



Propriedades estruturais, ópticas e elétricas do sistema de multicamadas $(\text{ZnO}/\text{Nb})_3/\text{ZnO}$ e de co-deposição ZnO-Nb

Structural, optical and electrical properties in $(\text{ZnO}/\text{Nb})_3/\text{ZnO}$ multilayers system and ZnO-Nb co-deposition

A. H. N. Melo^{1*}; J. M. Santos¹; O. M. Sousa¹

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49000-100, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

*adolfohnmelo@gmail.com

(Recebido em 13 de abril de 2016; aceito em 24 de maio de 2016)

Os óxidos condutores transparentes (TCOs) são muito pesquisados devido a sua grande aplicabilidade em células solares e eletrônica invisível, na qual filmes finos de ZnO tem sido ótimos candidatos para estes sistemas. No entanto, não há estudos de sistemas de multicamadas ou co-deposição ZnO-metal para desenvolver as propriedades ópticas e elétricas dos TCOs. Neste trabalho, filmes finos de multicamadas ZnO/Nb/ZnO/Nb/ZnO/Nb/ZnO e um sistema de co-deposição foram fabricados por sputtering em função da espessura de Nb. As propriedades de transmissão e absorção óptica foram analisadas revelando transparência superior a 80% e 50% para o dispositivo com menor e maior espessura de Nb respectivamente. As propriedades elétricas das amostras apresentaram comportamento de condução não ôhmica em baixas tensões e ôhmica para altas tensões. O ciclo histerético *I-V* apresentou comportamento antiferroelétrico, na qual pode ser observado um efeito de comutação resistiva. Os resultados mostram que estes dispositivos apresentam uma nova classe de memórias, as memórias antiferroelétricas de acesso aleatório (ARAM).

Palavras-chave: ZnO, multicamadas, antiferroeletricidade

The transparent conducting oxides (TCOs) are very studied due to their wide application in solar cells and invisible electronics, in which thin films of ZnO has been great candidates for these systems. However, there is no study of multilayers or ZnO-metal co-deposition systems to improve the optical and electrical properties of the TCOs. In this work, multilayers ZnO/Nb/ZnO/Nb/ZnO/Nb/ZnO thin films and a co-deposition system were fabricated by sputtering in function to Nb thickness. The optical transmission and absorption properties were analyzed revealing transparency greater than 80% and 50% to the device with thicker Nb and greatest Nb thickness respectively. The electrical properties of the samples presented a conduction behavior non-ohmic at low bias voltage and ohmic behavior at high bias voltage. The hysteretic cycle *I-V* presented antiferroelectric behavior, in which a resistive switching effect could be observed. The results showed that these devices presented a new memory class, the antiferroelectric random access memories (ARAM).

Keywords: ZnO, multilayers, antiferroelectricity

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de ZnO tem sido extensivamente estudados por causa de suas aplicações como óxidos condutores transparentes (TCOs - *transparent conducting oxides*) em células solares e dispositivos ótico-eletrônicos [1,2]. O ZnO é um semicondutor com energia de *band gap* 3,37 eV, e sua estrutura cristalina envolve estrutura policristalina quando obtido em forma de filmes finos [1,3]. Já foi observado que as propriedades elétricas do ZnO podem ser controladas por defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio ou zinco intersticial, na qual dopagens com elementos selecionados pode ser um método para desenvolver tanto as propriedade elétricas, quanto óticas [3]. Num trabalho anterior mostramos que filmes finos de Nb em multicamada com ZnO pode aumentar a condutividade elétrica [4] melhorando a mobilidade eletrônica [2]. Sistemas construídos em estruturas tipo sanduíche isolante-metal-isolante já foram utilizados para fabricar TCOs, os quais se mostraram ser candidatos promissores por apresentar baixa resistência de placa, alta transparência na faixa do visível e baixa espessura metálica, uma vez que espessuras na ordem de aproximadamente 10 nm já se fazem suficientes [5]. Por outro lado, já foi observado

