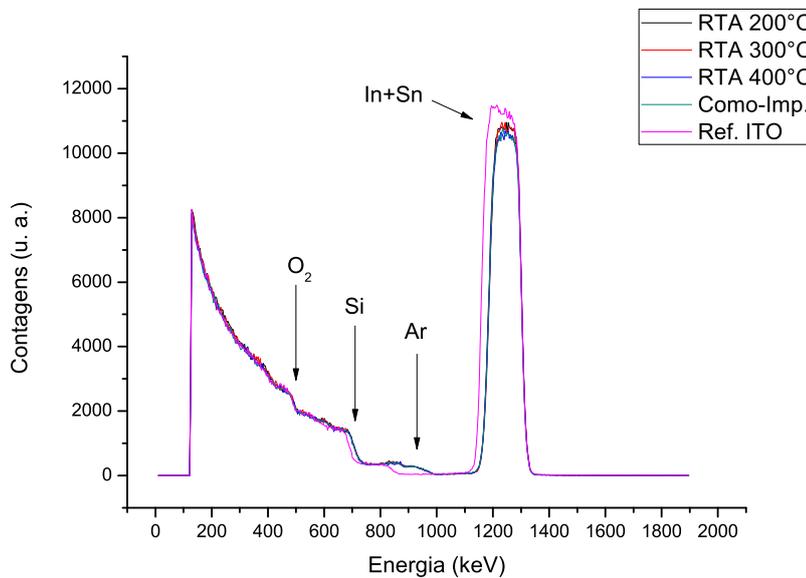


Figura 4.3: Espectros RBS obtidos para as amostras.

Com os dados para a amostra de ITO sem implantação, foi possível ajustar os dados com o programa *SIMNRA*, conforme explicado no capítulo 3, obtendo-se as concentrações molares de índio, estanho e oxigênio e, com a densidade conhecida do ITO de  $7,14 \text{ g/cm}^3$ , a espessura da amostra. Para as concentrações molares foram obtidos 0,36 In, 0,59 O e 0,05 Sn. A espessura estimada dos espectros de RBS foi de 144 nm.

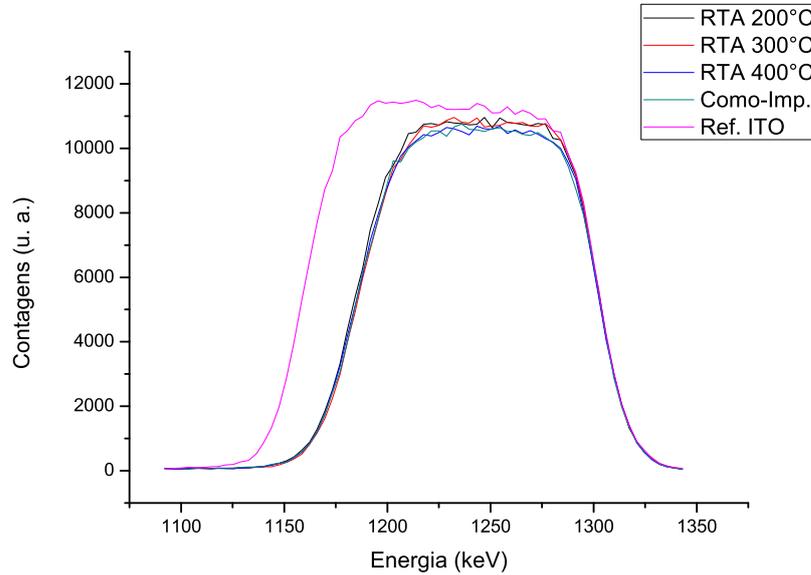


Figura 4.4: Região do espectro que evidencia ocorrência de sputtering.

## 4.4 Resultados da Caracterização Elétrica

Após as implantações iônicas no ITO, foram realizadas medidas de resistência de folha, pelo método de Van der Pauw, e as medidas de concentração de portadores e mobilidade pelo Efeito Hall. Foram executadas medidas em amostras como-implantadas, e após RTA de 200°C, 300°C e 400°C. Foram feitas medidas em amostras com implantação de perfil único de Ar a energia de 150 keV e com perfil de Plateau. Os resultados para as amostras com perfil de defeitos único estão mostrados nas Figs. 4.5, 4.6 e 4.7.

A resistência de folha, a mobilidade Hall e a concentração de portadores integrada pela espessura foram medidos para o ITO sem implantação, e os resultados são, respectivamente, 12,7  $\Omega/\square$ , ou, sabendo que a espessura era de 143nm,  $\rho = 1,82 \times 10^{-4} \Omega cm$ , 30,6  $cm^2/Vs$ , e  $1,6 \times 10^{16}/cm^2$ .

Para as amostras com implantação sem recozimento, a resistência de folha aumenta com a dose a uma certa taxa para doses entre  $5 \times 10^{11}$  e  $1 \times 10^{14}/cm^2$ , sendo que, para doses maiores, com valores entre  $2 \times 10^{14}$  e  $5 \times 10^{15}/cm^2$ , a resistência aumenta a uma taxa menor até permanecer estável. A partir de

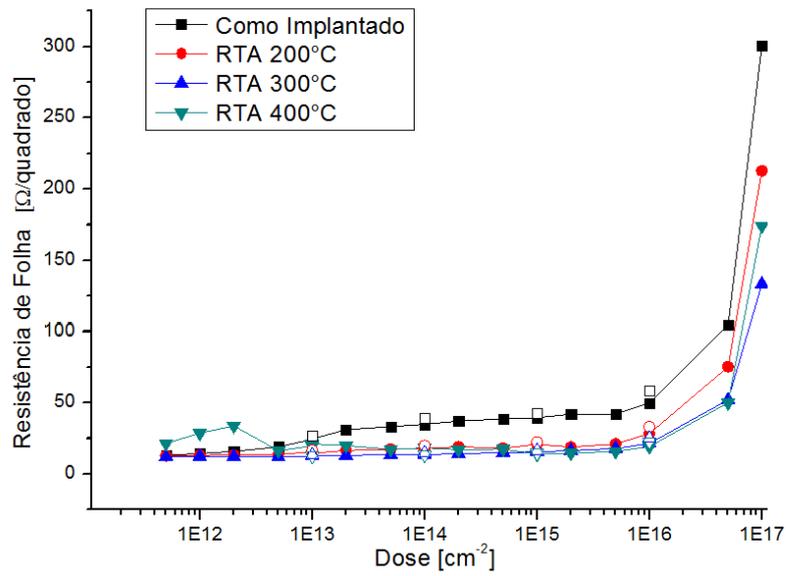


Figura 4.5: Resistência de folha em função da dose de implantação de Ar.

