

Relatório Final de F530
Instrumentação

Medidas de condutividade *in situ* em fimes finos intercalados II

Aluno: David Albuquerque Cusmovas
Orientadora: Profa. Annette Gorenstein
Departamento de Física Aplicada
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas

Junho / 2003

Resumo do Projeto

O projeto teve como objetivo a construção e testes de um sistema para medida de condutividade *in situ* em filmes finos de óxidos de metais de transição.

O projeto se dividiu em duas fases; uma delas na realização de experimentos com o sistema de medida de condutividade em filmes de NiO_x que tiveram sua arquitetura construída através do processo de litografia.

A outra fase seria a análise da dependência da condutividade eletrônica com a temperatura em filmes de NiO_x, com medidas obtidas no sistema de medida de condutividade pertencente ao Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas. Os resultados seriam comparados com as medidas de condutividade obtidas com o sistema construído em um intervalo próximo da temperatura ambiente. Isto não foi realizado devido à quebra de um equipamento durante uma fase de testes.

Atividades Realizadas

Na fase final do projeto realizamos experimentos de medida de condutividade em amostras com filmes finos de Óxido de Níquel. O filme de Óxido de Níquel foi depositado pela técnica de sputtering r.f. sobre dois substratos de titânio com arquiteturas previamente contruídas pela técnica de litografia. Os filmes de Óxido de Níquel foram depositados sobre estes substratos a partir de alvo metálico em atmosfera de Ar/O₂. O equipamento utilizado foi um sistema de deposição Balzers BAE 250, alimentado com uma fonte r.f. (13,5 MHz) da Advanced Energy, com gerador RFX-600 e Tuner ATX-600.

A câmara era evacuada inicialmente a uma pressão de $2,9 \times 10^{-6}$ mbar. Em seguida, introduzia-se o oxigênio e o Argônio na Câmara até uma pressão de

$6,8 \times 10^{-3}$ mbar, valor da pressão durante a deposição. Os fluxos de O_2 (2,0 sccm) e Ar (44 sccm) eram medidos e controlados por fluxômetros Edwards mod. 1605. O tempo de deposição foi de 6min e a potência de 100W. Após a deposição do filme obtivemos duas amostras (figura 1).

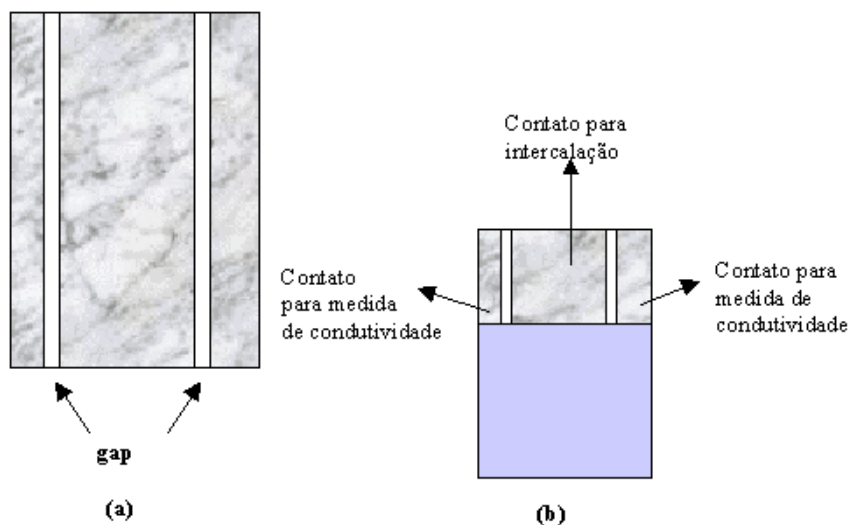


Figura 1 - (a) nova arquitetura de substrato (b) filme depositado sobres este substrato (vista frontal)

Antes do experimento de medida de condutividade foi realizado uma voltametria cíclica de 20 ciclos com os seguintes parâmetros: limites de potencial 0,5V a -0,5V e velocidade de 20mV/s. A realização da voltametria foi feita com a amostra mergulhada em uma solução de 0,1M de KOH, sendo o eletrodo de referência Calomelano saturado e o contra-eletrodo um fio de platina. A voltametria foi realizada para verificar se o processo de intercalação/deintercalação está ocorrendo na amostra, ou seja, se os íons (H^+) estão conseguindo entrar e sair do filme de Óxido de Níquel de acordo com o potencial imposto entre os eletrodos e a amostra. (figura 2)