que filmes finos de TiO_2 dopado com Nb exibem baixa resistividade de $\sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [6] e sistemas apresentando filmes finos de ZnO dopado com Nb preparados por deposição a laser pulsado (PLD) mostraram transparência ao redor de 80% no espectro visível associado a resistividade de $8.95 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, onde a energia de *band gap* nesses dispositivos dependeram fortemente da espessura da camada de Nb, aumentando de 3,28 para 3,53 eV [7]. Entretanto, multicamadas de ZnO/Nb crescidos por *sputtering*, apresentaram transparência ao redor de 58%, na qual a espessura do metal foi controlado (27 nm) de forma a garantir uma resistividade de $0,1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [4]. Contudo, não há estudos relacionados a dispositivos em tricamadas metálicas ZnO/metal/ZnO/metal/ZnO/metal/ZnO e como a espessura do metal pode influenciar as propriedades cristalinas, ópticas e elétricas.

Dessa forma, neste artigo objetivou-se analisar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos em multicamadas $[\text{ZnO}/\text{Nb}]_3/\text{ZnO}$ e em co-deposição ZnO-Nb crescidos sobre vidro através da técnica de *sputtering*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Sistemas em multicamadas de $[\text{ZnO} (30 \text{ nm}) / \text{Nb} (t)]_3 / \text{ZnO} (30 \text{ nm})$ e em co-deposição ZnO (30 nm) / $[\text{ZnO-Nb}] (t) / \text{ZnO} (30 \text{ nm}) / [\text{ZnO-Nb}] (t) / \text{ZnO} (30 \text{ nm}) / [\text{ZnO-Nb}] (t) / \text{ZnO} (30 \text{ nm})$, onde t é a espessura, foram depositados sobre vidro por um sistema de *magnetron sputtering* (AJA *International*). Todos os substratos de vidro foram limpos com isopropanol e secos em ar ambiente. A pressão de base foi 6×10^{-6} Torr, e uma pressão de trabalho de argônio foi fixada em 20 mTorr. Um alvo cerâmico de ZnO (99,9%) foi instalado numa fonte com potência RF de 100 W e um alvo de Nb metálico foi instalado numa fonte com potência de 100 W DC. Durante as deposições todas as amostras estiveram em rotação de 40 rpm para uma melhor homogeneização dos filmes no substrato. As espessuras foram determinadas através de um perfilômetro. Em todas as amostras a espessura de ZnO foi mantida em 30 nm, porém a espessura de Nb foi variada de $t = 4,5 \text{ nm}$ a $t = 9 \text{ nm}$ no sistema de multicamadas, enquanto na amostra de co-deposição os alvos de ZnO e de Nb sofreram processo de *sputtering* simultaneamente $[\text{ZnO-Nb}]$ obtendo uma espessura de 13 nm em cada camada. As propriedades cristalinas foram analisadas através de difratometria de raios X (PANalytical EMPERYEAN – $\text{CuK}\alpha$). O espectro de transmissão e absorção óptica foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 100 Scan UV-Vis) variando o comprimento de onda de 200 – 800 nm. As medidas elétricas foram realizadas com uma fonte de tensão e corrente (Agilent Keysight B2901A).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 (a) apresenta os padrões de DRX dos dispositivos em multicamadas (C1 e C2) e em co-deposição (C3). A amostra C1 é a estrutura $[\text{ZnO} (30 \text{ nm}) / \text{Nb} (4,5 \text{ nm})]_3 / \text{ZnO} (30 \text{ nm})$, a amostra C2 é $[\text{ZnO} (30 \text{ nm}) / \text{Nb} (9 \text{ nm})]_3 / \text{ZnO} (30 \text{ nm})$ e C3 é $\text{ZnO} (30 \text{ nm}) / [\text{ZnO-Nb}] (13 \text{ nm}) / \text{ZnO} / [\text{ZnO-Nb}] (13 \text{ nm}) / \text{ZnO} (30 \text{ nm}) / [\text{ZnO-Nb}] (13 \text{ nm}) / \text{ZnO} (30 \text{ nm})$, um esquema da disposição dos filmes finos em tricamadas metálicas está na Fig.1 (b). Pode-se observar que C1, C2 e C3 apresentaram um único pico de difração (002) indicando a alta orientação preferencial ao longo do eixo c, perpendicular ao substrato, apresentando estrutura colunar hexagonal do tipo wurtzita [4,8], entretanto a baixa intensidade do pico indica uma pobre qualidade cristalina. A amostra C2 apresentou melhor qualidade cristalina se comparado a C1. Nenhuma fase relativa à estrutura de Nb foi observada, fato que pode ser associado ao fato das espessuras serem finas o suficiente para gerar sinal necessário para ser detectado, ou por outro lado, os átomos de Nb ocuparam sítios de Zn causando regiões de dopagens na interface entre os filmes.