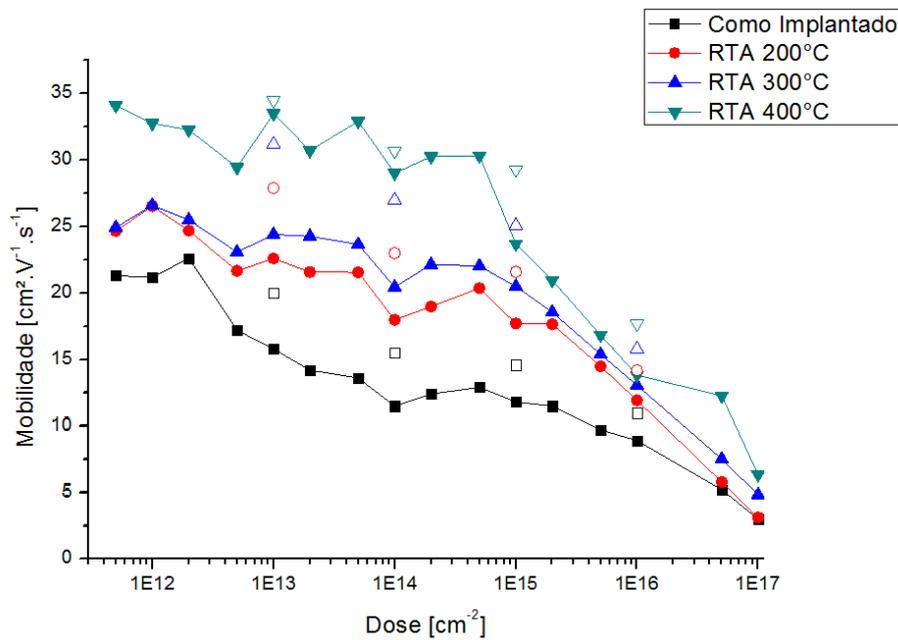


Figura 4.6: Mobilidade em função da dose de implantação de Ar.

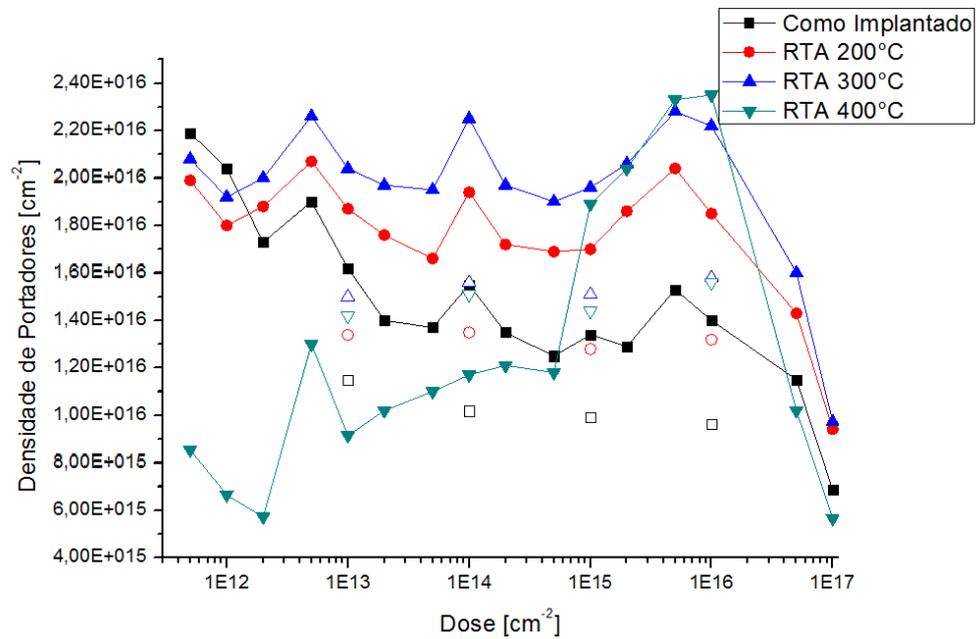


Figura 4.7: Concentração de portadores integrada pela profundidade em função da dose de implantação de Ar.

$1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ , a resistência aumenta abruptamente. Vale ressaltar a ocorrência de sputtering para doses a partir de  $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ , o que leva a resistência de folha a ter um leve aumento também devido a este efeito. Os valores para a resistividade, tanto para as amostras após os recozimentos como para as como-implantadas, variaram, já levando em conta os efeitos do sputtering, de  $\rho = 1,72 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  para a dose de  $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  após recozimento a  $300^\circ \text{C}$ , até  $2,71 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  para a dose de  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  quando como-implantada.

A mobilidade, por sua vez, para as amostras com implantação sem recozimento, nas mesmas regiões de fluência, apresenta, inicialmente, uma redução na mobilidade a uma certa taxa, tornando-se estável e, então, passando a diminuir com a mesma taxa que inicialmente.

A concentração de portadores, também nas mesmas regiões de fluência, começa diminuindo, em seguida estabiliza para depois diminuir consideravelmente para fluências mais altas.

Para a primeira faixa de valores de doses, o aumento da resistência de folha é devido à desativação de átomos de Sn do ITO, pela criação de defeitos

pontuais. Após terem sido cessadas as desativações, a resistência de folha diminui a uma taxa menor até permanecer estável, devido à saturação dos defeitos pontuais. Para as doses mais elevadas, no entanto, foi tomado como hipótese a formação de complexos maiores e correlacionados de defeitos, como deslocamentos de rede ou a formação de bolhas de Ar, esta última reforçada pelo não desprendimento de Ar das amostras, conforme comprovado pelas medidas RBS.

As diminuições em mobilidade deveram-se à formação de centros espalhadores pela criação de defeitos pontuais para a primeira faixa de doses. Para a segunda, devido à estabilização da formação de defeitos pontuais, a mobilidade permanece aproximadamente constante. Quando começam a ocorrer a formação de regiões de defeitos correlacionados [8], a mobilidade cai rapidamente, devido ao aumento brusco dos centros de espalhamento.

Para o primeiro conjunto de doses, ou seja, até  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ , nas amostras como-implantadas, a formação de armadilhas devido aos defeitos pontuais causa a diminuição inicial da densidade de portadores, além do efeito da desativação dos átomos de Sn. Na segunda faixa de valores, a densidade permanece constante, pois a formação de defeitos pontuais estabiliza. Na terceira região, os defeitos correlacionados passam a aprisionar mais elétrons em níveis profundos, diminuindo a densidade drasticamente.

Como consequência dos recozimentos a 200°C e 300°C, ocorre, para primeira e a segunda faixa de doses, a reativação dos átomos de Sn, aumentando a densidade de portadores e, com a redução dos defeitos pontuais, o aumento da mobilidade devido a redução dos centros espalhadores. Estes dois efeitos reduziram a resistência de folha, mas esta não retorna ao seu valor inicial. Na terceira faixa de doses, os aumentos da mobilidade e da concentração de portadores foram bem menores, quase não se alterando, o que mostra a ocorrência de defeitos correlacionados, que não puderam ser extintos com os recozimentos.

Após a realização do recozimento a 400°C, a mobilidade para a primeira e segunda faixas de doses aumentou consideravelmente, inclusive com valores maiores do que para o ITO sem implantação. A densidade de portadores, para a mesma faixa de doses, diminuiu drasticamente. Isto pode ser explicado

pela ocorrência de uma maior cristalização na rede do óxido de índio, que aumenta a mobilidade e diminui a densidade de portadores devido à diminuição das vacâncias de oxigênio. Houve um certo aumento na resistência de folha nesta faixa de doses. Para as doses maiores, no entanto, permaneceram praticamente sem alterações os valores da mobilidade, da densidade de portadores e da resistência de folha, pois os defeitos correlacionados não foram modificados pelo recozimento.

Para verificar a reprodutibilidade dos dados para as amostras que foram submetidas a RTA a 400°C, foram repetidas as implantações de Ar<sup>+</sup> a uma energia de 150 keV para algumas doses, a saber,  $1 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{15}$  e  $1 \times 10^{16}$ . Além disso, os dados para estas amostras são mais precisos, em função de estas possuírem uma maior área e os tamanhos dos contatos serem menores. Para as implantações anteriores, o lado do quadrado possuía 5 mm, ao passo que, para estas, o tamanho dos retângulos variavam entre 5mm e 7mm, sendo a maioria das amostras quadradas com dimensões 7mmx7mm. Os dados para estas implantações encontram-se na forma de pontos dispersos nas Figs. 4.5, 4.6, 4.7. Observa-se certas discrepâncias em relação aos dados obtidos anteriormente.