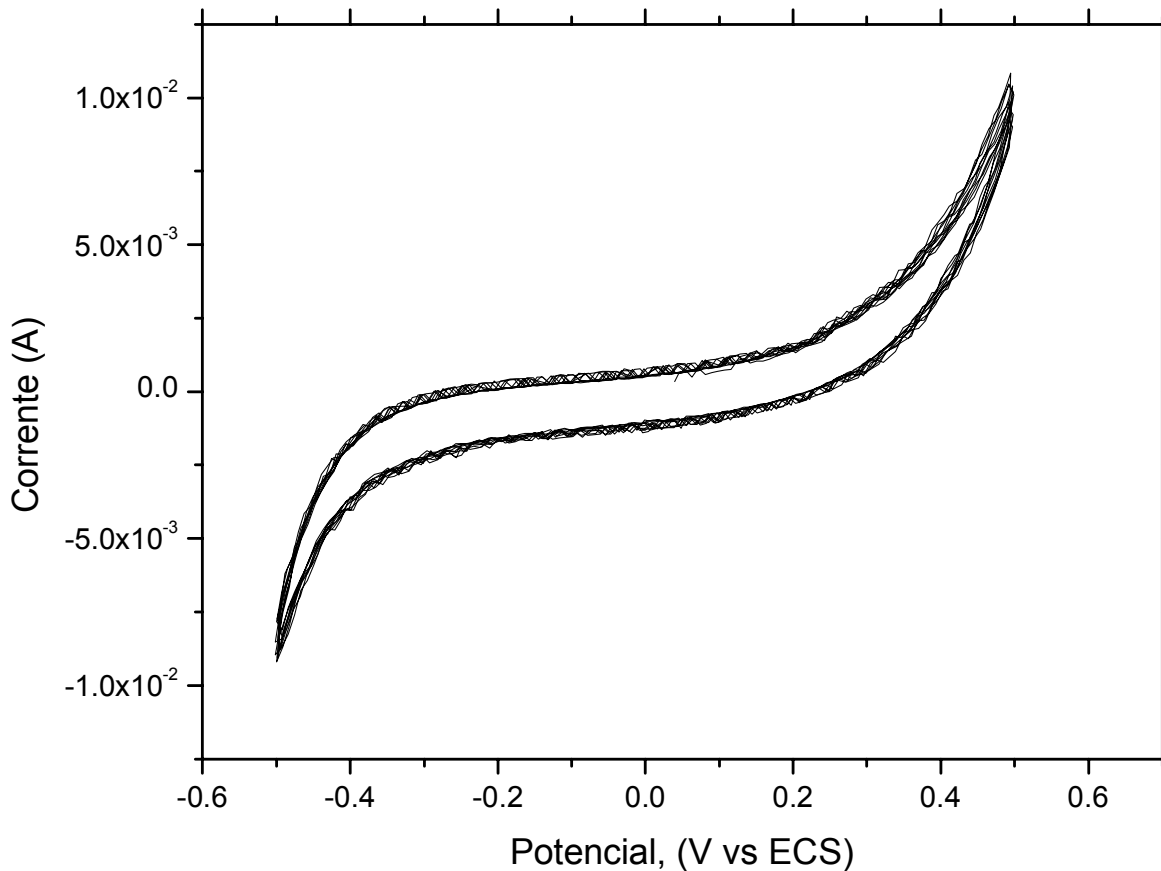


Figura 2 - Voltametria cíclica do filme de Óxido de Níquel sobre substrato de titânio metálico

A voltametria mostrada na figura 2 tem um área menor do que a esperada, ou seja, os íons de H^+ não estão conseguindo entrar e sair do filme com a eficiência desejada. Como o processo de intercalação/deintercalação não estava ocorrendo como deveria, decidimos fazer um teste.

Uma amostra com substrato de ITO (Indium Tin Oxide) havia sido depositada sob as mesmas condições de deposição da amostra utilizada. Utilizamos esta amostra para uma voltametria cíclica (figura 3) com os mesmos parâmetros da amostra com substrato de titânio. Desta forma, poderíamos compará-las para podermos entender a causa do comportamento da amostra de interesse.