Quando os átomos de Nb são ejetados do alvo para o substrato durante o processo de *sputtering*, eles colidem com a camada de ZnO recém depositada destruindo superficialmente a qualidade cristalina do ZnO, e então um filme fino mais rugoso de Nb é crescido. Para a espessura de 4,5 nm de Nb, sua camada é fina demais, o que mantém a rugosidade não formando, portanto, uma camada capaz de difratar os raios X incidentes, e dessa forma, a próxima camada de ZnO é formada sobre uma camada não completamente formada de Nb. Por outro lado, quando

a espessura de Nb é 9 nm, a camada é completamente formada minimizando a rugosidade, o que resulta numa condição mais favorável para o filme de ZnO crescer mais cristalino. Contudo, a amostra C3 não possui qualquer camada de Nb, uma vez que provavelmente possui regiões de Nb:ZnO intercalado com camadas de ZnO. Essa deposição simultânea com 13 nm de espessura causa uma perda da qualidade cristalina se comparado com as amostras em multicamadas C1 e C2. Na Fig. 1 (c) está a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS – *Energy Dispersive X-ray*) da amostra C3 apresentando a composição química. A contribuição de Si é devido ao substrato, porém a presença de Ca e de C pode ser atribuído a contaminações nas condições deposição no interior da câmara de deposição do *sputtering* ou ao ambiente durante a medida de EDS.