As explicações dadas para as doses mais elevadas, precisam de medidas complementares para a comprovação das hipóteses levantadas de formação de defeitos correlacionados.

Os dados obtidos para estas amostras correspondem a valores médios de resistência de folha, mobilidade e concentração de portadores ao longo da espessura da amostra, uma vez que o perfil de defeitos não é uniforme. Para obter dados mais precisos, foram realizadas implantações com perfil de plateau, com doses 1x, 5x, 10x, 50x e 100x, relativos à Tabela 4.1. Os resultados estão mostrados nas Figs. 4.8, 4.9 e 4.10.

Dentre todas as medidas elétricas realizadas, os valores de resistividade elétrica encontrados, já levando em consideração o efeito do sputtering, estão entre  $\rho = 1,90 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  para a amostra de menor dose relativa de plateau com recozimento a 400°C e  $\rho = 7,03 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  para a dose relativa 100x quando como-implantada. Observa-se um grande aumento da resistência de folha na primeira dose de implantação. A partir daí, observa-se um aumento

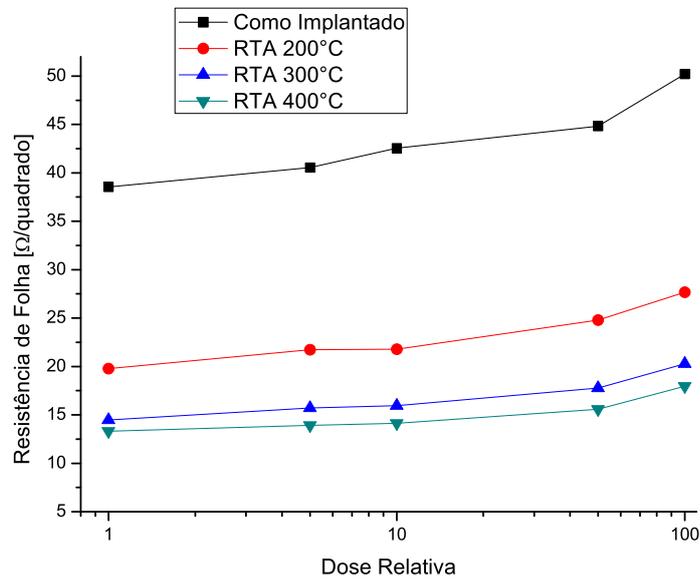


Figura 4.8: Resistência de folha em função da dose de implantação de plateau de Ar.

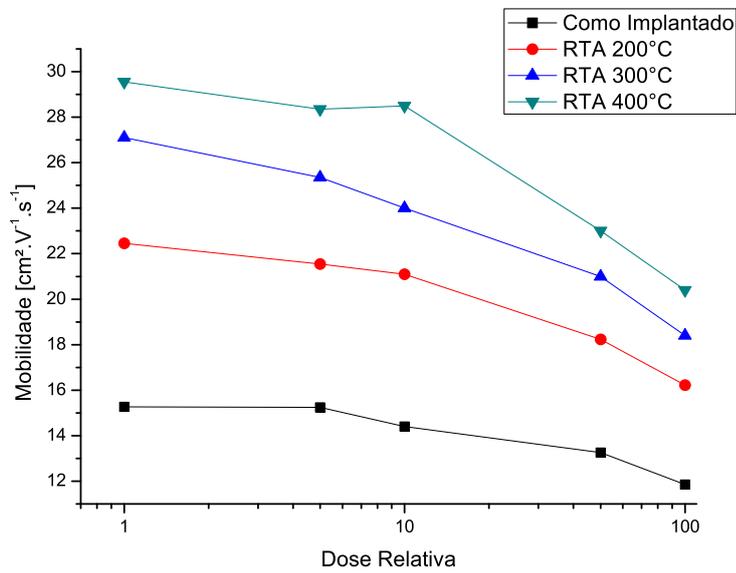


Figura 4.9: Mobilidade em função da dose de implantação de plateau de Ar.

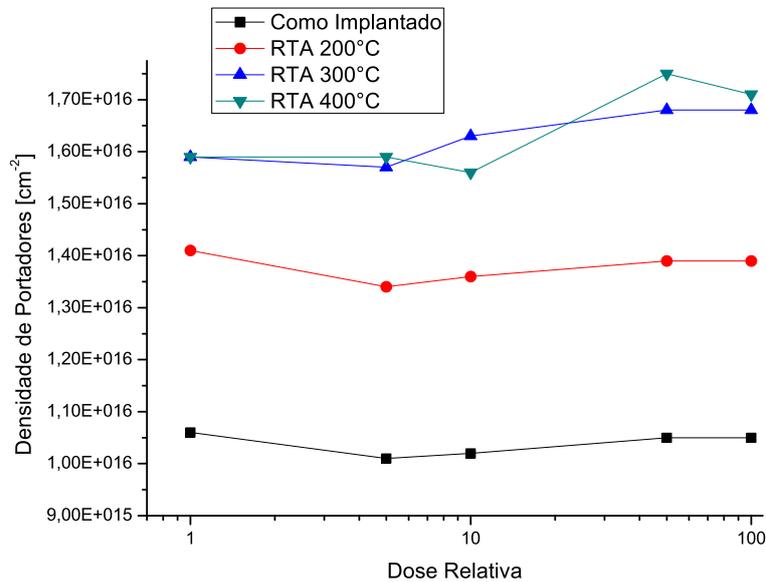


Figura 4.10: Concentração de portadores integrada na profundidade em função da dose de implantação de plateau de Ar.

a uma taxa mais lenta desde a primeira dose até a penúltima. Para a última dose, o aumento da resistência de folha passa a ser mais significativo. Pelos dados da concentração de portadores, podemos ver uma diminuição da concentração de elétrons na banda de condução, mas esta permanece constante com o aumento da dose. Os dados da mobilidade mostram que ela cai inicialmente de 15 unidades, permanece aproximadamente constante para a dose seguinte, e volta a cair de forma mais lenta. Estes dados podem ser explicados da seguinte forma: neste regime de doses, os defeitos pontuais, que são as únicas estruturas que podem aprisionar os elétrons, estão saturados para esta região de doses, o que explica a constância na densidade de portadores. A mobilidade, para as duas doses mais baixas, é dominada por este tipo de defeitos. Para as três doses mais elevadas, no entanto, este regime de saturação continua, mas começam a ocorrer a formação de estruturas de defeitos correlacionadas, que aumentam os centros espalhadores, diminuindo a mobilidade Hall e aumentando a resistividade elétrica. No entanto, faz-se necessária a realização de medidas complementares para confirmar esta

última hipótese.

Com os recozimentos de 200°C e 300°C, a resistência de folha diminui e a densidade de portadores e a mobilidade aumentam, devido à diminuição dos defeitos pontuais que deixam de aprisionar elétrons e diminuem os centros espalhadores. Ao se realizar recozimentos a 400°C, observa-se que a densidade de portadores não varia, mas a mobilidade aumenta sensivelmente e a resistência de folha diminui também sensivelmente. Isto mostra que, provavelmente, a concentração de centros espalhadores diminui, mas a mesma quantidade de elétrons permanece aprisionada.

Das discussões acima, podemos perceber não ser possível realizar isolamento elétrica [29, 30] no ITO, devido à sua alta concentração de elétrons de condução.

## 4.5 Resultados da Caracterização Óptica

Foram realizadas medidas de transmitância especular e refletância total nas amostras com implantação de perfil único de energia de 150 keV. Optou-se pela transmitância especular, com o feixe incidente perpendicular à amostra, pois a superfície do ITO é suficientemente polida, o que causa uma dispersão desprezível da luz. Em algumas amostras, a região do espectro compreendia comprimentos de onda de 700nm a 350nm. Para outras, de 750nm a 300nm e, finalmente, de 800nm a 300nm. Os resultados estão mostrados na Fig. 4.11.

