

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA *Gleb Wataghin*

F 896 MONOGRAFIA

Deposição de Filmes de ZnO por Atomic Layer Deposition

Thiago Francisco Clementino de Oliveira

E-mail: fcoliveirathiago@gmail.com

Orientador: Odilon D. D. Couto Jr.

E-mail: odilon@ifi.unicamp.br

Departamento de Física

da Matéria Condensada

Campinas-SP

Novembro 2018

Resumo

O estudo de ondas acústicas de superfície (SAW) tem uma grande importância, devido a modulação induzida por elas nas propriedades ópticas de diferentes sistemas semicondutores. Na construção de dispositivos de SAWs, filmes finos de materiais piezoelétricos são imprescindíveis. Neste contexto, foram crescidos amostras de Óxido de Zinco (ZnO), procurando obter uma orientação preferencial c (002) na direção do crescimento, através de Atomic Layer Deposition (ALD). Variando os tempos de pulso e de purga da deposição, mantendo a temperatura fixa em 200°C, foi possível obter filmes com excelente qualidade cristalina, com cerca de 70% dos cristais orientados na direção c para um tempo de purga de 8 segundos, obtendo, através de difração de raios-X, elipsometria e perfilometria, melhores resultados para tempos de purga mais longos.

Dedico este trabalho a Rodrigo Oliveira Tambellini
(in memoriam)

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Valéria e Paulo, e meu irmão, Felipe, por todo suporte e amizade durante toda a vida, mas principalmente nestes anos de graduação.

Agradeço também ao Professor Odilon e Diego, pela orientação e ensinamentos durante este semestre, e por se mostrarem sempre dispostos a tirar dúvidas e ajudar com a monografia.

Agradeço ao Professor Francisco Marques, Rafael e Nathália pelas medidas de perfilometria e pelos crescimentos realizados no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas. Ao Fernando, agradeço pelas medidas de raio-X no LAMULT e ao Eudoxio pelas medidas de elipsometria no CCS.

Agradeço à Raíssa, pela amizade e parceria nestes últimos anos de faculdade. Sem você seria tudo bem mais difícil e muito sem graça.

Agradeço à todos meus amigos da Física, em especial ao Harry, James, Mat, Henris, Luca, PG, Caique e Alexandre.

Agradeço aos meus amigos de Campinas, em especial Estrela, Zézinho, Dylon e Bruna, amigos para a vida. Agradeço ao Rafa, pela ajuda com o LaTeX e pela parceria neste final de semestre.

Agradeço aos meus amigos de São José, Ginho, Caio, Léo, Bruno, Castro, Kevinho e Wendell, que, apesar da distância, continuam sempre comigo.

Sumário

Resumo	iii
1 Introdução	1
2 Materiais e Métodos	3
2.1 ZnO	3
2.2 ALD	4
2.3 Caracterizações	8
3 Resultados e Discussões	15
3.1 Difração de Raios-X	15
3.2 Medidas da espessura do filme	23
4 Conclusões	29
Referências Bibliográficas	32

Introdução

As ondas acústicas de superfície, ou SAW (*Surface Acoustic Waves*), são vibrações mecânicas que propagam-se na superfície de um material, com uma velocidade específica e direção bem definida. Quando a SAW se propaga em um material piezoelétrico, a onda é acompanhada por um campo piezoelétrico que interage com elétrons e buracos, alterando, desta forma, as dinâmicas de difusão e recombinação.

O ZnO é um semicondutor e se cristaliza na estrutura hexagonal Wurzita. Além de ser aplicável em células solares e dispositivos optoeletrônicos, como LEDs e fotodetectores [1], pode ser utilizado na geração e detecção de SAWs, devido a suas propriedades piezoelétricas [2].

Existe uma grande dependência da piezoeletricidade com relação às condições de crescimento. Para que se obtenha um alto grau de piezoeletricidade é necessário a orientação preferencial (002) na direção do crescimento. Isso acontece devido ao desbalanço de carga no eixo c da célula cristalina, de forma que quando comprimido nesta direção surge um campo elétrico resultante da interação dos átomos [3].

O crescimento por ALD (*Atomic Layer Deposition*) é sequencial e auto-limitante e possui um alto controle, sendo possível através da mudança das suas variáveis de controle crescer filmes com propriedades desejadas. Com a miniaturização da indústria de semicondutores, o

ALD tem sido muito utilizado na produção de filmes semicondutores, devido à necessidade do controle a nível atômico dos filmes [4].

O GPO (Grupo de Propriedades Ópticas da Unicamp) já havia realizado estudos no crescimento de filmes de ZnO por ALD buscando a orientação cristalina preferencial c (002). O objetivo deste trabalho é otimizar este crescimento variando os tempos de pulso e purga dos precursores e fazer caracterizações por meio de difração de raios-x, perfilometria e elipsometria.

Materiais e Métodos

O objetivo deste capítulo é apresentar os materiais usados durante o experimento, além de descrever as técnicas de caracterização.

2.1 ZnO

Semicondutores são sólidos cristalinos com condutividade intermediária, entre isolantes e metais. Este tipo de material possui uma estrutura eletrônica que conta com uma região proibida, separando estados de energia ocupados e livres. A energia necessária para um elétron passar da banda de valência para a de condução é a energia de banda proibida. O ZnO possui alta energia de banda proibida (3,37 eV) a temperatura ambiente.

O ZnO se cristaliza na estrutura hexagonal Wurzita, como mostra a Figura 2.1. A célula unitária possui dois parâmetros de rede, a e c , com a razão c/a de 1,633 [1]. Ela é composta por uma superposição de duas redes cristalinas hexagonais intercaladas, onde cada plano cristalino contém somente átomos de Zinco ou de Oxigênio, e possui quatro átomos. Os parâmetros de rede são $a = 3,2498\text{\AA}$ e $c = 5,2066\text{\AA}$, de acordo com a ficha cristalográfica JPCDS 36-1451 [5].

Como já mencionado, o ZnO é um material piezoelétrico, que quando comprimido mecâni-

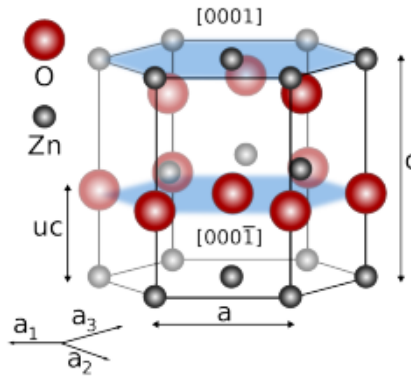


Figura 2.1: Célula Hexagonal Wurzita do ZnO [6].

camente produz um campo elétrico e, reciprocamente, quando experimenta um campo elétrico, surge uma força mecânica. Quando uma força mecânica é exercida na direção (002), os átomos se aproximam, resultando uma polarização espontânea que gera um campo piezoelétrico [3]. Quanto mais os átomos estiverem orientados nessa direção, maior a piezoelectricidade do filme.

2.2 ALD

A técnica utilizada para a deposição dos filmes de ZnO foi o ALD. Na Figura 2.2 está o equipamento que foi utilizado.



Figura 2.2: ALD utilizado nos crescimentos.

Nesta técnica as reações são sequenciais camada-por-camada (layer-by-layer), onde cada camada tem a dimensão de uma monocamada do material. Além disso, a deposição é conformal, ou seja, o filme se deposita sobre a superfície do substrato, seja qual for sua forma, recobrindo toda sua superfície, plana ou irregular. A deposição sequencial é possível através do uso de dois precursores, que reagem um com o outro numa exposição não simultânea.

