

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Erica Pereira da Silva

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE
ZINCO**

Sorocaba
2012

Erica Pereira da Silva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

Sorocaba

2012

Silva, Erica.

Síntese e caracterização de filmes finos de
óxido de zinco / Erica Pereira da Silva, 2012

84 f.

Orientador: Jose Roberto Ribeiro Bortoleto

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Óxido de zinco. 2. RF magnetron sputtering. 3.
Morfologia de superfície. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ERICA PEREIRA DA SILVA,
DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 29 dias do mês de fevereiro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Auditório do Campus Experimental de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Campus Experimental de Sorocaba, Profa. Dra. MONICA ALONSO COTTA do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ERICA PEREIRA DA SILVA, intitulada "Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: _____ APROVADA _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Profa. Dra. MONICA ALONSO COTTA


Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre ao meu lado, me dando serenidade para aceitar as coisas que não posso modificar, força para modificar aquelas que posso e sabedoria para identificar uma da outra.

Ao meu orientador Prof. Dr, José Roberto Ribeiro Bortoleto, por todo o apoio, conhecimento, paciência e dedicação.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz, por toda a colaboração e conhecimento transmitido.

À Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, por toda a colaboração e conhecimento transmitido.

Ao Prof. Dr. Steven Frederick Durrant pelas análises no espectrômetro UV-Vis-NIR.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, pelas análises de difração de raios-X.

Ao Sr. Gilvan da Silva Junior do grupo Schaeffler pela análise de EDS.

A minha amiga Ellen, por seu companheirismo, amizade, dedicação e colaboração em todas as análises e síntese dos filmes.

À Rita pela colaboração, solidariedade, disponibilidade em ajudar e amizade.

Aos alunos da graduação Michel e Caio por toda colaboração.

Aos amigos do laboratório, Péricles, Andressa e Cesar.

A minha mãe, Marli, por toda dedicação, pelo incentivo, compreensão, paciência e principalmente por todo seu carinho e amor.

A minha filha, Isabela, por sua compreensão, paciência e seu amor.

Ao meu noivo, Beto, por ter me incentivado e me apoiado nos momentos difíceis.

Às agências CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto.

E. P. SILVA – **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2012. 80f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2012.

RESUMO

Neste trabalho filmes finos de ZnO foram depositados em substratos de vidro pela técnica de *RF magnetron sputtering*. Como precursores foram utilizados um alvo de zinco metálico e gás oxigênio. Duas séries de filmes finos de ZnO foram obtidas. Na primeira, foram obtidos filmes de ZnO eletricamente isolantes com transmitância óptica acima de 80%. Na segunda série de deposição, os filmes finos de ZnO também apresentaram transmitância óptica na região do visível em torno de 80%. Porém, nesta série os filmes apresentaram baixos valores de resistividade elétrica, em torno de $1,6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Os resultados de morfologia superficial das duas séries, mostraram que as estruturas de grãos dos filmes finos de ZnO evoluíram em tamanho e altura com o aumento da espessura. As análises de difração de raios X realizadas para os filmes de ZnO mostraram um pico preferencial no plano (002), correspondente a estrutura wurtzita do ZnO, classificando os filmes como policristalinos.

Palavras-chave: RF magnetron sputtering, óxido de Zinco, morfologia de superfície, transmitância óptica, resistividade elétrica.

E. P. SILVA – **Synthesis and characterization of zinc oxide thin films**. 2012. 80 f. Monograph (Master in Science and Technology of Materials). São Paulo State University - UNESP, Sorocaba, 2012.

ABSTRACT

In this work ZnO films were deposited on glass substrates by RF magnetron sputtering technique. A target of metallic zinc and oxygen gas were used as precursors. Two series of ZnO thin films were obtained. In the first ZnO films were obtained with high optical transmittance, above 80%, but the films showed a high electrical resistivity. In the second set of depositions, the ZnO thin films also showed a high optical transmittance in the visible region, around 80%. However, this samples had low resistivity values, about $1.6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. The results of the surface morphology of the two series showed that the grain structures of ZnO thin films developed in size and height with increasing thickness. The analysis of X-ray diffraction for the ZnO films showed a peak in the preferred plan (002), corresponding to the ZnO wurtzite structure, classifying films as polycrystalline.