Por estes dados, vemos que a transmitância na região do espectro visível diminui em função da dose de implantação. A diminuição começa a ocorrer já na dose mais baixa, sendo que os menores valores encontram-se nas duas doses mais altas. Nestas últimas, a transmitância torna-se maior na dose  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  para comprimentos de onda abaixo de 470nm. Esta variação pode ser explicada pela ocorrência de recozimento dinâmico durante a implantação, tendo em vista que o ITO se recristaliza a temperaturas a partir de 150°C, o que pode ocasionar a redução dos defeitos que causam o confinamento dos elétrons em estados quânticos intermediários entre as bandas de valência e de condução. As diminuições nas transmitâncias dos espectros medidos devem-

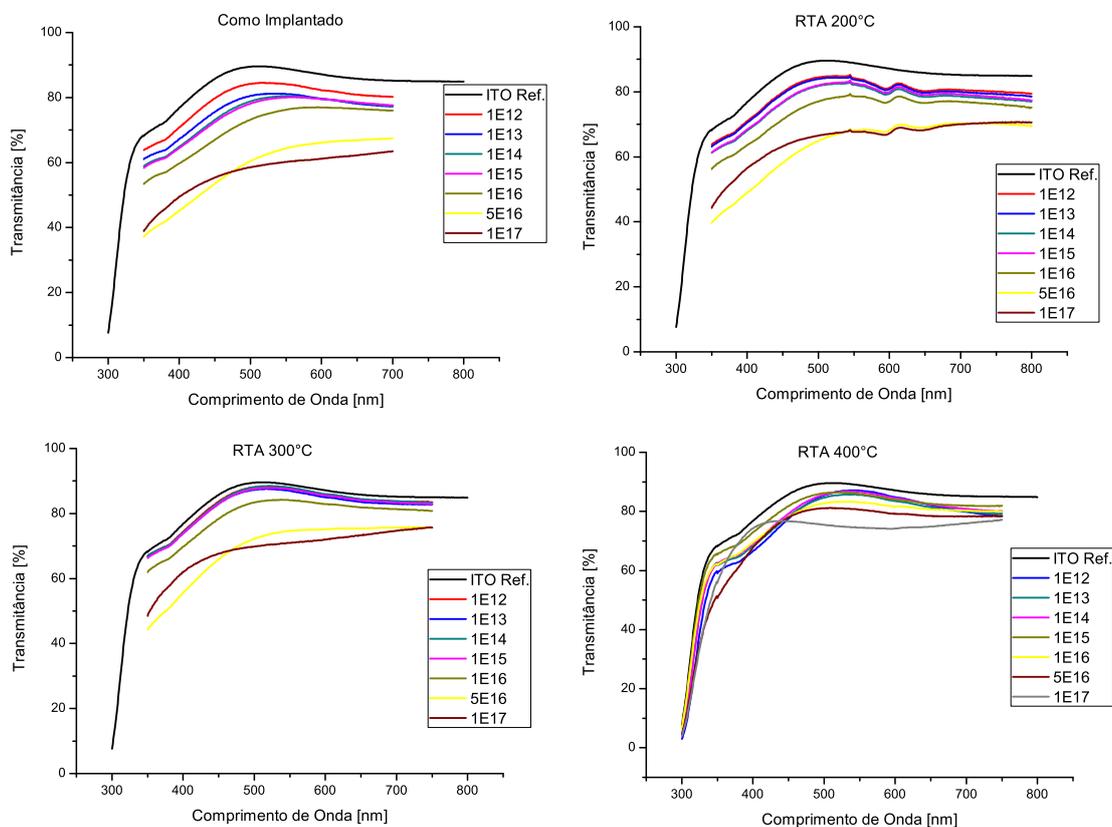


Figura 4.11: Transmitâncias das amostras submetidas a implantação. Dados como-implantado, após RTA 200°C, RTA 300°C e RTA 400°C.

se à criação destes estados quânticos, pela formação de defeitos pontuais com estruturas que acredita-se [7] possuírem a estequiometria  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$  ou a presença de fases  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Estes estados quânticos tendem a realizar a absorção de fótons para esta região de energias intermediárias, levando-os a estados excitados na banda de condução.

Vemos que a transmitância aumenta um pouco nas amostras submetidas a RTA de 200°C em relação às amostras como-implantado. Em todas as doses e comprimentos de onda, o aumento aconteceu quase à mesma taxa. Estes resultados são explicados pelo fato de parte dos defeitos pontuais que geravam estados ligados na região da banda proibida terem sido eliminados

pelo recozimento. Para as duas doses mais elevadas, para comprimentos de onda maiores do que 545nm, a transmitância passou a possuir o mesmo valor. Isto indica que pode ter permanecido a mesma concentração de defeitos com a mesma estrutura após o recozimento para as amostras com estas doses.

Podemos perceber que, após o RTA de 300°C para a região de doses de  $1 \times 10^{12}$  a  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , os valores de Transmitância se aproximam dos encontrados para o ITO sem implantação, mas ficando um pouco abaixo daquelas. Para as doses de  $5 \times 10^{15}$  a  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ , a transmitância aumenta em relação às não recozidas e às recozidas a 200°C, mas seus valores permanecem abaixo dos medidos para as doses menores. Isto mostra que a quantidade de defeitos para as doses menores foram quase extintas, enquanto que estes permanecem para doses maiores. Isto pode estar relacionado pelo fato de os defeitos para as doses maiores não serem pontuais, mas de outra natureza, como estruturas maiores e correlacionadas.

Os resultados para as amostras após o RTA 400°C mostram que os valores das transmitâncias em todas as doses, com exceção das duas últimas, colapsam nos mesmos valores, com uma transmitância levemente abaixo das que foram medidas para o ITO sem implantação. Isto mostra que os defeitos pontuais praticamente foram extintos da amostra, e, conseqüentemente, os seus estados ligados entre as bandas. Para a maior dose, cujo comportamento é diferente das demais, demonstra a possibilidade de uma estrutura de defeitos não pontuais, mas, provavelmente, de defeitos correlacionados, que não podem ser destruídos em recozimentos até esta temperatura.

Os resultados da transmitância para as amostras de plateau estão mostrados na Fig. 4.12.

Desta Figura, vemos que as menores transmitâncias, nas medidas em amostras como-implantado, ocorrem para as maiores doses. Houve uma redução na transmitância em todas as doses em relação à correspondente ao ITO sem implantação. Isto mostra a criação de defeitos pontuais que criam níveis de energia na região entre as bandas de condução e de valência.

Pelos dados após o recozimento a 200°C, vemos um pequeno aumento na transmitância após este. Isto mostra a extinção de parte dos defeitos na amostra, que criam os estados entre as bandas.