Neste processo, introduz-se o primeiro precursor seguido de esvaziamento da câmara com uma bomba de vácuo. O passo seguinte é a exposição da superfície do substrato com o segundo precursor, que reage com o primeiro formando uma monocamada do material de interesse. O processo é então repetido para se obter outra camada e assim sucessivamente até atingir a espessura desejada. A Figura 2.3 é uma imagem esquemática de como o processo ocorre, mostrando a natureza sequencial dessa técnica.

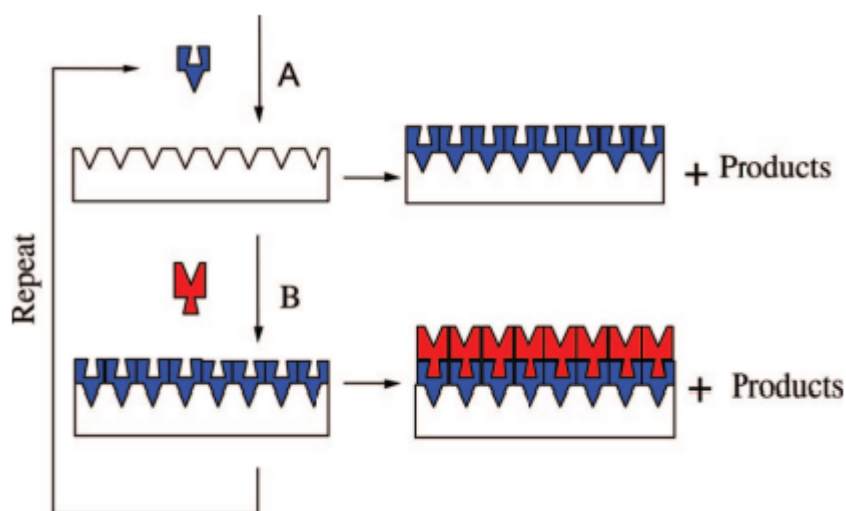


Figura 2.3: Esquema de como se dá a deposição por ALD, onde A e B são os precursores utilizados [4].

As variáveis de controle mais importantes na produção desse filme utilizando ALD são os precursores utilizados no processo. Quando se começou a deposição de ZnO por ALD, os precursores usados eram ZnAc (acetato de zinco), e água [1], mas a temperatura para a reação era muito alta, perto de 300 °C, o que estimulou a busca por novos precursores. Os mais

utilizados hoje são DEZn, o dietilzinco, e a água com temperaturas de deposição entre 100 °C e 200 °C. Nos crescimentos realizados neste trabalho, os precursores foram o DEZn e água.

Na deposição com estes precursores, temos a seguinte reação:



A temperatura de deposição tem um papel fundamental em duas características muito importantes do filme: sua estrutura cristalina preferencial e sua condutividade elétrica. Os tempos de pulso e purga de cada um dos precursores e também a estrutura do reator são outros fatores que alteram a estrutura dos filmes. O tempo de pulso é o tempo em que o precursor é injetado na câmara e o de pulso é o tempo que se faz vácuo retirando os subprodutos.

Antes de se fazer a deposição, os substratos passaram por um processo de limpeza e um tratamento com Ozônio. Foi usado como substrato o Silício (100). O processo de limpeza consistia em três etapas, primeiramente colocando o substrato numa solução de água deionizada e detergente (numa proporção de apenas 2% de detergente), depois em acetona e por último em álcool isopropílico. Em todas as etapas o béquer contendo o substrato e as soluções foi colocado em uma chapa térmica, até a solução começar a ferver. O tratamento com ozônio, realizado em cada substrato logo antes do crescimento, durou vinte minutos. Neste último processo o substrato é colocado em uma câmara com O_3 , que reage com o Oxigênio presente no substrato e o retira da superfície em que o filme será depositado.

Na receita utilizada para a deposição estão os parâmetros de crescimento, que foram a temperatura, de 200 °C, os tempos de pulso e purga e o número de ciclos. Na tabela 2.1 estão os crescimentos realizados. O sistema de crescimento utilizado foi o TFS 200 da empresa Beneq, do Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas do IFGW.

Tabela 2.1: Crescimentos realizados com diferentes tempos de purga e pulso.

Amostra	Precursor	Pulso (ms)	Purga (s)
ZnO-017	DEZn	500	1,0
	H_2O	500	1,5
ZnO-018	DEZn	500	2,0
	H_2O	500	3,0
ZnO-019	DEZn	500	6,0
	H_2O	500	9,0
ZnO-020	DEZn	500	2,0
	H_2O	500	3,0
ZnO-021	DEZn	1000	2,0
	H_2O	1000	3,0
ZnO-022	DEZn	2000	2,0
	H_2O	2000	3,0
ZnO-023	DEZn	500	8,0
	H_2O	500	12,0

Com estes crescimentos, o objetivo foi investigar a influência dos tempos de pulso e de purga dos precursores na orientação cristalina preferencial. As amostras ZnO-017, ZnO-018, ZnO-019, ZnO-020 e ZnO-023 possuem o mesmo tempo de pulso para ambos os precursores e o tempo de purga foi aumentado de uma amostra para a outra, com exceção da amostra ZnO-020, cujo objetivo era observar a reprodutibilidade dos crescimentos, já que ela possui os mesmos parâmetros de crescimento da amostra ZnO-018. Para as amostras ZnO-020, ZnO-021 e ZnO-022, o tempo de pulso foi aumentado. Desta maneira, têm-se dois conjuntos a ser analisados.

A temperatura foi mantida igual para todas as amostras em $T = 200^\circ C$, já que, devido a resultados anteriores do grupo [7], havia indicação de ser a temperatura ideal para filmes com orientação preferencial c.

Em todas as medidas foram realizados 1000 ciclos no ALD, já que desejava-se filmes de cerca de 200 nm para as aplicações com SAWs, e, segundo a receita do fabricante, a taxa de crescimento seria de 2 Å/ciclo.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Difração por Raios-X

O comprimento de onda do Raio-X, da ordem da distância interatômica, varia aproximadamente de 10 a 0,001 nm. Este tipo de radiação possui, portanto, um grande poder de penetração nos materiais, sendo usado para investigar propriedades estruturais.

Com a difração de raios-X é possível obter informações e constatar a cristalinidade do material, identificar sua fase cristalina, além de fornecer informações quantitativas sobre qualidade cristalina e também a orientação preferencial dos cristais formados, cuja importância é central neste trabalho, devido a maior piezoelectricidade do ZnO na orientação (002).

Um cristal possui um arranjo periódico de seus átomos, íons ou moléculas, organizados em uma rede de *Bravais*, um conjunto de pontos discretos que determina a posição dos átomos no cristal, a menos de um vetor de translação, sendo este definido por

$$\mathbf{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

onde os a_i são os vetores primitivos da rede e os n_i são escalares. Os vetores primitivos descrevem a célula unitária do cristal em questão.

Quando raio-X é incidido em uma amostra cristalina, os planos cristalinos espalham parte da radiação, de modo que os feixes espalhados por diferentes planos possam interferir. Essa interferência é construtiva quando

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3)$$

onde d é a distância entre os planos, λ o comprimento de onda do feixe, n um número inteiro e θ o ângulo em que ocorre interferência construtiva. A Figura 2.4 ilustra essa condição,

e a Equação 2.4 é conhecida como Lei de Bragg.

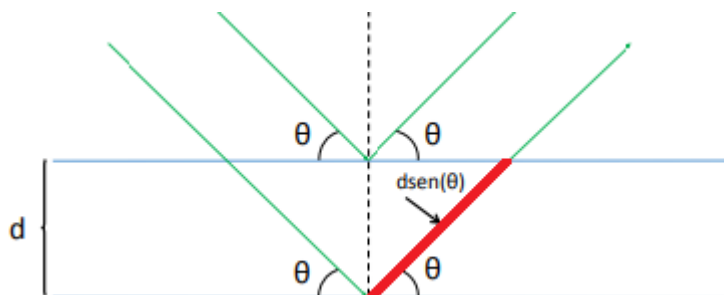


Figura 2.4: Lei de Bragg [6].