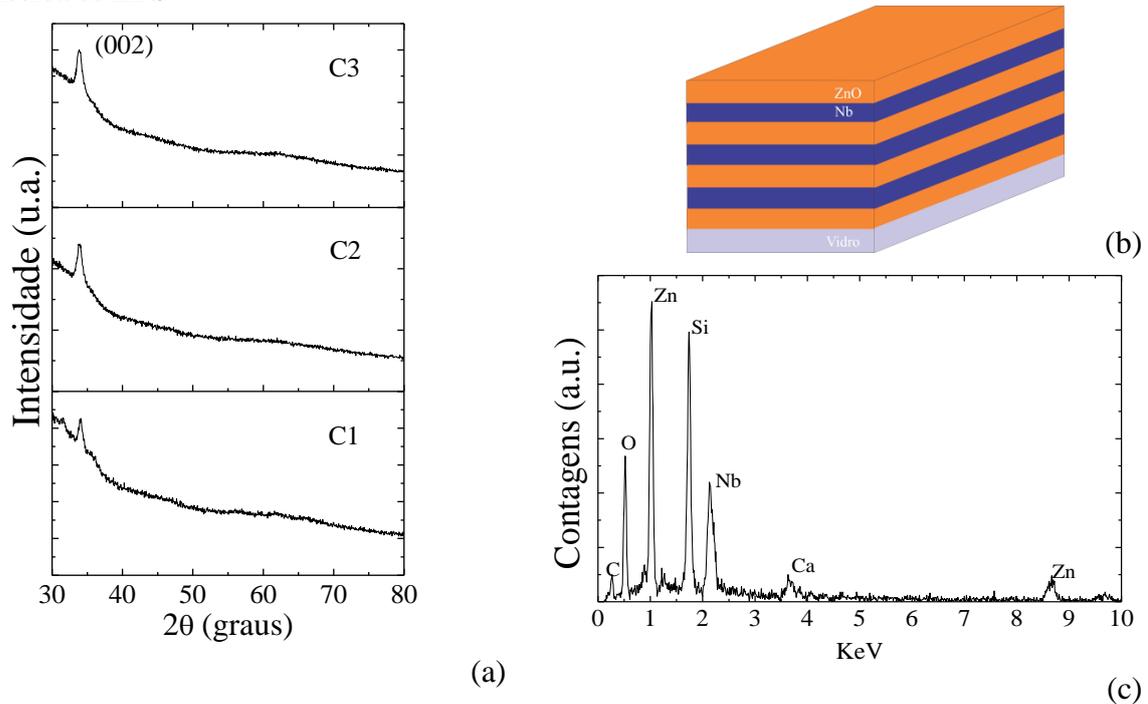


Figura 1 – (a) Padrões de DRX das amostras C1 - [ZnO (30 nm) / Nb (4,5 nm)]₃ / ZnO (30 nm), C2 - [ZnO (30nm) / Nb (9 nm)]₃ / ZnO (30 nm), C3 – ZnO (30 nm) / [ZnO-Nb] (13 nm) / ZnO / [ZnO-Nb] (13 nm) / ZnO (30 nm) / [ZnO-Nb] (13nm) / ZnO (30 nm). (b) Esquema do dispositivo em multicamadas. (c) EDS da amostra C3 mostrando a presença de Nb no dispositivo.

O espectro de transmissão óptica em função do comprimento de onda está mostrado na Fig. 2. A contribuição do substrato foi retirada. A amostra C1 exibiu transmissão ao redor de 82%, porém esse valor diminuiu com o aumento da espessura de Nb, como observado para a amostra C2 que apresentou a mais baixa transmissão na faixa do visível (menor que 50%). Por outro lado, C3 possuiu uma melhor transmissão que C2, em acordo com hipótese das regiões Nb:ZnO em sanduíche com filmes finos de ZnO. Já se sabe que a transmissão óptica de filmes finos de ZnO puro é acima de 80% [4,8], então quando uma camada metálica está presente na estrutura, há mais portadores de carga que absorvem os fóton incidentes.

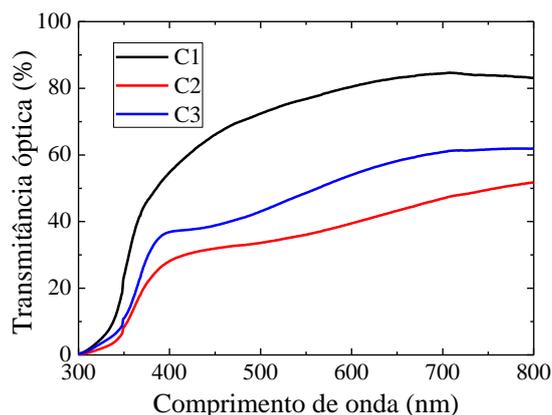


Figura 2 – Espectro de transmissão óptica em função do comprimento de onda para as amostras C1, C2 e C3.

A Fig. 3 apresenta o espectro de absorção óptica em função do comprimento de onda. Extrapolando a região linear de crescimento da absorbância, foi possível calcular a energia de *band gap* [4]. Para as amostras C1 essa energia é 3,31 eV, valor muito próximo ao filme fino de ZnO puro [1]. Com o aumento da espessura de Nb a quantidade de portadores de carga aumenta, e então mais níveis de energia são criados entre a banda de valência e a banda de condução causando maior absorção de fótons com energias menores, implicando numa diminuição na transmissão óptica.