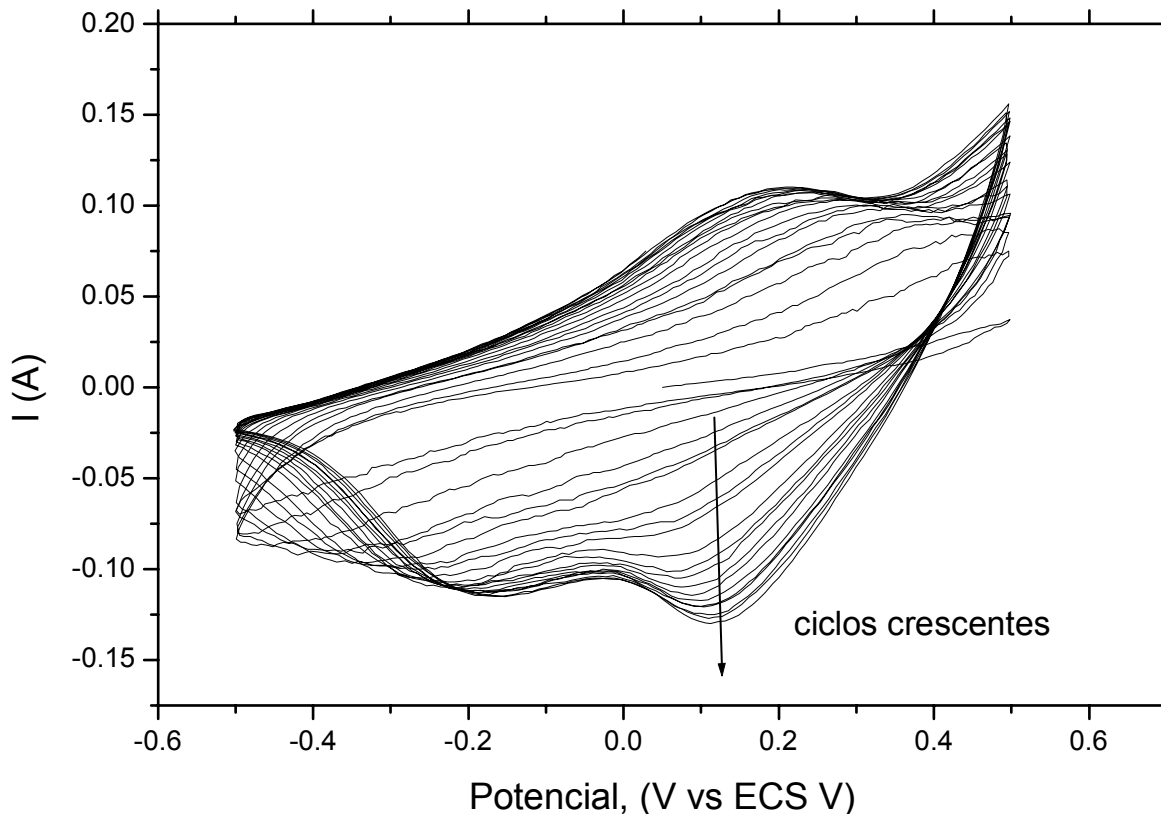


Figura 3 - Voltametria cíclica do filme de Óxido de Níquel sobre substrato de ITO

A voltametria da amostra teste mostra que a área de sua curva foi aumentando a cada ciclo até um dado momento onde a área permaneceu praticamente a mesma. Isto pode ocorrer porque a cada ciclo a estrutura cristalina do filme de Óxido de Níquel se abre para a entrada dos íons, tornando mais acessíveis os seus sítios iônicos com a ciclagem. Desta maneira, os íons podem entrar cada vez mais na estrutura do filme, aumentando em cada ciclagem o número de íons que possam entrar e sair do filme de Óxido de Níquel. Isto é observado através do aumento da área sob a curva da figura 3, ao longo da ciclagem.

Dada as voltametrias realizadas em ambas as amostras, atribuímos o comportamento diferenciado ao único parâmetro diferente, o substrato. O substrato de titânio construído pela técnica de litografia foi armazenado durante aproximadamente cinco meses, durante este tempo o filme de titânio metálico criou uma fina camada de óxido resistivo, tornando o seu contato com o filme de Óxido de Níquel depositado posteriormente de baixa qualidade. Assim, se

aplicarmos um mesmo potencial entre os eletrodos teríamos uma corrente de íons maior para um filme de condutividade melhor (substrato de ITO) e uma corrente menor para um filme com menor condutividade (substrato de titânio oxidado). É isto o que as curvas de voltametria nos mostram.