O experimento foi feito no equipamento Bruker D8 Advance, do Laboratório Multiusuários do IFGW (LAMULT), com o tipo de scan acoplado ($2\theta/\theta$) e $\lambda = 0,15418$ nm. Neste tipo de scan é medido a intensidade do raio-X espalhado pelo ângulo que o detector percorre, 2θ , enquanto a fonte de raios-X percorre θ e a amostra ficam paradas. A Figura 2.5 mostra como é a medida.

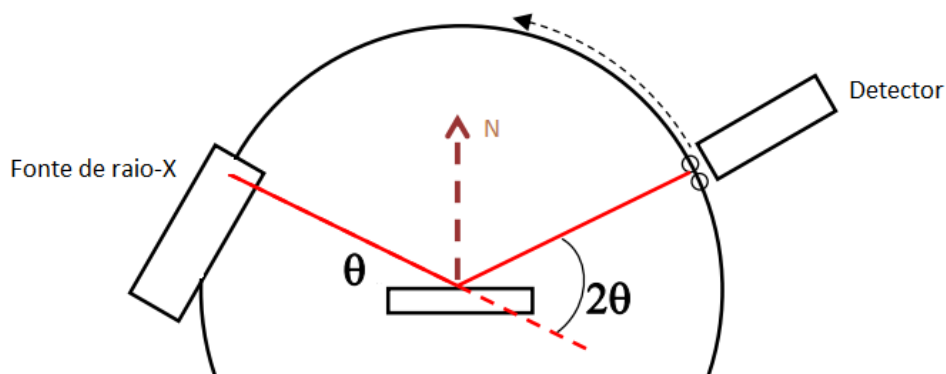


Figura 2.5: Scan acoplado ($2\theta/\theta$) realizado no experimento, onde 2θ e θ variam e a amostra não se movimenta.

Segundo a ficha cristalográfica JPCDS 36-1451, espera-se no difratograma picos mais intensos em $2\theta = 31,770$ da reflexão (100), $2\theta = 34,422$ da reflexão (002) e $2\theta = 36,253$ da reflexão (101) .

A Lei de Bragg diz respeito apenas a amostras ideais nas quais existe um número grande de planos cristalinos de uma determinada família espalhando radiação. Assim, toda a interferência construtiva dada por 2.3 se manifesta em um pico fino no difratograma. Porém não é o que ocorre em amostras reais [8]. Estas podem não possuir uma quantidade grande o bastante de planos cristalinos, e existe um conjunto de soluções para um mesmo plano cristalino, alargando os picos de difração.

Sendo assim, se torna necessário introduzir o conceito de cristalito, que são porções da amostra constituídas de células unitárias de mesma orientação cristalográfica. O seu tamanho médio indica quão longa é a coerência da amostra formada, logo, torna-se possível quantificar a qualidade cristalina da amostra. Seu tamanho médio é dado pela equação 2.4, desenvolvida em [8],

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.4)$$

conhecida por fórmula de Scherrer, onde t é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda do feixe, B é a largura a meia altura do pico em questão (em radianos) e θ é a posição do centro do pico.

Uma maneira de mensurar a orientação preferencial das amostras é calcular a razão da área do pico de interesse (R_a), no caso o pico da reflexão (002), e dividir pela área de todos os picos no intervalo de interesse. Desta maneira é possível estimar quão orientada a amostra está na direção (002).

2.3.2 Elipsometria

A Elipsometria é uma técnica que, a partir de uma medida indireta e não destrutiva, permite o cálculo, conhecendo a priori o índice de refração e o coeficiente de extinção do substrato, do índice de refração e a espessura de um filme fino. O experimento é baseado na medida diferença do estado da onda elipticamente polarizada após a reflexão no filme.

Pode-se supor a luz incidente com a polarização elíptica, com duas componentes, uma

paralela e outra perpendicular em relação ao plano de incidência, sendo este definido pelos feixes incidente e refletido. O estado de polarização é determinado pela razão entre as amplitudes da componente paralela (ρ_s) e perpendicular (ρ_p) ao plano de incidência, e também pela diferença entre as duas fases ($\Delta_p - \Delta_s$).

No caso de um substrato com um filme fino, a relação entre as amplitudes relativas e a diferença de fase ($\Delta_p - \Delta_s$) sofrem mudanças na reflexão, que são funções das constantes ópticas do filme (seu índice de refração n e a espessura d).

A Figura 2.6 mostra como é o experimento. Uma luz com polarização elíptica incide no filme e, ao ser refletida, ocorre uma mudança em sua polarização, alterando a forma da elipse.

Uma luz colimada, monocromática, é polarizada linearmente pelo polarizador, e depois, polarizada elipticamente pela placa de 1/4 de onda, que é um cristal birrefringente que possui dois eixos, um rápido e outro lento, que cria uma defasagem entre os componentes da onda eletromagnética decomposta neste dois eixos. Na elipsometria, este atraso é de 90° entre as duas componentes. Além disso, a placa de 1/4 de onda é ajustada para que o eixo rápido fique a $\pm 45^\circ$ com relação ao plano de incidência.

Após a reflexão na amostra, um segundo polarizador, chamado de analisador, transmite a luz, e então a intensidade da luz é medida por uma fotomultiplicadora.

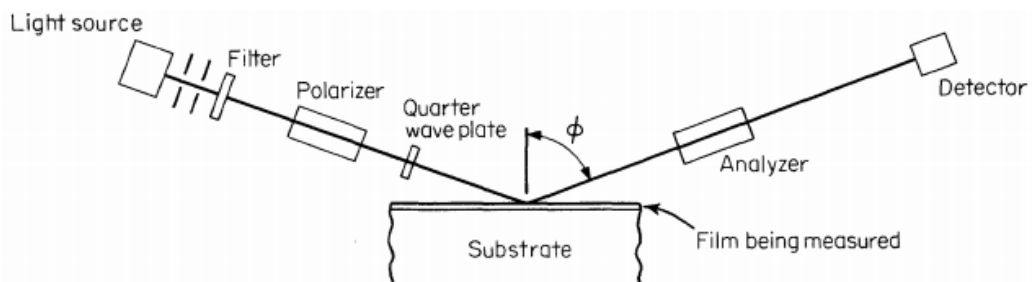


Figura 2.6: Montagem experimental da Elipsometria [9].

Portanto, medindo-se a diferença de fase Δ e o ângulo Φ , dados por

$$\Delta = \Delta_s - \Delta_p \quad (2.5)$$

$$\Phi = \arctan \frac{\rho_s}{\rho_p} \quad (2.6)$$

Essa medida é realizada ajustando o polarizador e o analisador de forma que se observe a extinção completa da luz no detector. Neste caso, os parâmetros da luz elipticamente polarizada pelo polarizador e pela placa de 1/4 de onda são complementares aos parâmetros da luz refletida pelo filme.

A medida foi feita no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), da Unicamp. O elipsômetro usado foi o modelo AutoEL IV MS, fabricado pela Rudolph Research Corporation, mostrado na Figura 2.7.