Keywords: RF magnetron sputtering, zinc oxide, surface morphology, optical transmittance, electrical resistivity.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação e Objetivos	1
1.2. Aplicações de filmes TCOs	3
2.1. Introdução ao óxido de zinco	6
2.2. Propriedades estruturais e morfológicas	7
2.3. Propriedades elétricas	10
2.3.1. Condutividade e resistividade elétrica	10
2.3.2. Mobilidade eletrônica e densidade de portadores de carga	11
2.4. Propriedades ópticas	13
2.4.1. Índice de refração	13
2.4.2. Transmitância e Refletância óptica	14
2.4.3. Coeficiente de absorção	15
2.4.4. <i>Gap</i> óptico	16
2.5. Pulverização catódica	19
2.5.1. <i>Magnetron sputtering</i>	20
2.5.2. <i>Sputtering</i> Reativo	22
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1. Deposição dos filmes finos de ZnO	26
3.2. Preparação dos substratos	28
3.3. Técnicas de caracterização	29
3.3.1. Microscopia de Força Atômica	29
3.3.2. Perfilometria	31
3.3.3. Difração de raios X	32
3.3.4. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	34
3.3.5. Transmitância e refletância óptica	35
3.3.6. Método de quatro pontas	37

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. Transição metal óxido	41
4.2. Filmes finos de ZnO série A	44
4.2.1. Transmitância óptica	44
4.2.2. Refletância óptica e índice de refração	45
4.2.3. <i>Gap</i> óptico	46
4.2.4. Morfologia superficial	47
4.2.5. Análise de difração de raios X e determinação do tamanho de grão	51
4.2.6. Análise de EDS	53
4.3. Filmes finos de ZnO série B	54
4.3.1. Transmitância óptica e resistividade elétrica	54
4.3.2. Refletância óptica e índice de refração	56
4.3.3. <i>Gap</i> óptico	57
4.3.4. Morfologia superficial	58
4.3.5. Análise de difração de raios X e determinação do tamanho médio de grão	62
4.3.6. Análise de EDS	63
4.4. Densidade de portadores e mobilidade eletrônica	64
5. CONCLUSÕES	66
PERSPECTIVAS FUTURAS	68
REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Objetivos

Nos últimos anos cresceu muito o interesse no desenvolvimento de filmes finos com espessura nanométrica devido à vasta gama de aplicações que estes novos materiais possuem. Em particular, filmes finos de óxidos transparentes condutivos, conhecidos como TCOs (do inglês *Transparent Conducting Oxide*), possuem inúmeras aplicações na indústria de dispositivos optoeletrônicos, indústria automobilística, construção civil, etc. Os filmes finos TCOs podem ser aplicados principalmente em OLEDs (do inglês *Organics light emitting diodes*), células solares, janelas refletoras de calor, TFTs (do inglês *Thin-Film Transistor*) e sensores químicos [Lee et al., 2010]. Para ser classificado como um TCO o material deve apresentar transparência óptica maior que 80% na região visível do espectro, baixa resistividade elétrica (em torno de $10^{-3} - 10^{-4} \Omega \text{ cm}$), boa estabilidade física e química e reprodutibilidade [Jiang et al., 2009].

Devido a alta transmitância óptica na região do visível e baixa resistividade elétrica em torno de $1,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ o óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), conhecido como ITO, é um dos TCOs mais pesquisado e utilizado na indústria de dispositivos optoeletrônicos [Jiang et al., 2009]. Porém, o ITO possui algumas desvantagens; a principal delas é a escassez do elemento químico índio na natureza, o qual é o principal componente químico do ITO. A abundância dos elementos químicos índio e estanho, que compõe o ITO, são de $10^{-5}\%$ e $3 \times 10^{-3}\%$ em massa na crosta terrestre, respectivamente. Assim, devido a sua escassez na natureza o índio possui também um elevado valor de compra. Estas desvantagens

têm levado os pesquisadores a procurar outros materiais que possam substituí-lo. Nesse contexto, o óxido de zinco (ZnO) dopado é considerado um dos candidatos mais promissores para substituir o ITO, por causa da sua transparência óptica, compatibilidade com o vidro e substratos poliméricos, alta abundância na natureza (0,01%), baixa toxicidade e boa estabilidade química em processos de plasmas [Lee et al., 2010; Jiang et al., 2009]. A dopagem do ZnO tem sido realizada majoritariamente com elementos do grupo III, principalmente com elemento químico alumínio que também é abundante na natureza (7,57%).

O óxido de zinco é um material multifuncional que tem sido investigado desde a década de 1950 e vem sendo empregado em diversas aplicações, incluindo monitores de tela plana, varistores, dispositivos de ondas acústicas superficiais, e sensores para gases [Lee et al., 2010; Jiang et al., 2009; Nomura et al., 2003; Melloch et al.; 1983].

O ZnO é um semicondutor tipo N com energia de *bandgap* de aproximadamente 3,3 eV a temperatura ambiente. Dessa forma, ele absorve radiação ultravioleta devido a transições eletrônicas entre as bandas em comprimentos de onda inferiores a 377 nm. Conseqüentemente, tem se buscado o seu emprego como eletrodo transparente em dispositivos fotovoltaicos [Yamaguchi et al.; 2002; Hiramatsu et al.; 1998] e em monitores de tela plana [Harnagel et al.; 1995].