Devido à falta de tempo para construirmos novos substratos pela técnica de litografia com a arquitetura desejada, utilizamos um substrato que fora construído junto aos anteriores, para realizarmos uma nova deposição do filme de Óxido de Níquel em novas condições de deposição. Na deposição deste filme foram feitas quatro amostras teste com substrato de ITO, além da amostra de interesse. As condições de deposição foram as seguintes: pressão inicial de $1,3 \times 10^{-6}$ mbar; pressão durante a deposição de $7,1 \times 10^{-3}$ mbar; fluxo de Argônio de 45 sccm; fluxo de Oxigênio de 3,0 sccm; Potência de 100 W e tempo de deposição de 20 min.

Após a deposição foi realizada uma voltametria cíclica de 10 ciclos sobre uma amostra teste com os seguintes parâmetros: limites de potencial 0,6V a -0,6V e velocidade de 20mV/s.

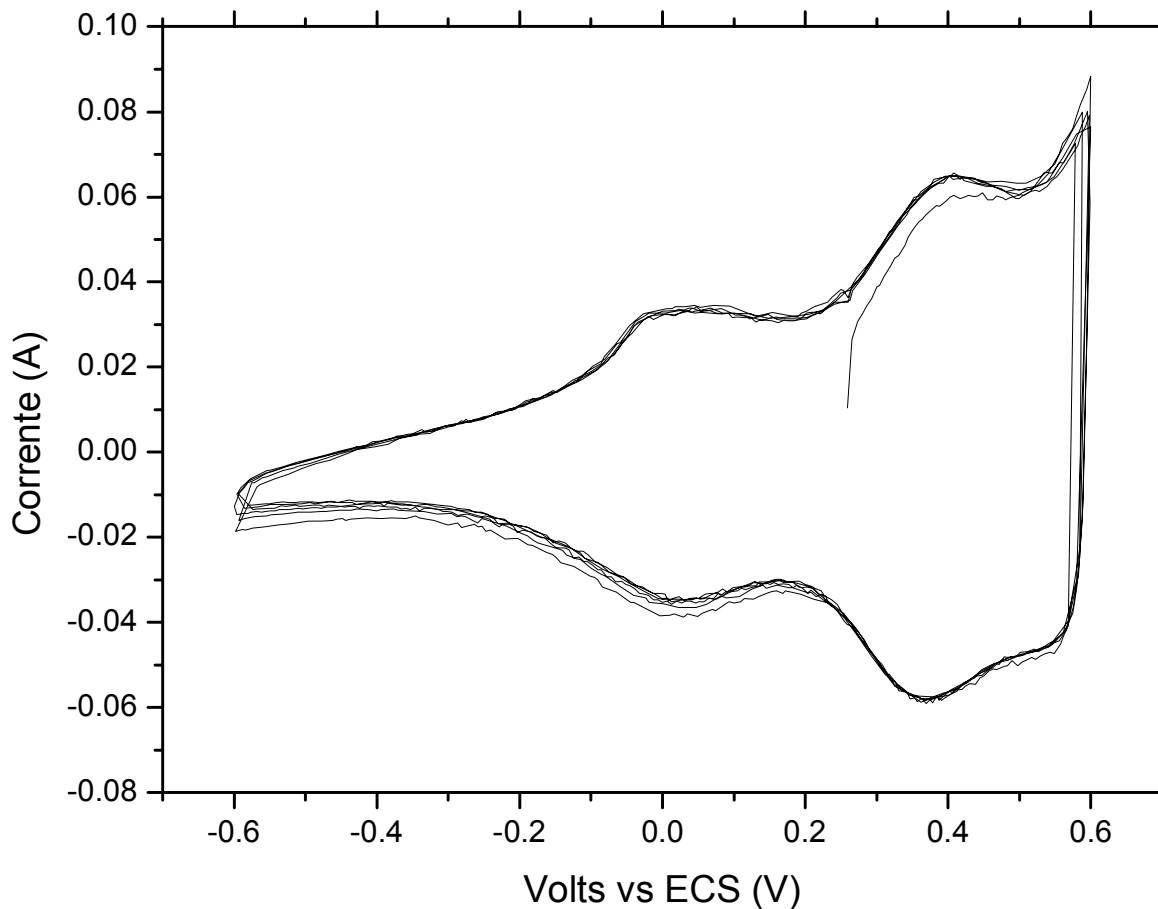


Figura 4 - Voltametria cíclica do filme de Óxido de Níquel sobre substrato de ITO em amostra teste

Apesar do comportamento da curva de voltametria ter a característica que esperávamos, o filme de Óxido de Níquel soltou-se do substrato de ITO em algumas regiões. Para uma segunda amostra teste, o filme de Óxido de Níquel novamente descolou-se do ITO durante a voltametria. Desta forma, concluímos que o filme de Óxido de Níquel não conseguiu aderir à superfície do substrato de ITO adequadamente. Assim, a nossa única escolha foi realizar uma voltametria na amostra de interesse, pois o filme poderia ter uma melhor aderência com o substrato de titânio. A voltametria (figura 5) foi realizada com os mesmos parâmetros das amostras teste.