Figura 2.7: Elipsômetro utilizado nos experimentos

O ângulo de incidência é mantido fixo, em $\phi = 70^\circ$. Existem 32 maneiras de ajuste do polarizador e analisador de forma que seja observada a extinção completa da luz. A partir na mudança do ângulo destes dois componentes determina-se Φ e Δ . Definindo A com o ângulo do polarizador e P o ângulo do analisador, temos que Δ e Φ são dados por:

$$\Delta = 90^\circ + 2P \quad (2.7)$$

$$\Phi = A \quad (2.8)$$

Desta maneira, Φ e Δ se relacionam com n a partir das equações de Fresnel, sendo possível, através de iterações numéricas, encontrar um conjunto de soluções de n e β que é dado pela Equação 2.9

$$\beta = 2\pi dn \frac{\cos \phi}{\lambda} \quad (2.9)$$

em que β é a fase que a onda adquire ao passar dentro do filme, d é a espessura do filme, n é o índice de refração do filme, ϕ é o ângulo de reflexão da luz no substrato e λ é o comprimento da luz incidente, sendo β um parâmetro das equações de Fresnel. Após determinar n e β pelo método elipsométrico, d é dado pela Equação 2.10, desenvolvido em [9].

$$d = \frac{(\frac{180}{\pi} + 1)\beta}{360(n^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}} \quad (2.10)$$

2.3.3 Perfilometria

Uma outra maneira de medir a espessura de um filme fino é através de um perfilômetro. As medidas foram feitas no perfilômetro Dektak 150 da Veeco (Figura 2.8) no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas.



Figura 2.8: Perfilômetro utilizado nos experimentos.

A perfilometria é uma técnica usada para extrair dados topográficos de uma superfície. O perfilômetro possui duas partes, o porta amostra e o detector, que se movimenta, dando liberdade para selecionar a região da amostra que vai ser analisada.

O Dektak 150 é um perfilômetro que faz uso de uma ponta que se move sobre a amostra, percorrendo uma região desejada para determinar seu perfil, exercendo uma força específica e medindo sua resposta.

Nos experimentos, o peso exercido foi de 3mg e foi usada uma agulha com raio de 12,5 μm , percorrendo 2000 μm da amostra em 30s.

Resultados e Discussões

3.1 Difração de Raios-X

Na figura 3.1, estão os difratogramas das amostras em que o tempo de pulso foi mantido constante e o tempo de purga foi variado, conforme os dados apresentados na Tabela 2.1. Todas medidas foram realizadas de $2\theta = 30^\circ$ até $2\theta = 40^\circ$, com um incremento de $0,02^\circ$ e 10 segundos por passo.

Comparando com os dados da ficha cristalográfica JPCDS 36-1451, é possível identificar os picos (100), (002) e discretamente o pico (101). Fica claro o aumento no pico (002) com o aumento do tempo de purga, que é o objetivo central do trabalho, a fim de obter uma orientação preferencial (002). O pico em 33° , que aparece em algumas medidas, é uma reflexão proibida do silício (100) [10], que ocorre em algumas medidas devido à posição do substrato em relação ao feixe incidente.

Na Figura 3.2, estão os difratogramas das amostras em que o tempo de purga foi mantido constante e o tempo de pulso foi variado, conforme os dados apresentados na Tabela 2.1.

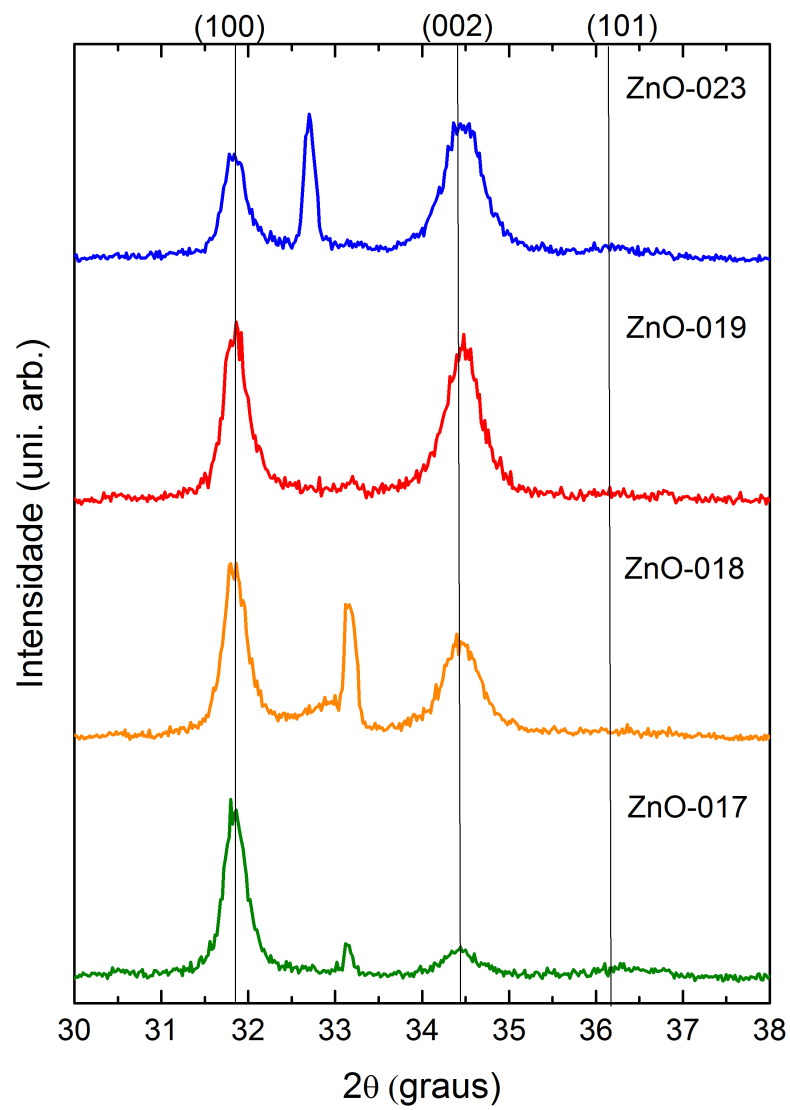


Figura 3.1: Difractogramas das amostras com diferentes tempos de purga.

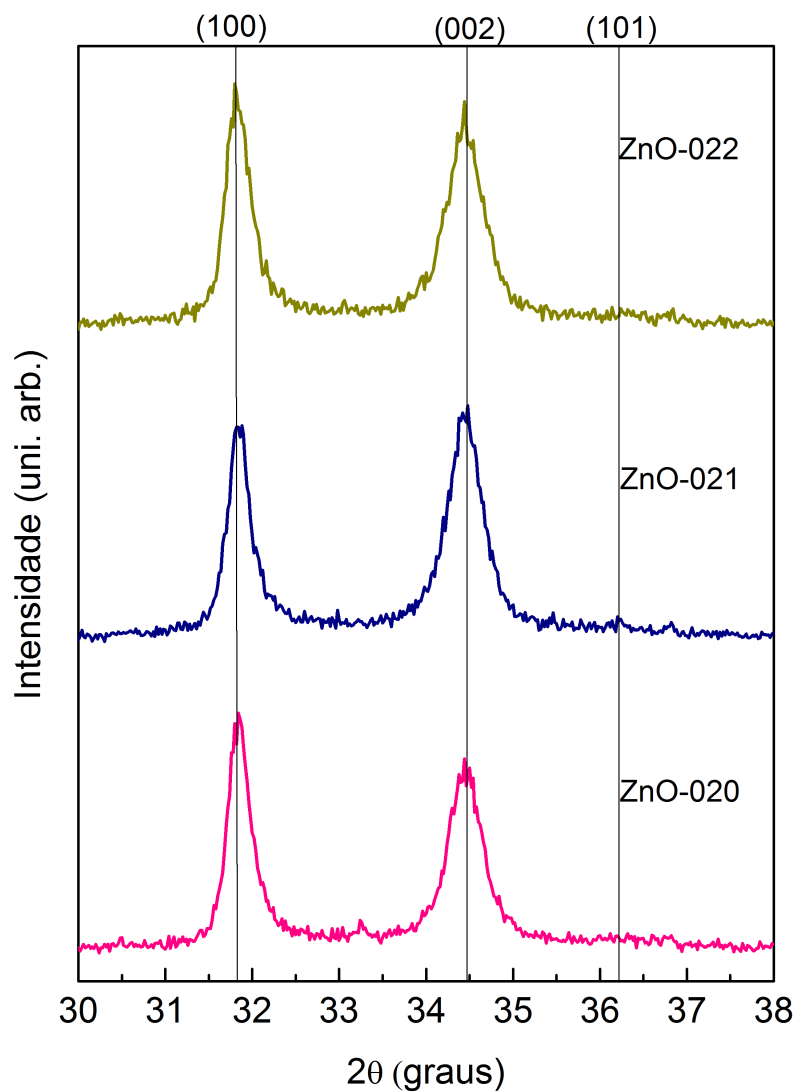


Figura 3.2: Difractogramas das amostras com diferentes tempos de pulso.