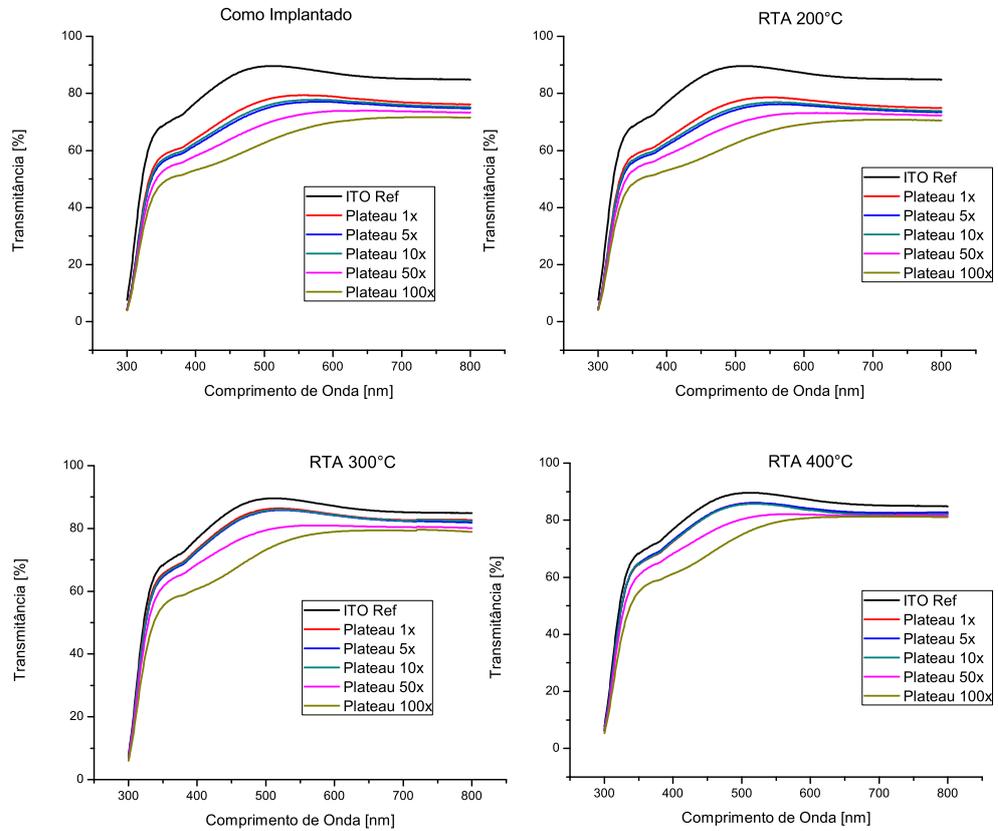


Figura 4.12: Medidas de Transmitância para a implantação de Plateau de  $\text{Ar}^+$ . Amostras como implantado, e sujeitas a RTA de 200°C, 300°C e 400°C.

Após o RTA a 300°C, a transmitância aumentou em todas as amostras, se comparada aos dados anteriores. Mais uma vez, isto é explicado pela diminuição da quantidade de defeitos pontuais. Após o último recozimento, a 400°C, a transmitância, em comparação com o recozimento anterior, se alterou levemente com um pequeno aumento da transmitância. Isto deve-se a diminuição de alguns defeitos pontuais. Por estes dados, podemos perceber que, apesar de a transmitância aumentar após os recozimentos, ela nunca se aproxima dos valores para o ITO sem implantação, ao contrário do ocorrido para as amostras de perfil único de defeitos a menor dose. Isto é devido ao fato de as amostras de plateau serem uniformes ao longo da espessura, o que amplifica os efeitos dos defeitos nas regiões de fronteira do filme, e de que

as doses de implantação utilizadas para o plateau já estarem alcançando a região de defeitos correlacionados.

Os dados de refletância para perfis únicos de implantação de  $\text{Ar}^+$  estão mostrados na Figura 4.13.

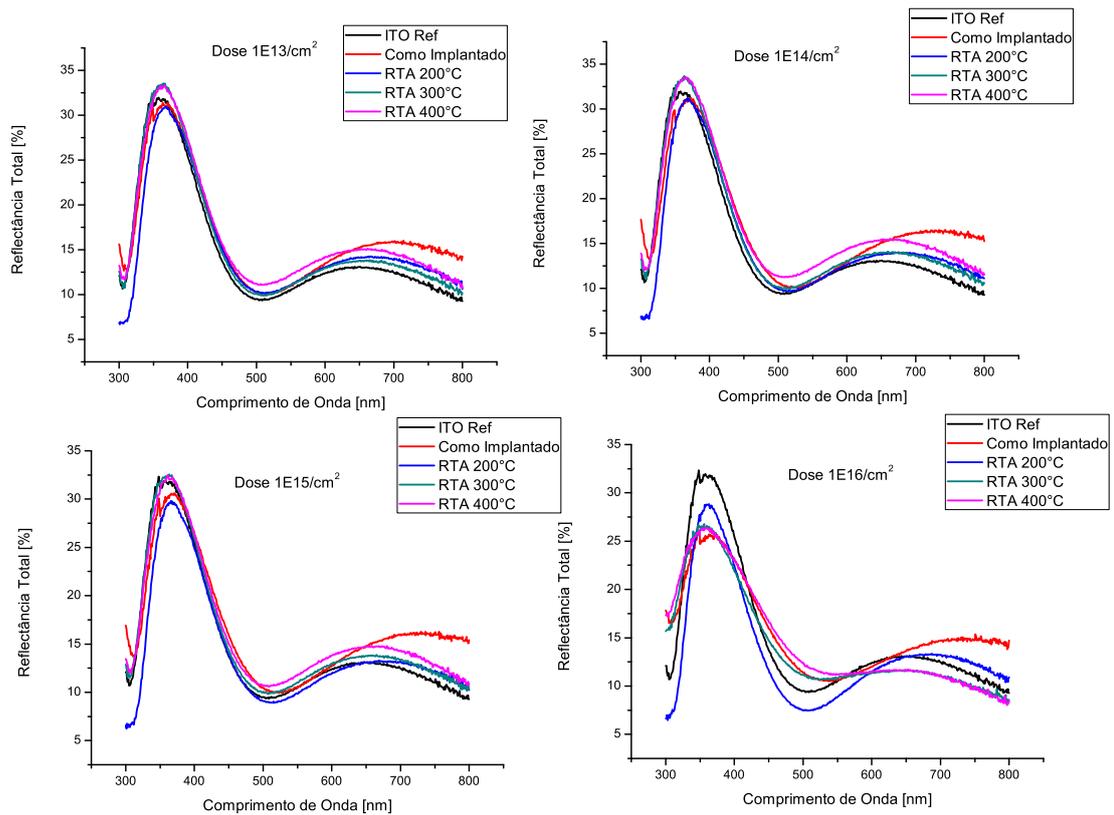


Figura 4.13: Medidas de Reflectância Total para implantações de perfil único de  $\text{Ar}^+$ .

Podemos perceber por estes dados que a refletância varia pouco com a dose de implantação. Para a maior dose, a variação é maior, e esta depende do comprimento de onda considerado no espectro. A maior variação para a maior dose se deve, provavelmente, à criação de estados quase contínuos devido às altas densidades de defeitos criados.

Os dados referentes às medidas de refletância para as amostras com perfil de plateau estão mostrados na Fig. 4.14.