Em termos dos métodos de síntese, os filmes finos de ZnO têm sido fabricados através de diversos tipos de técnicas, tais como evaporação térmica [Nakanishi et al.; 1999; Souletie et al.; 1988], ablação a laser [Jin et al.; 2001; Ogawa et al.; 1990], MOCVD (do inglês *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) [Djurisic et al.; 2006], CVD térmico (*Chemical Vapor Deposition*) [Souletie et al.; 1988; Ogawa et

al.; 1990; Siah et al.; 2000; Iwata et al.; 2000], epitaxia por feixe molecular [Siah et al.; 2000; Iwata et al.; 2000; Kumar et al.; 2006; Hinze et al.; 2000], *sputtering* por RF [Kumar et al.; 2006; Robbins et al.; 2004], e em menor escala, por PECVD [Robbins et al.; 2004; Li et al.; 2003; Liao et al.; 2010]. Dentre esses métodos, *Magnetron sputtering* é especialmente interessante, porque além de permitir a síntese em baixas temperaturas (inclusive em temperatura ambiente), também tem se relatado alta qualidade dos filmes cristalinos de ZnO [Liao et al.; 2010].

O objetivo deste trabalho é estudar a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas dos filmes finos de ZnO. Os filmes de ZnO foram sintetizados sobre substratos de vidro através da técnica de RF *magnetron sputtering*. A caracterização óptica dos filmes de ZnO foi realizada por espectroscopia óptica no UV-vis-NIR, a caracterização elétrica foi realizada pelo método de quatro pontas e a morfologia superficial foi realizada através de microscopia de força atômica. As medidas de espessura foram obtidas por perfilometria, a cristalinidade dos filmes foi analisada por difração de raios X e a composição química foi investigada por EDS (do inglês *energy dispersive spectroscopy*).

1.2. Aplicações de filmes TCOs

Existem várias aplicações para os filmes finos TCOs. Uma das mais importantes aplicações se encontra em circuitos eletrônicos transparentes. Os filmes finos TCOs possibilitam o desenvolvimento de sistemas inovadores como papel eletrônico, monitores em óculos, monitores em pára-brisas de automóveis e vitrines eletrônicas [Jiang et al.; 2003]. Frequentemente tem se utilizado filmes finos de

óxidos multicomponentes como óxido de zinco e estanho na produção de transistores transparentes em interconexões de circuitos eletrônicos [Ju et al.; 2007; Kim et al.; 2008].

Atualmente, tem se empregado filmes finos TCOs em LCDs (do inglês *Liquid Crystal Displays*), onde são utilizados substratos transparentes revestidos por um filme de TCO, que possui função de eletrodo. Os filmes finos TCOs também vêm sendo aplicados para a produção de telas sensíveis ao toque (*touch screens*) e revestimento de janelas refletoras de calor. Esta última aplicação consiste em revestir um vidro com um filme condutivo e transparente, o qual irá transmitir luz na região do visível e refletir luz na região do infravermelho [Damiani, 2010].

Os filmes finos TCOs também possuem importantes aplicações para a produção de células solares e displays OLEDs. Em células solares o filme fino de TCO é utilizado como um eletrodo, este possui uma função de anodo e atua em conjunto com um catodo para gerar um campo elétrico interno. O objetivo deste campo elétrico é gerar portadores de carga livres [Damiani, 2010]. A Figura 1(a) exibe uma estrutura comum de uma célula solar contendo um filme de ITO.

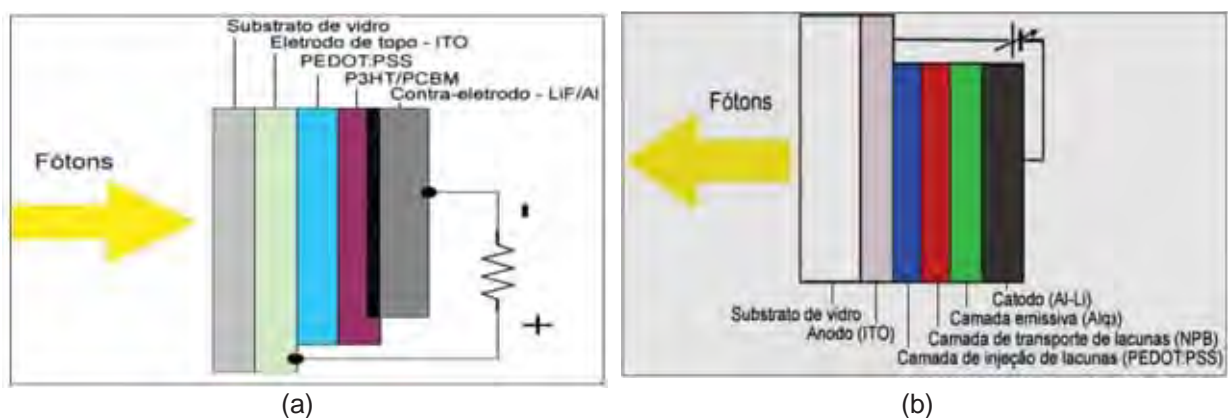


Figura 1: (a) Estrutura de uma célula solar orgânica contendo um filme de ITO; (b) Estrutura comum de um dispositivo [Damiani, 2010].