É possível ver um aumento na intensidade da amostra ZnO-021 para a amostra ZnO-020, porém este aumento, apesar do maior tempo de pulso, não se mantém para a amostra ZnO-022.

Para estudar o aumento da orientação preferencial (002), é preciso, no entanto, de um estudo mais quantitativo. Para isso, torna-se necessário obter mais parâmetros dos picos, como sua posição de centro e a largura à meia altura. Isso é possível fazendo um ajuste dos picos através

de uma gaussiana. A Figura 3.3 exemplifica o procedimento, onde foi utilizado o software Originlab.

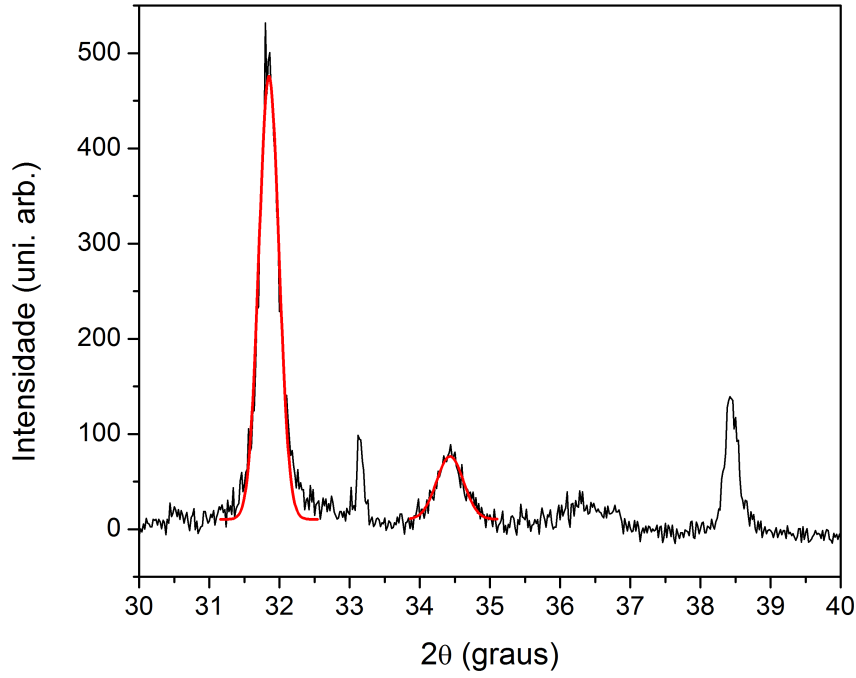


Figura 3.3: Ajuste dos dados através de uma gaussiana.

O programa ajusta os dados de cada pico à Equação 3.1.

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{2\pi}} e^{-2(x-x_c)^2} \quad (3.1)$$

Os parâmetros da Equação 3.1 estão na Figura 3.4, logo abaixo, onde A é a área abaixo da curva gaussiana, w é a largura do pico, $FWHM$ é a largura à meia altura (usada no cálculo do tamanho de cristalito) e x_c é o centro do pico.

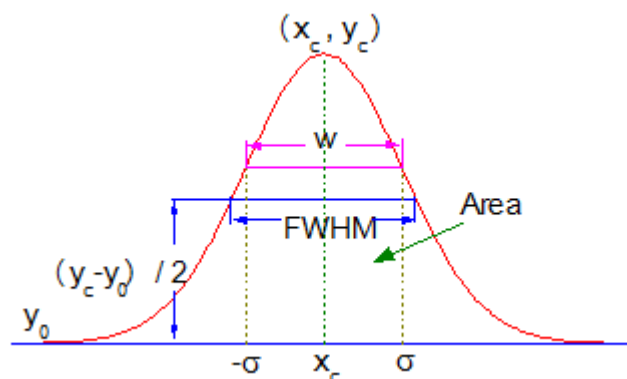


Figura 3.4: Gaussiana utilizada para ajustar os dados de cada pico.

Com os dados do ajuste, foi possível determinar a razão das áreas (R_a), dividindo a área do pico (002) pela soma das áreas do próprio (002) e do pico (100), já que a intensidade do pico (101) é muito menor em relação aos outros dois picos. Nas Figuras 3.5 e 3.6 é possível observar como esse parâmetro varia com os tempos de purga e de pulso, respectivamente.

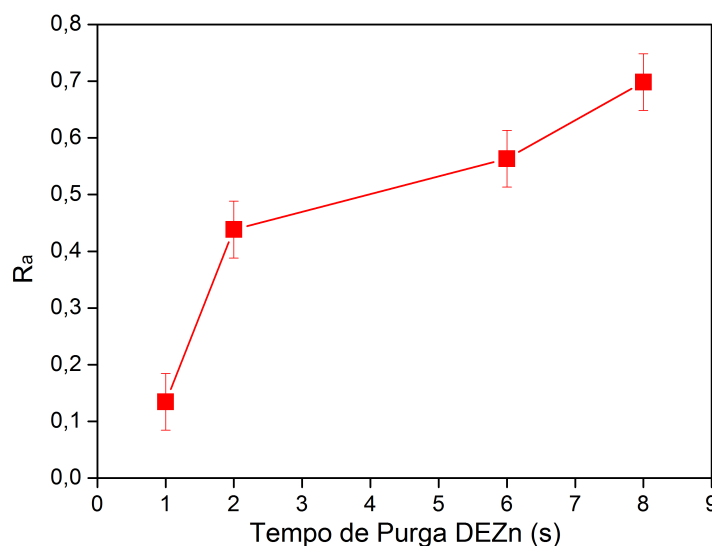


Figura 3.5: Razão entre a áreas dos picos para diferentes tempos de purga de DEZn.

É possível notar o aumento da orientação cristalina (002) com o aumento do tempo de purga

dos precursores. Na última amostra, ZnO-023, chega-se a quase 70% de cristais orientados nesta direção, o que é muito interessante. Já a variação no tempo de pulso não é tão significativa, como é possível observar na Figura 3.6. Aumentando o tempo por um fator 4, chegando a 2s, a razão das áreas diminui, evidenciando que o aumento no tempo de pulso para além de um segundo não tem influência na orientação preferencial (002).

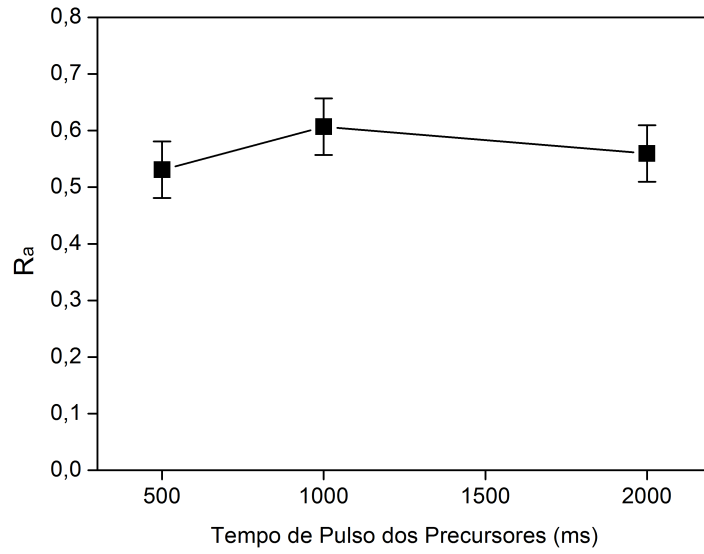


Figura 3.6: Razão entre as áreas dos picos para diferentes tempos de pulso.