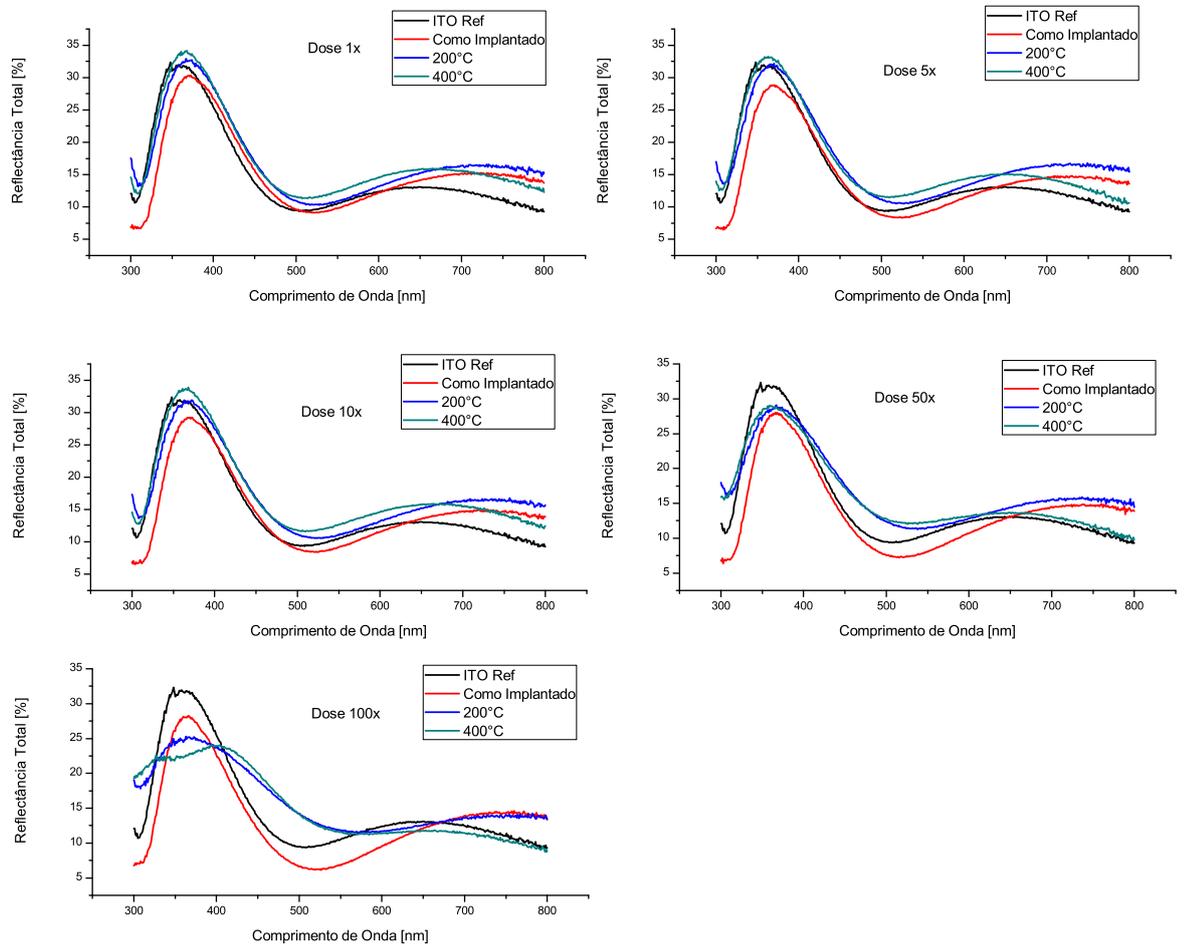


Figura 4.14: Medidas de Reflectância para implantações de Plateau de  $\text{Ar}^+$ . Amostras como implantado e submetidas a RTA 200°C e 400°C.

Podemos ver nestes dados, que as maiores variações na refletância ocorreram para as maiores doses. Isto pode ser explicado pela formação de pequenas regiões de bandas contínuas na região da banda proibida causada pela formação dos defeitos pontuais. Para o caso da dose de 100x, ao se realizar os recozimentos estes defeitos parecem aumentar, conforme o aumento na refletância observado para algumas regiões espectrais.

## 4.6 Largura da Banda Proibida

Fazendo uso da eq. 3.25 para as regiões próximas à absorção fundamental, obtemos o respectivo espectro do coeficiente absorção. Das medidas de transmitância devem ser subtraídas a absorção do substrato. Desta forma, sabendo-se que, em primeira aproximação, a transmitância total é o produto das transmitâncias,  $T = T_{Total}/T_{Substrato}$ . Desta forma, para a realização das medidas de transmitância do substrato, foi retirado o ITO de uma das amostras por um processo de *etching*, que consistiu em colocar o ITO em contato com uma solução 1:1 de ácido clorídrico e ácido acético. Após a retirada do ITO, realizou-se a medida de transmitância do substrato de vidro. Na Figura 4.15, é mostrada uma comparação entre a transmitância apenas do substrato com outra onde temos ITO e substrato. Observe que, para a região espectral de 450nm a 600nm, o ITO é completamente transmissor.

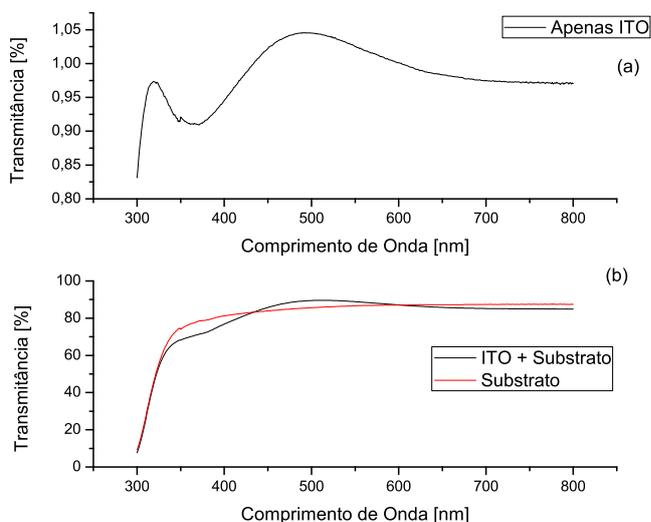


Figura 4.15: Em (a), a transmitância do ITO desconsiderando a do substrato. Em (b), as transmitâncias do ITO com o substrato e apenas do substrato.

Conhecendo-se a espessura do filme, determinada por Litografia, realizando *etching* em uma parte do filme e comparando as aluras das regiões com ITO e sem ITO, e pela medida RBS como sendo de 143nm, pode-se determinar o coeficiente de absorção. Conforme visto, as implantações de

maior dose criam o efeito de sputtering, que deve ser considerado para a medida de  $\alpha$ , supondo que o sputtering varia linearmente com a dose.

Na Fig. 4.16, são mostrados os dados de  $\alpha^2$  para o ITO sem implantação e para uma amostra recozida a 400°C com a dose de  $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  de implantação de  $\text{Ar}^+$  a energia de 150keV.

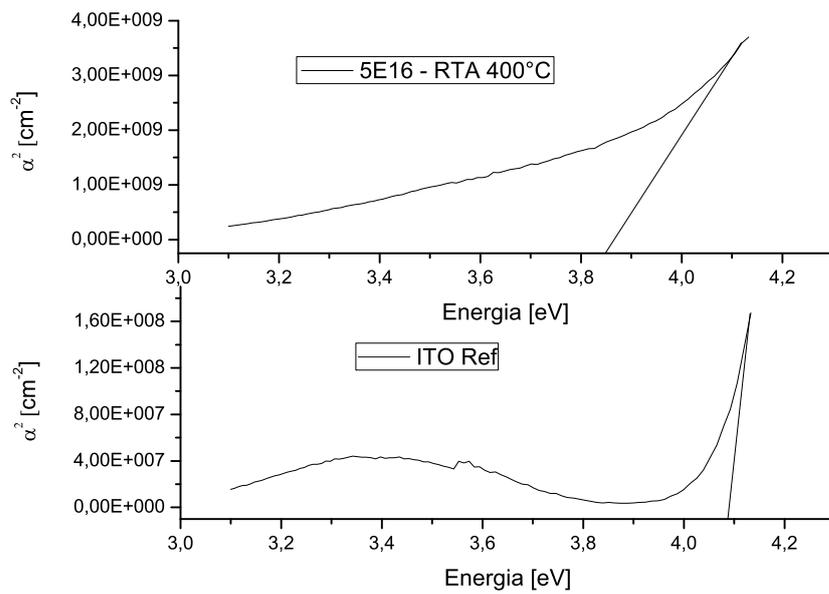


Figura 4.16: Coeficiente de absorção ao quadrado para o ITO sem implantação e para o ITO com implantação em função da energia do fóton incidente.