Muitas vantagens estão associadas com o uso de TCOs em células solares. Entre elas destacam-se a redução do custo da produção, diminuição do consumo de energia durante a sua produção e redução na quantidade de matéria-prima, já que os filmes TCOs possuem espessuras de aproximadamente 1 μm . Contudo, as células solares produzidas com TCOs permanecem com a mesma durabilidade e confiabilidade das células solares convencionais de silício (Si) [Silva, 2010].

Atualmente o número de equipamentos eletrônicos que fazem uso de OLEDs tem crescido muito no mundo. Esse crescimento está associado principalmente à alta resolução que os OLEDs proporcionam e a possibilidade de fabricação em *displays* flexíveis. Os OLEDs têm sido empregados na produção de *displays* de tela plana, em máquinas digitais, celulares e aparelhos eletrônicos em geral [Damiani, 2010].

Os dispositivos OLEDs são produzidos a partir de uma camada orgânica eletroluminescente. Esta camada orgânica fica posicionada entre dois eletrodos. O filme TCO, normalmente de ITO, é utilizado como anodo transparente e para o catodo são utilizados metais como, por exemplo, alumínio. Basicamente, os dispositivos emitem luz quando se aplica uma tensão elétrica nos eletrodos. Essa tensão faz com que portadores de carga livres como elétrons e vacâncias sejam inseridos na camada eletroluminescente e se recombinem gerando *éxcitons* emissores de luz. A cor da luz dependerá do material eletroluminescente utilizado como camada [Damiani, 2010]. Uma estrutura típica de um dispositivo OLED é exibida na Figura 1(b).

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. Introdução ao óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO), é um material da família II-VI também conhecido como Zincita. Geralmente, o ZnO é encontrado na forma da estrutura cristalina wurtzita, que é mais estável a temperatura ambiente e possui parâmetros de rede $a = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm. A razão $c/a = 1,633$ nm para o ZnO está próxima da ideal para uma célula hexagonal onde c/a teórico é $\sim 1,60$ nm. O número atômico (Z) do zinco é igual a 30 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$) e para o oxigênio $Z = 8$ ($1s^2 2s^2 2p^4$). Como na maioria dos elementos do grupo II-IV a ligação do ZnO exibe coordenação tetraédrica. As propriedades de piroeletricidade e piezoeletricidade do óxido de zinco são devido a esta coordenação tetraédrica que faz com que o ZnO apresente uma configuração central e assimétrica [Van de Pol, 1990; Ferreira, 2008].

Por outro lado, como as eletronegatividades absolutas de *Mulliken* do Zn e O são respectivamente 4,74 e 7,54 eV, a ligação Zn-O tem um caráter acentuadamente iônico, onde o Zn^{2+} e o O^{2-} possuem raios iônicos de 0,074 nm e 0,140 nm respectivamente.

O ZnO possui ponto de fusão em torno de 1975 °C, alta abundância na natureza e baixa toxicidade. Ele possui densidade em torno de 5,6 g/cm³ quando está na forma cristalina [Morkoç et al., 2009]. Uma representação esquemática da estrutura cristalina wurtzita do ZnO é mostrada na Figura 2.

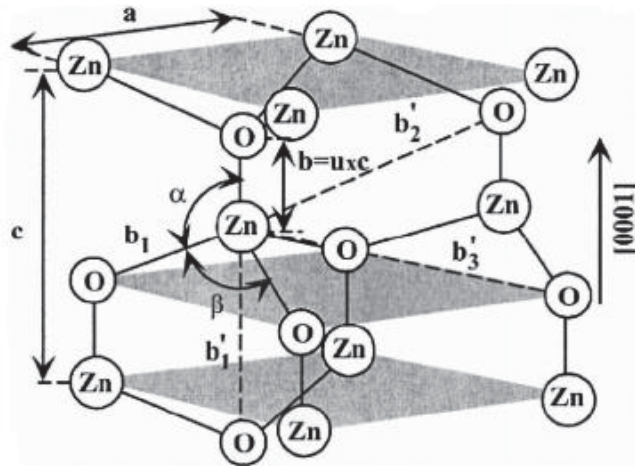


Figura 2: Representação esquemática de estrutura wurtzita de ZnO com uma constante de rede a no plano da base e c na direção da base; parâmetro u é expresso como o comprimento ou distância do vizinho mais próximo b dividido por c (0,375 em cristal ideal), α e β ($109,47^\circ$ em cristal ideal) são os ângulos de ligação e três tipos de vizinhos mais próximos representados pelas distâncias b'_1 , b'_2 e b'_3 [Morkoç et al.; 2009].