Também foi calculado o tamanho de cristalito t , dado por 2.4, além de d_{002} , a partir de x_c do ajuste gaussiano, e o parâmetro de rede c . Os valores estão na Tabela 3.1, logo abaixo, e foram coerentes com os resultados de [7] e [11], entre 14 nm e 24 nm. Para o pico (002), $d_{002} = 2c$ [8]. Os erros dos parâmetros do ajuste foram propagados e estão também na tabela.

Tabela 3.1: Distância interplanar (d), parâmetro de rede (c) e tamanho de cristalito (t) calculados para o ZnO.

Amostra	d (Å)	c (Å)	t (nm)
ZnO-017	2,60±0,05	5,2±0,1	18,5±0,8
ZnO-018	2,60±0,06	5,2±0,1	17,1±0,3
ZnO-019	2,60±0,06	5,2±0,1	18,3±0,3
ZnO-020	2,60±0,06	5,2±0,1	18,7±0,2
ZnO-021	2,60±0,06	5,2±0,1	17,6±0,2
ZnO-022	2,60±0,06	5,2±0,1	17,1±0,2
ZnO-023	2,60±0,07	5,2±0,1	16,5±0,2

Também foi testada a reprodutibilidade do crescimento, como já mencionado, já que para a produção dos dispositivos acústicas, espera-se obter filmes com as mesmas propriedades. Para isso, foram crescidos dois filmes com o mesmo tempo de pulso e purga em dias diferentes. Na Figura 3.7 estão os difratogramas das amostras ZnO-018 e ZnO-020. Como é possível observar, os espectros são muito parecidos, mostrando um grau razoável de reprodutibilidade. Além disso, o tamanho de cristalito, de acordo com a Tabela 3.1 estão bem próximos. Mais um parâmetro a ser comparado é a razão das áreas, que também são valores parecidos, 0,44 para o ZnO-018 e 0,53 para o ZnO-020, dentre do erro experimental de 0,1, representado na Figura 3.6.

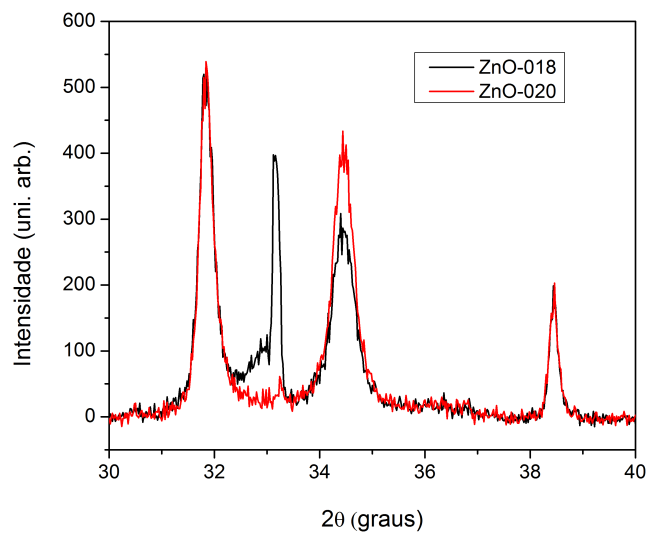


Figura 3.7: Difrátogramas das amostras crescidos com os mesmos tempo de pulso e de purga.

3.2 Medidas da espessura do filme

Para encontrar a espessura do filme (d) e seu índice de refração (n) foram realizadas medidas de elipsometria em vários pontos do filme, sendo possível obter um valor médio e um erro estatístico. O laser utilizado é de HeNe, com $\lambda = 632,8$ nm. Com Δ e o ângulo Φ , dados pelo elipsômetro, foi possível encontrar a espessura e o índice de refração. Os valores obtidos estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores da espessura e índice de refração medidos no elipsômetro.

Amostra	d (nm)	n
ZnO-017	264 ± 4	$1,61 \pm 0,02$
ZnO-018	257 ± 40	$1,6 \pm 0,2$
ZnO-019	315 ± 1	$1,99 \pm 0,07$
ZnO-020	239 ± 4	$1,67 \pm 0,02$
ZnO-021	253 ± 10	$1,62 \pm 0,02$
ZnO-022	238 ± 3	$1,70 \pm 0,02$
ZnO-023	264 ± 5	$2,51 \pm 0,03$

Com estes valores é possível estimar uma taxa média de crescimento de ZnO por ALD. Com os valores obtidos de espessura por elipsometria, o valor médio obtido foi de $2,6 \text{ \AA/ciclo}$.

Segundo o banco de dados do *Refractive index* [12], espera-se para um filme fino de ZnO um índice de refração de 1,62 para o laser de HeNe, utilizado no experimento, valor que está de acordo com a maioria dos valores da Tabela 3.2. Para entender o valor da diferença dos índices de refração das amostras ZnO-019 e ZnO-023 foi necessário uma abordagem diferente.

É possível também fazer uma análise dos filmes obtidos relacionando sua cor com o índice de refração e sua espessura. Na Figura 3.8 estão os filmes crescidos.

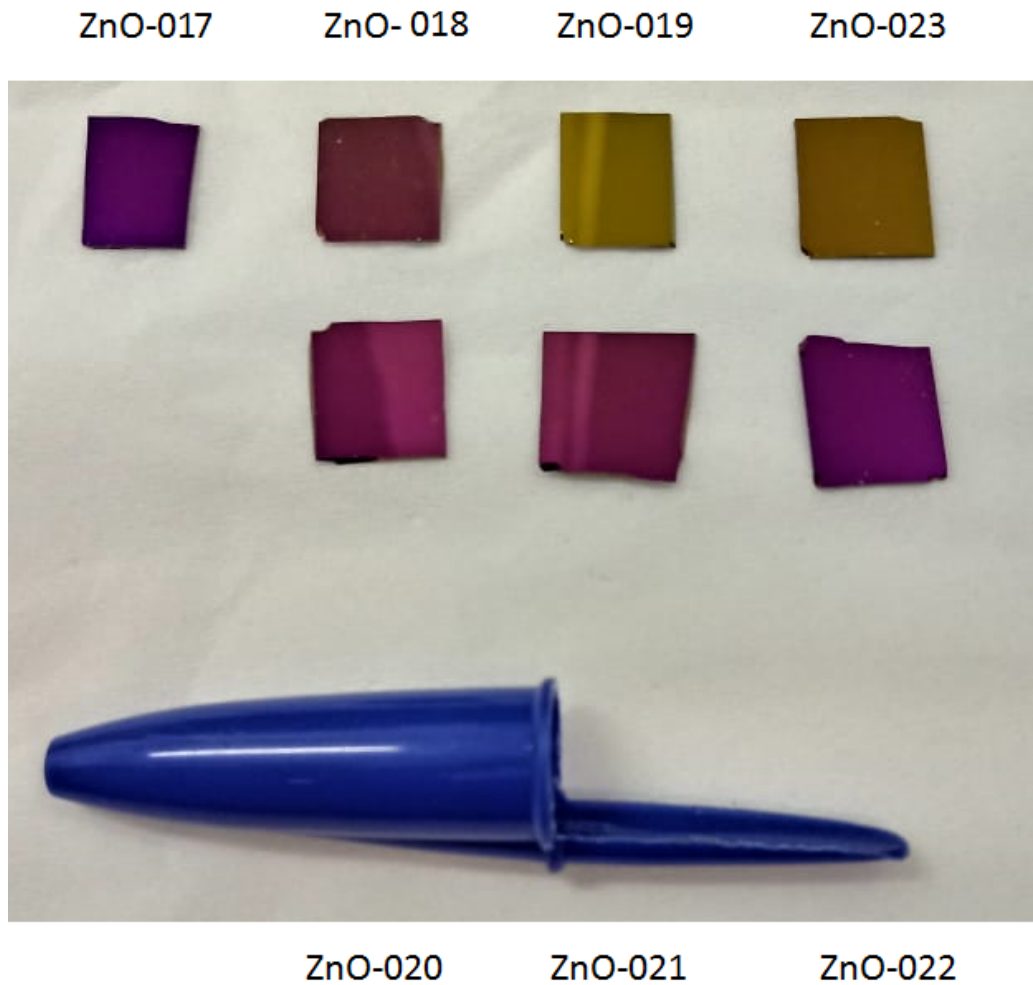


Figura 3.8: Fotos dos filmes crescidos.