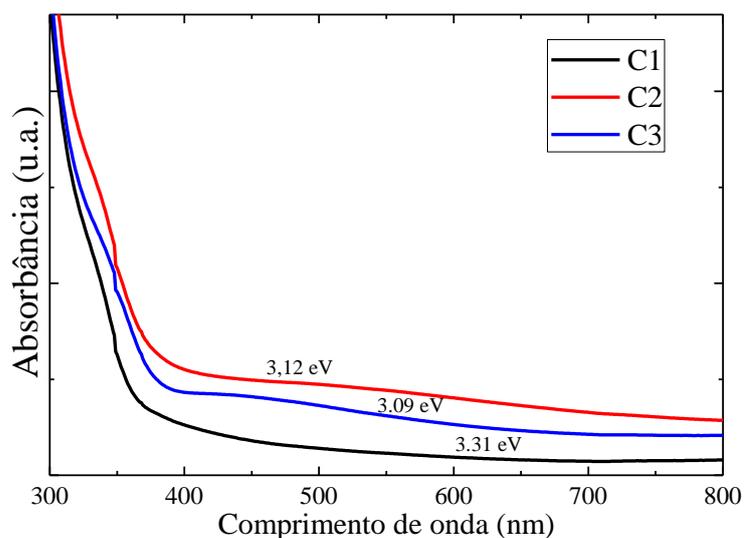


Figura 3 – Espectro de absorção óptica em função do comprimento de onda para as amostras C1, C2 e C3. A energia de *band gap* também é mostrada.

O comportamento elétrico *I-V* da amostra C2 está mostrada na Fig. 4. Num primeiro momento, a amostra apresenta característica de condução não ôhmica (caminho 1), resultado de armadilhas dentro da matriz do filme. Essas armadilhas criam níveis de energia na banda proibida que capturam elétrons que vem do catodo e, assim, a condução é baseada em efeito de tunelamento entre sítios vizinhos. Uma vez que a tensão aumenta, mais elétrons tunelam e são conduzidos pela matriz isolante. No segundo momento, todos os estados disponíveis estão preenchidos e então a amostra comuta para um comportamento ôhmico (caminho 2). Contudo, na tensão de 0 V dispositivo comuta para o estado de menor resistência, na qual o caráter não ôhmico é observado obedecendo a lei de Child ($I \propto V^2$) (caminho 3). Acredita-se que a

polarização de dipolos elétricos no interior do dispositivo contribuíram para o mecanismo de condução, onde na tensão de 0 V a polarização se desfaz, típico comportamento antiferroelétrico, o que explica a comutação para o estado de maior resistência. Em altas tensões positivas ocorre a polarização antiferroelétrica oposta ao caminho 1, comutando o dispositivo novamente ao estado de menor resistência (caminho 4). A mudança no mecanismo de condução está relacionada à polarização e a flexão da barreira de Schottky, que resulta no aumento ou diminuição da resistênsica de contato. Associado a antiferroeletricidade há a característica do efeito armadilhamento-desarmadilhamento de cargas, na qual, com o aumento do número de ciclos da histerese, os defeitos móveis como vacâncias de oxigênio são preenchidos e nenhuma histerese antiferroelétrica é observada. Sumara et al. (2013) [9] analisaram a o efeito da mudança no comportamento da curva I - V em um filme fino de monocristal de PbZrO_3 , na qual observaram as propriedades antiferroelétricas apresentando comportamento de comutação resistiva entre estados de alta e baixa resistência. As propriedades de comutação resistiva antiferroelétricas em materiais ainda é uma área emergente na qual ainda necessita de análises mais profundas, contudo, podem ser utilizadas em memórias antiferroelétricas de acesso aleatório (ARAM – *Antiferroelectric Random Access Memories*).