O ZnO tem uma energia de banda proibida relativamente grande, cerca de 3,3 eV, à temperatura ambiente. Isto proporciona certas vantagens como capacidade de sustentar grandes campos elétricos e menor ruído eletrônico [Ferreira, 2008; Morkoç et al., 2007]. Além disso, o ZnO é classificado como um semiconductor direto do tipo N. A sua dopagem pode ser realizada substituindo o zinco por elementos da família IIIA como alumínio, gálio e índio ou então substituindo o oxigênio com elementos da família VII como cloro ou iodo. Em particular, íons de Al^{3+} (0,054 nm) e Ga^{3+} (0,076 nm) são considerados os melhores dopantes por possuírem raios iônico próximos do raio do íon Zn^{2+} (0,074 nm).

2.2. Propriedades estruturais e morfológicas

O modelo de estrutura por zonas, descrito por Thornton em 1974, demonstra a correlação entre a estrutura de grão e a morfologia de superfície para filmes

sintetizados por pulverização catódica. O crescimento da estrutura de grão pode ocorrer em quatro zonas diferentes, as quais são denominadas por Zona I, Zona T, Zona II e Zona III, conforme o aumento da temperatura do substrato, como mostra a Figura 3. O desenvolvimento da estrutura de grão vai depender de vários fatores como pressão de deposição, razão entre temperatura do substrato e o ponto de fusão do material, bombardeamento de superfície, condensação e difusão [Thornton et al.; 1974].

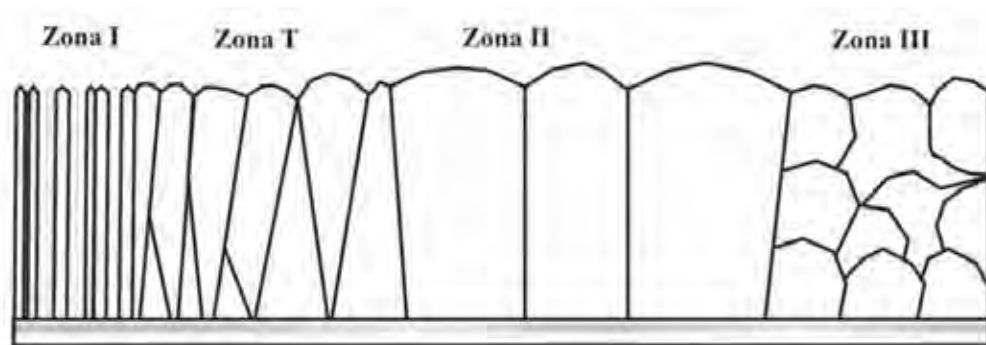


Figura 3: Modelo de estrutura de zonas [Ferreira, 2008].

Na Zona I ocorre o desenvolvimento de estruturas de grão na forma de estreitas colunas. Essa zona I ocorre em temperaturas baixas ($0 < T_s/T_m < 0,2$), onde os símbolos T_s e T_m correspondem respectivamente à temperatura do substrato e a temperatura do ponto de fusão do material que se quer depositar. A estrutura evolui homogeneamente com a espessura do filme [Thornton et al.; 1974].

A Zona T é caracterizada por uma zona de transição, onde são desenvolvidas estruturas de grão como se fossem pequenas ilhas aglomeradas. Os grãos apresentam um perfil lateral próximo a um V. Este tipo de estrutura de grão ocorre devido a um aumento da difusão na superfície, que está relacionado com o fato da

Zona T ocorrer num intervalo de maior temperatura ($0,2 < T_s/T_m < 0,4$) [Thornton et al.; 1974].

Na zona II é favorável o crescimento de grãos maiores a custa de grãos menores, a estrutura cresce numa mesma direção na forma de largas colunas. A temperatura do substrato é alta ($T_s/T_m > 0,4$) e conseqüentemente começa a dominar o efeito de migração dos contornos de grãos [Thornton et al.; 1974].

Na zona III o crescimento dos grãos é bloqueado devido à alta concentração de impurezas no substrato e o desenvolvimento sucessivo de sítios de nucleação, dando origem a grãos globulares que são orientados aleatoriamente. É caracterizada por uma região de maior temperatura [Thornton et al.; 1974].

A formação e a evolução dos grãos refletem na morfologia superficial dos filmes, que pode ser quantificada pela função rugosidade superficial. A rugosidade superficial caracteriza as irregularidades, normalmente desvios verticais como picos e vales, da superfície de um determinado material. Uma superfície é denominada rugosa quando esses desvios verticais são altos.