Para que a interferência seja construtiva, o caminho percorrido pela luz deve ser igual a um número múltiplo do comprimento de onda. A condição para que a interferência da luz refletida seja construtiva é dada por:

$$m\lambda = 2nd \quad (3.2)$$

Onde m é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda da luz refletida, n é o índice de refração e d é a espessura do filme. Com base nos valores da tabela 3.2 é possível construir um

gráfico de λ em função de cada uma das amostras. Na figura 3.9 estão os valores para reflexões de segunda ordem ($m = 2$).

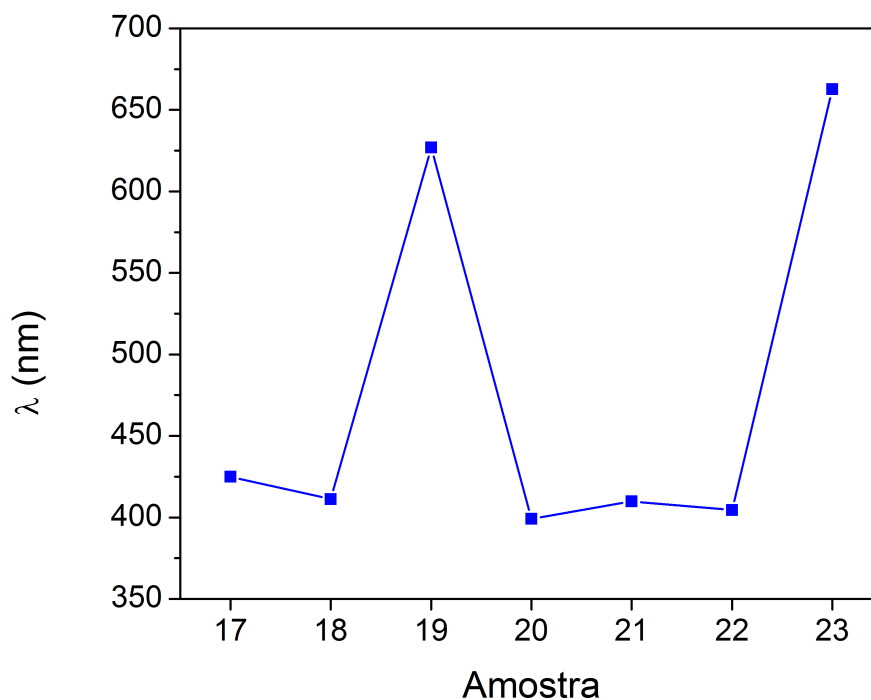


Figura 3.9: Comprimento de onda refletido para cada amostra.

Segundo o gráfico, o comprimento de onda da luz refletida é em torno de 650 nm para as amostras ZnO-19 e ZnO-023 e por volta de 425 nm para todas as demais. Comparando com o espectro visível, as reflexões das amostras ZnO-019 e ZnO-023 estão no comprimento de onda entre o amarelo e o vermelho, assim como as cores das amostras observadas na Figura 3.8, e as das demais amostras, no comprimento de onda do violeta, também em concordância com as cores das amostras. Desta maneira foi possível compreender as diferenças entre os índices de refração analisando a interferência da luz refletida pela amostra.

Para determinar a espessura por perfilometria foram crescidas duas amostras por vez. Antes dos crescimentos, foi colocada uma fita *kapton* em uma delas, de forma com que a amostra tivesse um degrau, onde não foi depositado ZnO. Desta maneira, foi possível determinar perfis

como, por exemplo, da Figura 3.10.

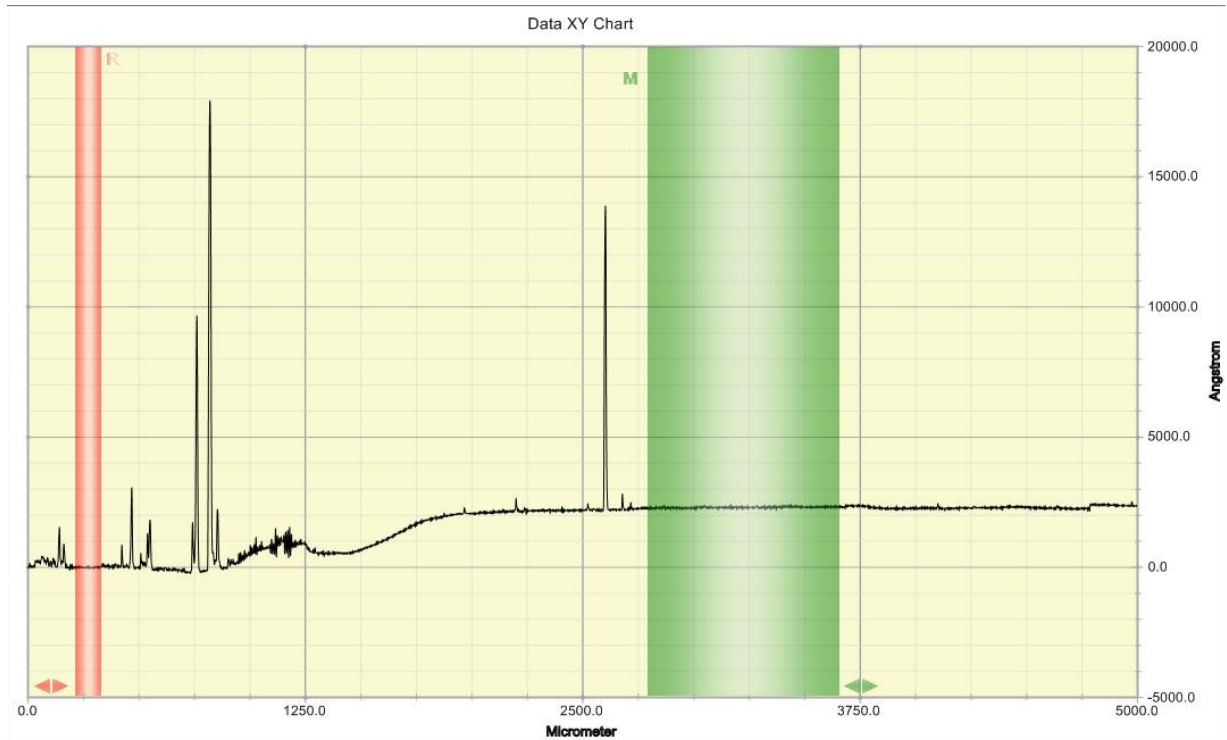


Figura 3.10: Perfil obtido na perfilometria.

Desta maneira, duas regiões de interesses foram selecionadas: a vermelha, representando o substrato, e a verde, o filme. É feito uma média das alturas nas regiões, e a partir da diferença entre elas, é encontrada a espessura. Os picos são devido a algum resíduo da cola da fita kapton usada que ficou no filme.