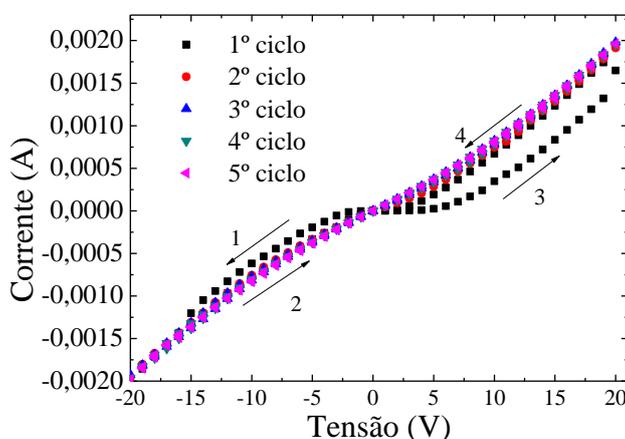


Figura 4 – Comportamento I - V da amostra C2. Setas indicam o sentido da varredura.

4. CONCLUSÃO

Filmes finos de multicamadas $[\text{ZnO}/\text{Nb}]_3/\text{ZnO}$ e de co-deposição foram depositados por *sputtering* e obtiveram alta orientação cristalina ao longo do eixo c , apresentando 82% de transparência para a amostra com menor espessura de nióbio (4,5 nm). A amostra C2 apresentou transparência aproximadamente de 50% na região do visível para uma espessura de 9 nm de Nb. A absorção ótica foi maior quanto maior a espessura de Nb, entretanto o dispositivo C3 apresentou absorção ótica intermediária em relação aos dispositivos C1 e C2. Os valores de *band gap* foram dependentes da espessura de Nb, porém o sistema de co-deposição resultou em um *band gap* menor (3,09 eV). As propriedades elétricas foram analisadas, na qual as amostras demonstraram comportamento antiferroelétrico apresentando um efeito de comutação resistiva que podem ser utilizados para análises em memórias antiferroelétricas de acesso aleatório (ARAM).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zi-qiang X, Hong D, Yan L, Hang C. Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c -axis-orientated $\text{ZnO}:\text{Al}$ thin films. *Mater Sci Semicond Process.* 2006; 9(1):132–135, doi: 10.1016/j.mssp.2006.01.082.
2. Sahu DR, Huang JL. Dependence of film thickness on the electrical and optical properties of $\text{ZnO}-\text{Cu}-\text{ZnO}$ multilayers. *Appl Surf Sci.* 2006; 253(2):915–918, doi:10.1016/j.apsusc.2006.01.035.

3. Sahu DR. Properties of doped ZnO thin films grown by simultaneous dc and RF magnetron sputtering. *Mater Sci Eng B*. 2010; 171(1): 99–103, doi:10.1016/j.mseb.2010.03.080.
4. Melo MA, Silva PB, Macêdo MA. Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO/Nb/ZnO Multilayer Thin Films. *Advanced Materials Research*. 2014; 975: 238–242, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.975.238.
5. Klöppel A, Kreigseis W, Meyer BK, Scharmann A, Daube C, Stollenwerk J, Tube J. Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties. *Thin Solid Films*. 2000; 365(1):139–146, doi:10.1016/S0040-6090(99)00949-9.
6. Yamada N, Hitosugi T, Kasai J, Hoang NLHS, Nakao S, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T. Transparent conducting Nb-doped anatase TiO₂ (TNO) thin films sputtered from various oxide targets. *Thin Solid Films*. 2010; 518(11): 3101–3104, doi:10.1016/j.tsf.2009.07.205.
7. ShaoJ, Dong W, Li D, Tao R, Deng Z, Wang T, Meng G, Zhou S, Fang X. Metal-semiconductor transition in Nb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2010; vol. 518(18): 5288–5291, doi:10.1016/j.tsf.2010.04.068.
8. Devi V, Kumar M, Shukla DK, Choudhary RJ, Phase DM, Kumar R, Joshi BC. Structural, optical and electronic structure studies of Al doped ZnO thin films. *Superlattices Microstruct*. 2015; 83:431–438, doi:10.1016/j.spmi.2015.03.047.
9. Sumara IJ, Szot K, Majchrowski A, Roleder K. Effect of resistive switching and electrically driver insulator-conductor transitions in PbZrO₃ single crystals. 2013; 210(3):503-512, doi:10.1002/pssa.20122856