O estudo da rugosidade superficial é importante porque se trata de um parâmetro que está diretamente ligado ao comportamento mecânico do material no meio ambiente. No caso de filmes finos de óxidos transparentes condutivos as propriedades de superfície, em particular, a rugosidade, influenciam nas propriedades ópticas e elétricas [Lin, et al.; 2004; Liu, et al.; 2011]. Para aplicações em células solares, uma elevada rugosidade superficial do filme TCO pode ser eficaz na captura da luz. Porém, para dispositivos eletrônicos, é necessário que o filme possua uma superfície mais lisa.

Existem várias medidas de rugosidade superficial, as mais utilizadas são rugosidade média aritmética (R_A), rugosidade média quadrática (R_{RMS}) e rugosidade

pico-vale (R_{pv}) [Gadelmawla et al.; 2002]. A rugosidade R_A corresponde à média aritmética dos valores absolutos e é dada pela equação 1.

$$R_A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i| \quad (1)$$

A rugosidade R_{RMS} corresponde a um desvio padrão da distribuição dos pontos de afastamento vertical da superfície e é dada pela equação 2.

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

Já a rugosidade R_{pv} descreve a diferença entre o pico mais alto ($y_{máx}$) e o vale mais baixo ($y_{mín}$) e é dada pela equação 3.

$$R_{pv} = y_{máx} - y_{mín} \quad (3)$$

2.3. Propriedades elétricas

2.3.1. Condutividade e resistividade elétrica

A condutividade elétrica (σ) é uma propriedade que indica a facilidade com que um material é capaz de conduzir corrente elétrica. Já a resistividade elétrica (ρ) é a propriedade oposta da condutividade elétrica, ou seja, expressa a capacidade que um material tem de se opor a corrente elétrica [Callister, 2008]. A equação 4 exhibe a relação entre condutividade e resistividade elétrica.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (4)$$

Os TCOs devem apresentar uma resistividade elétrica em torno de $10^{-3} - 10^{-4}$ Ω cm, dependendo da aplicação desejada.

2.3.2. Mobilidade eletrônica e densidade de portadores de carga

O fenômeno de corrente elétrica acontece quando um campo elétrico externo é aplicado num material, os elétrons livres presente no material são acelerados em uma direção oposta ao do campo elétrico aplicado, isso ocorre devido às cargas negativas dos elétrons. Porém esta aceleração dos elétrons não é crescente, isso porque “forças de atrito” se opõem à aceleração, ou seja, ao aplicar-se um campo elétrico num determinado material este atingirá um valor constante de corrente elétrica. Essas “forças de atrito” surgem devido aos fenômenos de espalhamento dos elétrons que ocorre devido às imperfeições da rede cristalina do material, como conseqüência, os elétrons perdem a energia cinética que tinham adquirido com o campo elétrico e mudam a direção do seu movimento. São consideradas imperfeições da rede cristalina os átomos de impurezas, as lacunas, os átomos intersticiais, as discordâncias e também as vibrações térmicas dos próprios átomos [Callister, 2002].

Os parâmetros de velocidade de arraste e mobilidade eletrônica são utilizados para descrever a extensão dos fenômenos de espalhamento. A mobilidade eletrônica (μ_e) é uma constante de proporcionalidade e representa a facilidade com que os portadores de carga se movimentam. A velocidade de arraste (v_a) representa

a velocidade média do elétron e é diretamente proporcional ao campo elétrico (E). A equação 5 exibe a relação entre a mobilidade eletrônica e velocidade de arraste [Callister, 2008].

$$v_a = \mu_e E \quad (5)$$

De acordo com o cálculo semi-clássico de propriedades elétricas desenvolvido por Drude em 1900 para explicar o comportamento dos metais, a condutividade elétrica pode ser representada para a maioria dos materiais metálicos pela equação 6 [Callister, 2008].

$$\sigma = N|e|\mu_e = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

onde N representa o número de partículas livres portadoras de carga por unidade de volume, $|e|$ representa a carga elétrica de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C) e μ_e representa a mobilidade eletrônica.

Normalmente, a mobilidade eletrônica (μ_e) tende a aumentar com a cristalinidade e também com o nível de dopagem do filme. Com relação à cristalinidade, a μ_e aumenta devido à diminuição dos defeitos da estrutura cristalina do material. Porém com a dopagem do filme a μ_e aumenta devido ao aumento da concentração de portadores de carga. No entanto, este aumento possui um determinado valor crítico de concentração de portadores, a partir do qual μ_e diminui devido aos defeitos criados na rede cristalina pela presença dos átomos do elemento dopante.

2.4. Propriedades ópticas

As propriedades ópticas estão relacionadas ao comportamento dos materiais quando são expostos a uma radiação eletromagnética, principalmente na região do visível.