Os valores medidos de espessura por perfilometria estão na Tabela 3.3, logo abaixo. Foram realizadas várias medidas para a amostra ZnO-017, em diferentes pontos, sendo possível obter uma média e um erro estatístico de 3 nm. Porém durante as medidas foi encontrada certa dificuldade para medir perfis confiáveis, que variavam muito para a mesma amostra, devido a instabilidade mecânica do laboratório, não sendo possível a estimativa do erro estatístico para todas as amostras.

Tabela 3.3: Valores de espessura medidos pelo perfilômetro.

Amostra	d (nm)
ZnO-017	217
ZnO-018	230
ZnO-019	260
ZnO-020	228
ZnO-021	219
ZnO-022	220

Com os valores da Tabela 3.3, o taxa de crescimento calculada foi de $2,3 \text{ \AA/ciclo}$. Na Figura 3.11, temos as espessuras medidas para cada amostra de ZnO, por elipsometria e perfilometria. Os valores foram próximos para grande parte das amostras, porém com algumas incongruências. É possível observar que os valores medidos por elipsometria são maiores, porém também é possível observar algumas tendências, como, por exemplo, a maior espessura nos filmes de cor amarelada.

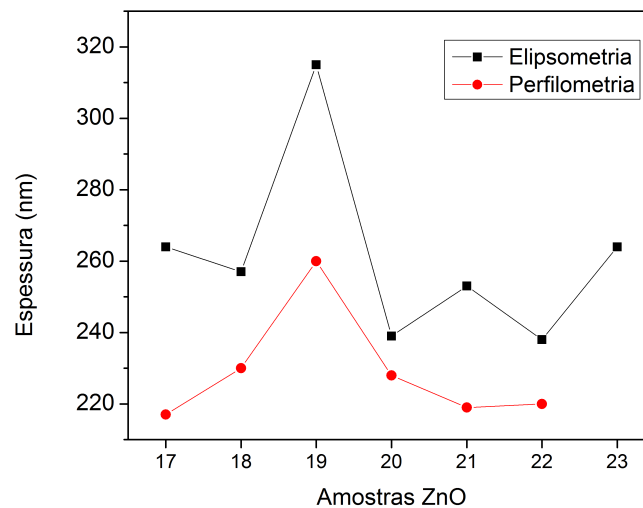


Figura 3.11: Espessuras medidas por elipsometria e perfilometria para cada amostra.

Com base nos dados de espessura das Tabelas 3.3 e 3.2, foi calculado o aumento médio da espessura nas medidas de elipsometria com relação as medidas de perfilometri, que foi de 13,8%.

Conclusões

Foi realizado o crescimento de várias amostras de Óxido de Zinco (ZnO) por ALD, com variados tempos de purga e de pulso, a fim de obter filmes com orientação preferencial (002). Após o crescimento, medidas de caracterização permitiram concluir qual dos tempos possui maior influência na orientação preferencial (002).

Através da difração de raios-X, foram analisados dois conjuntos, onde no primeiro o tempo de purga foi aumentado e o de pulso foi mantido constante. No segundo, o tempo de purga foi mantido constante e o de pulso foi variado. Os resultados mostraram filmes com boa qualidade cristalina, com os tamanhos de cristalito da ordem de 18 nm, coerentes com medidas feitas anteriormente pelo grupo.

No conjunto em que o tempo de purga mudou, a orientação preferencial em (002) aumentou bastante com um maior tempo, onde a razão das áreas dos picos indo de 13% e chegando à quase 70%. Com o aumento no tempo de pulso em 1s, a razão chegou à 60 %, porém o aumento não se manteve para o tempo de 2 s, sendo uma forte indicação que o aumento no tempo de purga é mais determinante para o crescimento de filmes com orientação preferencial (002), dado que mesmo com um aumento por um fator 4 nos tempos de pulso os valores se mantiveram em torno de 60%, dentro do erro experimental de 10%.

Com as medidas de elipsometria os valores do índice de refração foram coerentes com o esperado [13], e analisando as cores dos filmes, os valores de n e d foram coerentes com a cor

de cada um dos filmes, a partir da análise apenas da interferência construtiva da luz refletida por cada amostra.

As medidas de espessura foram de extrema importância para a determinação da taxa de crescimento do filme. Para produzir dispositivos de SAW, o controle na espessura do filme é imprescindível. Os valores obtidos pelas duas técnicas variaram apenas 13,8%, o que é uma boa indicação para crescimentos futuros. Com base nas taxas de crescimento, é possível afirmar que as medidas de espessura por perfilometria são mais confiáveis, de 2,3 Å/ciclo, mais próximo da taxa informada pelo fabricante. de 2 Å/ciclo.

O crescimento de filmes de ZnO por ALD, alterando os tempos de pulso e de purga, foram muito proveitosos, e os resultados mostraram que o aumento no tempo de purga, entre 6 e 8 segundos, pode levar a filmes aplicáveis em dispositivos de SAW, devido à sua alta piezoelectricidade.

Além da familiarização com a técnica, foram aprendidos três tipos de caracterizações, sendo possível colocar em prática diversos conhecimentos aprendidos durante a graduação. Desta forma, ao final do curso de Física, com o trabalho realizado na Monografia, pude me tornar apto ao crescimento de filmes por ALD, além de ser possível caracterizá-los e analisar dados de medidas de difração de raios-X, elipsometria e perfilometria.

Referências Bibliográficas

- [1] Tommi Tynell and Maarit Karppinen. Atomic layer deposition of zno: a review. *Semiconductor Science and Technology*, 29(4):043001, 2014.
- [2] Mohd Rosydi Zakaria, Shazlina Johari, Mohd Hafiz Ismail, and Uda Hashim. Characterization of zinc oxide (zno) piezoelectric properties for surface acoustic wave (saw) device. In *EPJ Web of Conferences*, volume 162, page 01055. EDP Sciences, 2017.
- [3] Ü Özgür, Ya I Alivov, Chunli Liu, A Teke, MA Reshchikov, S Doğan, VCSJ Avrutin, S-J Cho, and H Morkoç. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4):11, 2005.
- [4] Steven M George. Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 110(1):111–131, 2009.
- [5] Howard F McMurdie, Marlene C Morris, Eloise H Evans, Boris Paretzkin, Winnie Wong-Ng, Lisa Ettlinger, and Camden R Hubbard. Standard x-ray diffraction powder patterns from the jcpds research associateship. *Powder Diffraction*, 1(2):64–77, 1986.
- [6] Diego Scolfaro da Silva et al. Filmes finos de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{O}$ crescidos por spray pirólise. 2017.
- [7] Rodrigo Oliveira Tambellini. Caracterização de filmes piezoelétricos de zno para dispositivos acústicos. Technical report, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

-
- [8] Bernard Dennis Cullity and Stuart R Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Education, 2014.
- [9] Walter R Runyan and Thomas J Shaffner. *Semiconductor measurements and instrumentation*, volume 112. McGraw-Hill New York, 1975.
- [10] Peter Zaumseil. High-resolution characterization of the forbidden si 200 and si 222 reflections. *Journal of applied crystallography*, 48(2):528–532, 2015.
- [11] Ji-Li Tian, Hua-Yu Zhang, Gui-Gen Wang, Xin-Zhong Wang, Rui Sun, Lei Jin, and Jie-Cai Han. Influence of film thickness and annealing temperature on the structural and optical properties of zno thin films on si (1 0 0) substrates grown by atomic layer deposition. *Superlattices and Microstructures*, 83:719–729, 2015.
- [12] Peter B Johnson and R-W_ Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12):4370, 1972.
- [13] Refractive Index. Optical constants of ZnO (Zinc monoxide), url = <https://refractiveindex.info/?shelf=mainbook=ZnOpage=Stelling>, urldate = 2018-11-18.