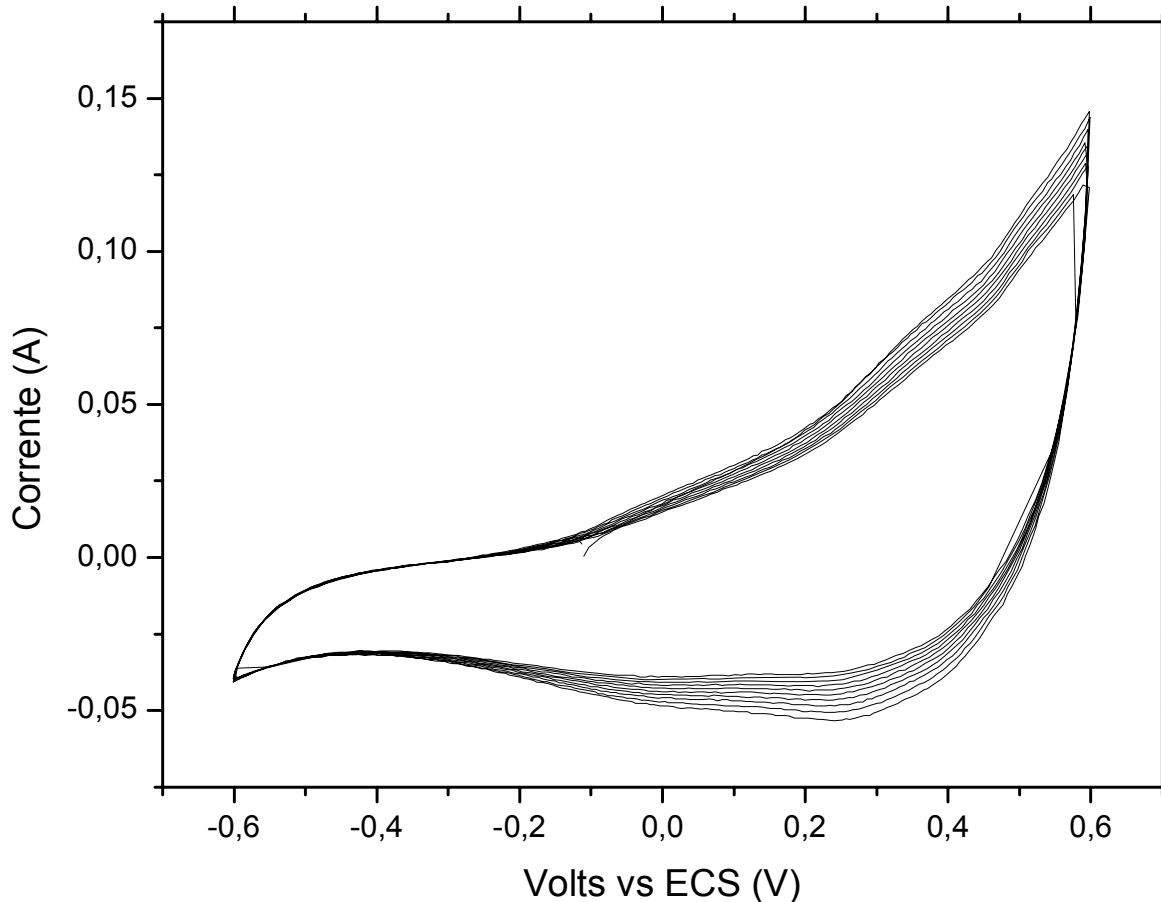


Figura 5 - Voltametria cíclica sobre filme de Óxido de Níquel e substrato de titânio metálico

A voltametria nos mostra que a área de sua curva foi diminuindo a cada ciclagem, ou seja, a eficiência do processo de intercalação/deintercalação estava diminuindo. Isto só poderia ocorrer se o filme de Óxido de Níquel estivesse descolando de seu substrato. Pudemos observar algumas regiões aonde o filme se descolou.

Apesar da curva de voltametria não ter apresentado um bom comportamento foi realizado um experimento de medida de condutividade nesta amostra. O procedimento deste experimento é descrito no projeto antecessor. As medidas de condutividade estão mostradas na figura 6.