2.4.1. Índice de refração

Quando a luz é transmitida para o interior de um material, passando de um meio para outro meio, a sua velocidade diminui, conseqüentemente ocorre uma mudança na sua direção de propagação, ou seja, a luz é “dobrada” na interface do material, este fenômeno é definido como refração e ocorre porque o índice de refração (n) de um dos meios é diferente do outro. Cada substância apresenta um específico índice de refração que pode ser determinado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz no meio (v), como exige a equação 7 [Callister, 2008].

$$n = \frac{c}{v} \quad (7)$$

O matemático Augustin Louis Cauchy definiu em 1836 a equação de Cauchy, na qual estão relacionados o índice de refração e o comprimento de onda. A equação de Cauchy está representada pela equação 8 [Volintiru, et al.;2006].

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (8)$$

onde n é o índice de refração, λ é o comprimento de onda e A , B , C ..., correspondem aos coeficientes, os quais são determinados para cada material.

Usualmente é utilizada a equação de Cauchy com dois coeficientes A e B , estes são determinados especificadamente para a equação 9 e geralmente em micrômetros.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (9)$$

2.4.2. Transmitância e Refletância óptica

A transmitância óptica (T) acontece quando uma fração de radiação eletromagnética, com um comprimento de onda específico, atravessa um determinado material [Callister, 2008]. A transmitância é expressa pela equação 10.

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (10)$$

onde I_T representa a intensidade da luz transmitida e I_0 expressa a intensidade da luz incidente. Já a Refletância (R) corresponde à fração de luz incidente que foi refletida e é dada pela equação 11 [Callister, 2008].

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (11)$$

onde, I_R e I_0 representam as intensidades dos feixes refletidos e incidentes, respectivamente. No caso da incidência normal de luz na interface, conforme

esquemático na Figura 4, a transmitância e a refletância são dadas pela equação 12:

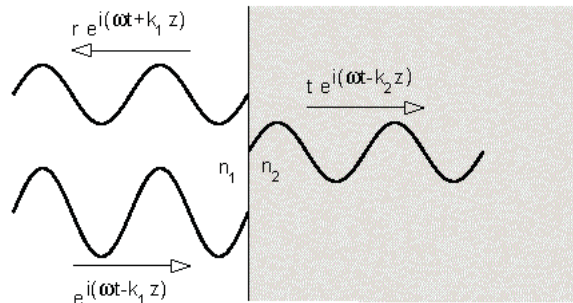


Figura 4: Esquema de incidência normal de um feixe de luz sobre a interface entre dois meios com índices de refração n_1 e n_2 , sendo que as transmitâncias e refletâncias são dadas por $T=t^*t$ e $R=r^*r$, respectivamente.

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad \text{e} \quad T = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (12)$$

onde n_1 e n_2 correspondem aos índices de refração dos dois meios materiais.

2.4.3. Coeficiente de absorção

De forma geral, por conservação de energia, tem-se a seguinte relação entre as intensidades de luz, transmitida (T), refletida (R) e absorvida (A) que atinge o filme:

$$T + R + A = 1 \quad (13)$$

Isso significa que parte da radiação eletromagnética incidente pode ser absorvida pelo material. Este fenômeno é chamado de absorção óptica [Callister, 2008].

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (14)$$

Por outro lado, a intensidade transmitida é reduzida continuamente em função da espessura do filme e depende do coeficiente de absorção α característico do filme. Dessa, a transmitância é dada por

$$T = (1 - R) \exp \{-\alpha t\} \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (16)$$

onde R é a refletividade, t representa a espessura do filme, λ é o comprimento de onda e k corresponde ao coeficiente de extinção do filme.

2.4.4. Gap óptico

O valor da energia do *gap* óptico dos filmes de ZnO pode ser calculado considerando a região de alta absorção nos espectros de transmitância óptica [Vinodkumar et al.; 2010]. Na região do espectro de alta absorção, espera-se a seguinte relação entre o coeficiente de absorção α e a energia de *gap* E_g do filme óxido seja dada pela equação 17 [Lin et al.; 2004; Vinodkumar et al.; 2010].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (17)$$

Como $h\nu = E$ a equação 17 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\alpha E = B(E - E_g)^{1/2} \quad (18)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_g representa a energia do *gap* óptico proibida para transições diretas permitidas e B é uma constante dependente do índice de refração do material, massa efetiva do elétron e a velocidade da luz no vácuo.

Além disso, quando $\lambda = \lambda_g$ tem-se que a refletividade aproximadamente nula.

Dessa forma, a equação 15 torna-se:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (19)$$

Através da equação 19 é possível determinar o valor do *gap* óptico a partir dos dados obtidos pelo espectro de transmitância óptica. Então, do gráfico $(\alpha E)^2$ x E , pode-se determinar E_g no ponto de extrapolação $(\alpha E)^2 = 0$ através de um ajuste linear, pois nesse ponto $E_g = E$.