Para obter a Largura da Banda Proibida, basta linearizar a parte dos dados com a maior energia e determinar o ponto de intersecção com o eixo das abcissas. Por uma inspeção dos gráficos acima, podemos perceber que a largura entre bandas é reduzida após o bombardeamento iônico.

Na Figura 4.17, é mostrada a variação da Largura da Banda Proibida em função da dose de implantação para as amostras de perfil único de defeitos, a uma energia de 150keV, após passar pelo recozimento a 400°C.

Sabemos, das eqs. 2.3, 2.7 e 2.8 que a largura da banda proibida medida no ITO obedece ao Efeito de Burnstein-Moss. Portanto, espera-se que estes valores variem com a densidade de portadores elevado a dois terços. Isto

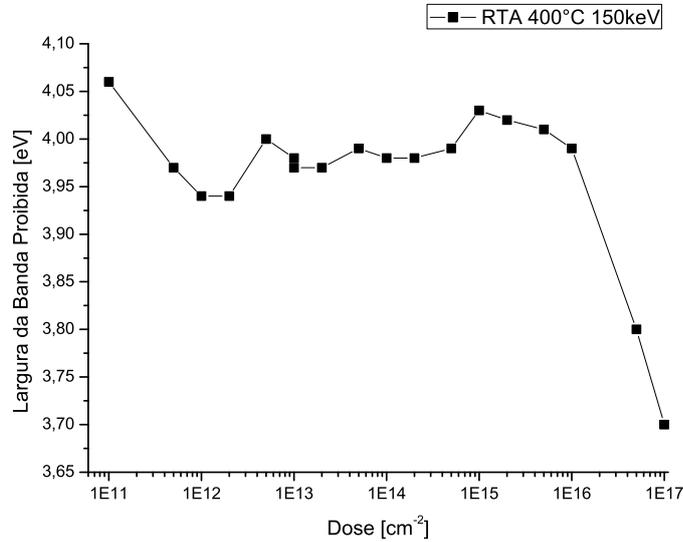


Figura 4.17: Largura da Banda Proibida em função da dose de implantação de perfil único para amostras submetidas a recozimento RTA de 400°C.

pode explicar a redução da largura da banda proibida para as duas maiores doses, pois, de acordo com a Fig. 4.7, estas maiores doses tendem a diminuir a densidade de portadores. No entanto, o que foi observado, em geral, foi a não dependência da largura da banda proibida com a densidade de portadores elevado a dois terços. Isto pode ser explicado pelo fato de, após bombardeado, o ITO se tornar um outro material, no qual, devido à complexidade dos defeitos, os mecanismos de espalhamento dos elétrons terem se tornado mais complexos. No entanto, para as amostras de plateau após o recozimento RTA a 200°C, foi observado que o Efeito de Burnstein-Moss é mais evidente, resultando, do ajuste linear, em uma massa efetiva específica  $m_{vc}^* = 1,5m_e$  e em  $E_{g0} = 3,77\text{eV}$ , conforme mostrado na Figura 4.18.

No entanto, é mostrado na Literatura para o ITO, valores de  $m_{vc}^*$  até  $1,2m_e$  [6]. Isto pode ser explicado pela formação de centros espalhadores Coulombianos que alteram as contribuições de  $\hbar\Sigma_c(K_F, \omega)$  e  $\hbar\Sigma_v(K_F, \omega)$ [12]. Portanto, para um ajuste linear mais preciso, é necessário levar em conta também estas contribuições.

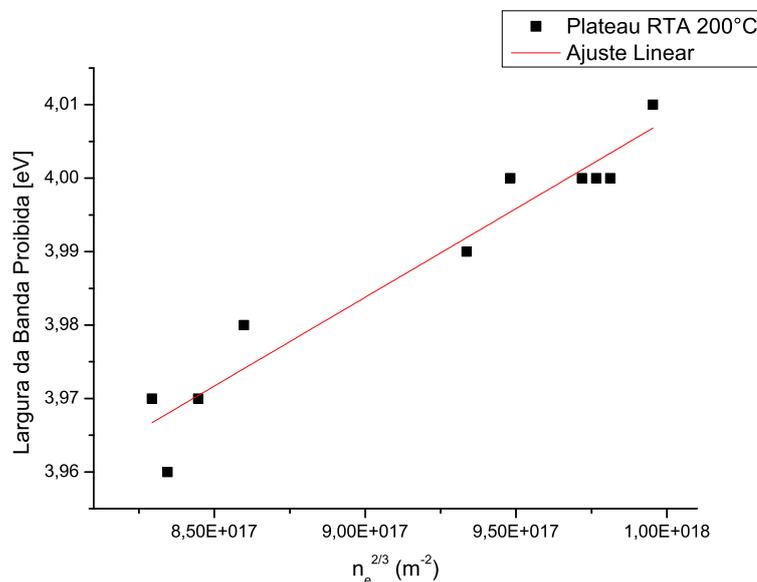


Figura 4.18: Ajuste linear para a verificação do Efeito de Burnstein-Moss.

## 4.7 Uma possível aplicação do ITO Bombardeado com Íons

O processo de Litografia é uma tecnologia da Microeletrônica com a qual se pode fabricar circuitos integrados. Para a realização da Litografia sobre o ITO, é necessário que haja contraste entre o que é observado como ITO e o que é observado como vidro no microscópio. Realizando implantação iônica, pode-se obter tal contraste. Para a Litografia, foram utilizadas duas amostras, uma sem implantação e uma com implantação a uma energia de 150keV com uma dose de  $5 \times 10^{15}/cm^2$ , com lados de 5cmx5cm.

O procedimento experimental consistiu em realizar uma limpeza na amostra sem implantação e na com implantação com o uso de uma solução de  $H_2O+NH_4OH+H_2O_2$  a uma proporção de 4:1:1 por 10min. Após isto, as amostras foram enxaguadas com água deionizada a 80°C. Após, foi depositada Fotoresina AZ1512 sobre as lâminas, espalhando bem com spinner a 4000RPM durante 50s. Depois, as amostras foram colocadas sobre o prato quente a uma temperatura entre 90°C e 100°C por um período de 5min.

Em seguida, as amostras foram colocadas na máquina de Litografia com uma máscara para a exposição a raios ultravioleta por um tempo de 50s. Isto sensibiliza as regiões de fotoresina que foram espostas à luz (regiões onde a máscara permitia a passagem de luz). Após, foi feita a revelação com AZ351 em solução com água deionizada com proporção 1:5 por um período de 50s, sendo enxaguadas com água deionizada. Após, as amostras foram colocadas no prato quente a uma temperatura entre 110 e 120°C.

Depois, é realizado o ataque químico ao ITO, consistindo em mergulhar as amostras em uma solução 1:1 de Ácido Acético e Ácido Clorídrico. Finalmente, é retirada a fotoresina com Acetona, Álcool Isopropílico e água deionizada.

O resultado é a formação de trilhas de ITO sobre o substrado de vidro. Na Fig. 4.19, temos a Litografia sobre o ITO sem implantação, ao passo que na Fig. 4.20, a mesma Litografia sobre o ITO com implantação.



Figura 4.19: Amostra de ITO sem implantação após a realização de Litografia.