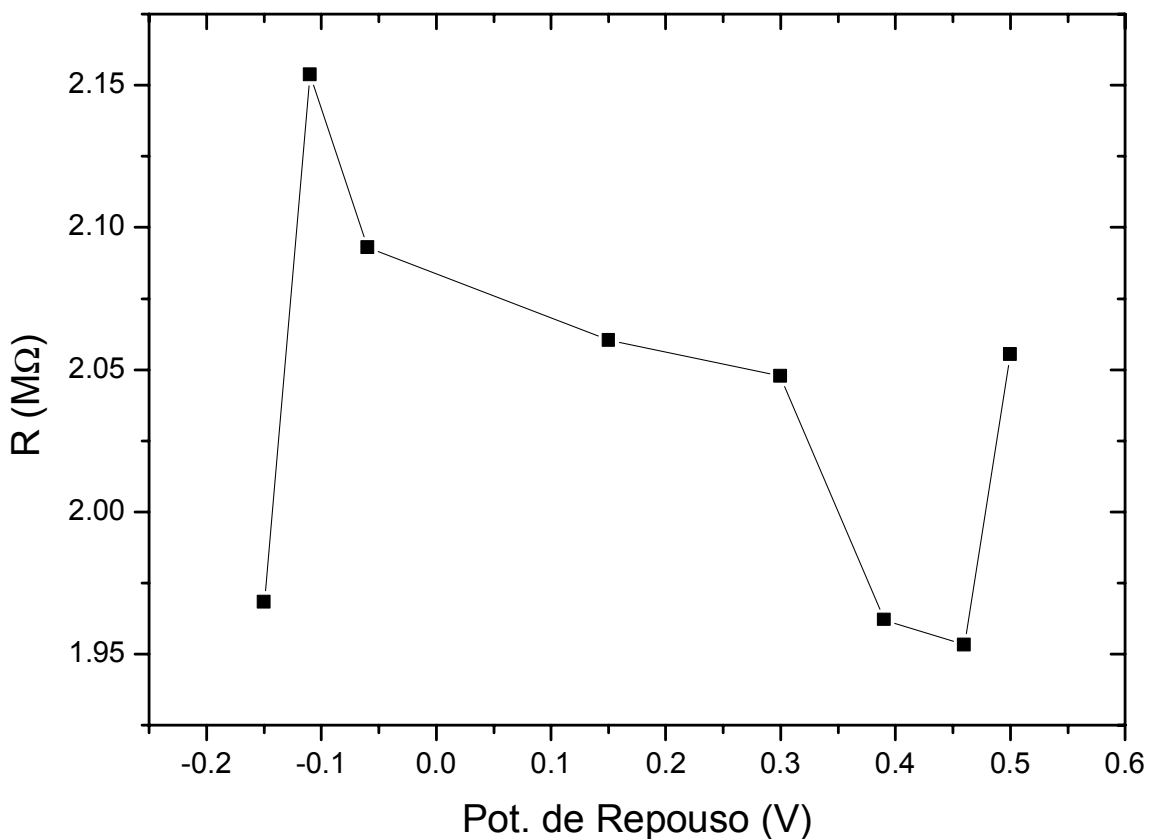


Figura 6 - Medida de condutividade da amostra de NiO_x com substrato de titânio metálico

A resistência do filme para um potencial de repouso de -0,15V tem um valor próximo de 1,97 MΩ, e existe pouca variação deste valor com o grau de intercalação. No entanto, esperávamos que a variação da resistência fosse de várias ordens de grandezas com a intercalação dos íons, o que não ocorreu. A resistência do filme permaneceu sempre na mesma ordem de grandeza, embora tenha sofrido alguma variação.

Conclusão

O experimento medidas de condutividade em NiO_x em função da temperatura não foi realizado pois o equipamento que controla a temperatura durante a medida de condutividade apresentou defeitos durante um teste. O equipamento foi mandado para a oficina eletrônica e até hoje não foi consertado.

Os filmes tiveram problemas de aderência com o substrato ou o substrato apresentou sinais de oxidação devido ao longo tempo de armazenamento. Mesmo assim realizamos um experimento de medida de condutividade. Os dados obtidos estão sendo estudados pois sabe-se, através da literatura, que a condutividade do filme de Óxido de Níquel ao sofrer o processo de intercalação sofre uma mudança de várias ordens de grandeza, o que não está ocorrendo com as nossas amostras. O projeto está sendo financiado pelo PIBIC/CNPq e terá o seu término em um mês.