Comparando estas duas Figuras, vemos que o contraste é bem maior na amostra com implantação, que permitiria o alinhamento da próxima

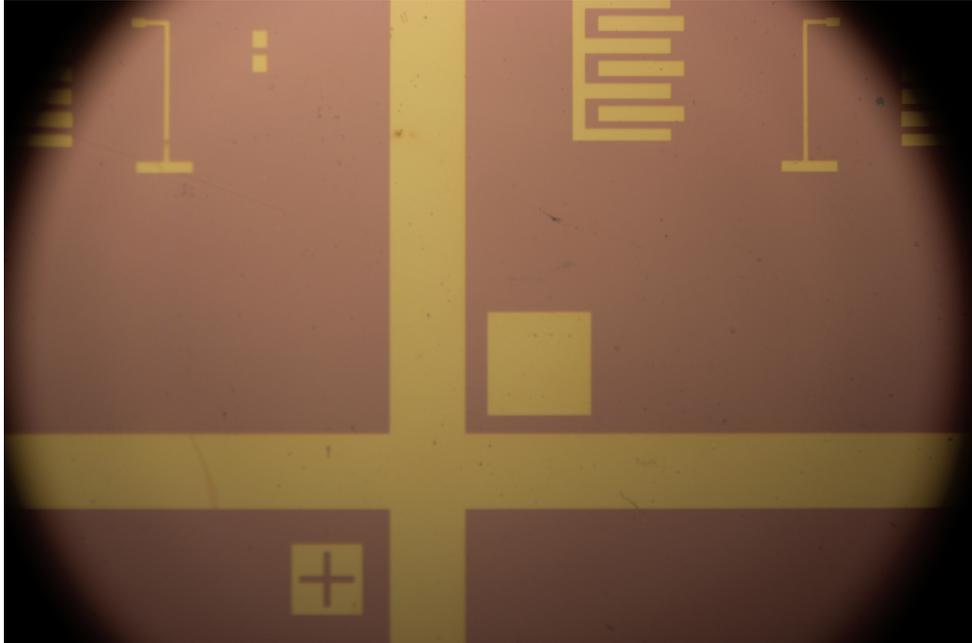


Figura 4.20: Amostra de ITO com implantação de  $\text{Ar}^+$  a 150keV com dose de  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ , após a realização de Litografia.

máscara com mais facilidade, sem mudança drástica da resistência de folha:  
 $R_{s\text{-n\~{a}o implantado}} \approx 12\Omega/\square$  e  $R_{s\text{-implantado}}(150\text{keV}, 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}, \text{Ar}^+) \approx 45\Omega/\square$ .  
As imagens foram obtidas na máquina de Litografia por reflexão.

## Capítulo 5

# Conclusões e Perspectivas

Foi mostrado que as implantações iônicas aumentam a resistência de folha em função da dose de implantação. A mobilidade Hall e a densidade de portadores integrada na espessura diminuíram com as implantações. Houve uma pequena ocorrência de sputtering nas amostras, e o  $\text{Ar}^+$  implantado não foi liberado das amostras, mesmo após os recozimentos. Foram mostradas três regiões de doses durante a caracterização elétrica nas amostras com implantação única: uma com defeitos pontuais, outra com a saturação destes defeitos, e uma terceira com defeitos maiores em volume e correlacionados.

Após os recozimentos, as medidas elétricas tendiam aos valores do ITO sem implantação.

Nas medidas ópticas, as transmitâncias diminuíram com o aumento da dose de implantação. As medidas de refletância se alteraram levemente, tendo maior variação para as maiores doses. Após os recozimentos, os valores de transmitância e refletância tenderam aos valores do ITO sem implantação, exceto para as maiores doses. As reduções na transmitância deveram-se à criação de estados quânticos entre as bandas de valência e de condução. Com os recozimentos, estes estados, que são gerados pelos defeitos, são extintos.

As medidas da largura da banda proibida mostraram que esta varia com a implantação iônica. Quanto maior a dose, maior a sua variação. Após os recozimentos, as larguras tenderam a aumentar, mas nunca alcançando o valor para o ITO sem implantação. Isto deve-se à formação dos estados quânticos

entre as bandas de valência e de condução, que diminuem a degenerescência dos estados na banda de condução.

Como perspectivas para o trabalho, temos a possibilidade de realização das medidas Hall em baixas temperaturas, o bombardeamento com outros íons e implantações de plateau com concentrações de defeitos maiores.

# Referências Bibliográficas

- [1] Web, Wikipedia - [http://en.wikipedia.org/wiki/Indium\\_tin\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Indium_tin_oxide)
- [2] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi et al., J. Appl. Phys., 86, 6451 (1999)
- [3] A. L. Dawar, J. C. Joshi, J. of Materials Science, 19, 1-23, (1984)
- [4] I. Hamberg, A. Hjortsberg, C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett., 40, 362, (1982)
- [5] I. Hamberg, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., 59, 2950, (1986)
- [6] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publishing, (1995) 1<sup>a</sup> ed., seções 1.4, 2.5, 3.2, 3.6, 4.5 e cap. 5
- [7] Yuso Shigesato, David C. Paine, T. E. Haynes, J. Appl. Phys. 73, 3805 (1993)
- [8] T. E. Haynes, Y. Shigesato, I. Yasui, N. Taga, H. Odaka, Nuc. Inst. and Meth. in Physics Research B 121, 221-225, (1997)
- [9] Y. Shigesato, D. C. Paine, T. E. Haynes, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 1352 (1993)
- [10] Tony E. Haynes, Yuzo Shigesato, J. Appl. Phys. 77, 2572 (1995)
- [11] T. J. Vink, M. H. F. Overwijk, W. Walrave, J. Appl. Phys. 80, 3734 (1996)

- [12] Lata Gupta, Abhai Mansingh, P. K. Srivastava, *Thin Solid Films*, 176, 33-44, (1989)
- [13] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi et al., *J. Appl. Phys.* 86, 6451 (1999)
- [14] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93, 632 (1954)
- [15] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B*, 67, 775 (1954)
- [16] J. F. Ziegler, *Ion Implantation Tecnology*, Elsevier Science Publishers B. V., (1992) 1<sup>a</sup> ed., págs. 1-12
- [17] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Volume 1, Pergamon Press, (1985), 1<sup>a</sup> ed.
- [18] Web, <http://www.srim.org/>
- [19] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, (1978), 1<sup>a</sup> ed., Caps. 1 e 2
- [20] M. Dalponte, *Junções Rasas em Si e SIMOX*, Dissertação de Mestrado, IF-UFRGS, (2004)
- [21] Web, SIMNRA Home Page - <http://sur.ly/o/home.rzg.mpg.de/mam/AA001290>
- [22] L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports*, Vol. 13, N. 1-9, (1958)
- [23] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, Inc., (1990), 1<sup>a</sup> ed., Cap.1
- [24] G. E. Stillman, S. S. Bose, M. H. Kim, B. Lee, T. S. Low, *Characterization and Properties of Semiconductors*, Elsevier Science B. V., (1994), 1<sup>a</sup> ed., Cap.10
- [25] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, (1991), 1<sup>a</sup> ed., Cap. 4
- [26] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., (1971), 1<sup>a</sup> ed. Cap.4

- [27] J.C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys. E*, 9, 1002, (1976)
- [28] J. C. Manificier, M. de Murcia, J. P. Fillard, *Thin Solid Films*, 41, 127-135, (1977)
- [29] J. P. de Souza, I. Danilov, H. Boudinov, *Appl. Phys. Lett.* 68, 535 (1996)
- [30] J. P. de Souza, I. Danilov, H. Boudinov, *J. Appl. Phys.* 81, 650 (1997)