Por outro lado, para filmes óxidos semicondutores altamente dopados normalmente a energia de *gap* óptico aumenta. Este aumento está relacionado com o aumento da densidade dos elétrons no material e é um fenômeno conhecido como efeito de *Burstein-Moss* (BM). Quando a concentração de portadores de carga ultrapassa o valor de N_c (número de portadores de carga crítico) descrito na equação 20, ocorre um aumento da energia do *gap* óptico [Singh et al.; 2010].

$$N_c = 2(2\pi m^* k_B T)^{3/2} / h^3 \quad (20)$$

onde h e k_B correspondem às constantes de *Planck* e *Boltzmann* respectivamente, m^* é a massa específica do elétron. Para o ZnO o $N_c = 3,68 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Singh et al.; 2010].

Isso acontece porque o nível de Fermi se desloca para a banda de condução, preenchendo os seus estados mais baixos. Assim, para promover um elétron da banda de valência para um estado desocupado da banda de condução será necessária uma energia maior. A Figura 5 ilustra o efeito para uma estrutura de bandas típica [Singh et al.; 2010].

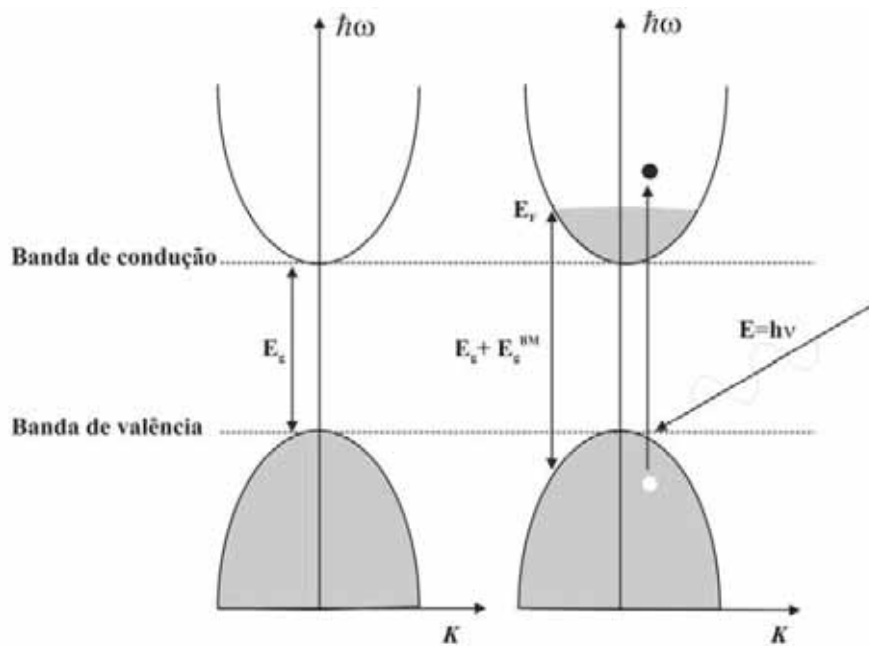


Figura 5: Ilustração de uma estrutura de bandas para semicondutores: (a) não dopado e (b) dopado. As áreas cinza correspondem aos estados excitados [Ferreira, 2008].

O deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução é descrito em função da concentração do dopante, da densidade de estados e da massa efetiva do elétron conforme equação 21.

$$\Delta E_n = \left(\frac{\hbar^2}{8m_c^*} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} N^{2/3} \quad (21)$$

Logo a densidade de portadores (N) será igual a:

$$N = \frac{\pi}{3} \left[\frac{8m_c^*}{h^2} \Delta E_n \right]^{3/2} \quad (22)$$

onde m_c^* é a massa efetiva de condução, que para o ZnO é igual a 0,38 [Roth et al.; 1981]. ΔE_n representa a variação da energia de *gap* quando o nível de Fermi se desloca para a banda de condução.

2.5. Pulverização catódica

O uso do método de pulverização catódica, conhecido também como *sputtering*, para deposição de filmes finos iniciou-se em 1877. Desde então o método foi sendo aprimorado, se tornando um dos mais utilizados. Na técnica de *sputtering* normalmente se utiliza uma fonte DC (corrente contínua) ou RF (radiofrequência) para a geração do campo elétrico [Wright et al.; 1877].

No sistema de *sputtering* convencional (diodo de corrente contínua) geralmente o alvo fica localizado no catodo; este é conectado a um pólo negativo de uma fonte de corrente contínua de alta tensão. O substrato fica localizado no anodo, que é aterrado. Para que ocorra o evento de *sputtering* é necessário aplicar uma tensão elétrica entre os dois eletrodos na presença de um gás inerte, dentro de uma câmara à baixa pressão. Normalmente é utilizado o gás argônio, uma vez que este gás não reage quimicamente com outros elementos químicos e torna o processo de pulverização catódica mais eficaz devido ao seu peso atômico. Ao aplicar uma tensão nos eletrodos o campo elétrico acelera os elétrons livres do gás argônio dentro câmara, conseqüentemente os elétrons colidem com os átomos do gás

provocando a ionização dos mesmos, gerando uma descarga gasosa luminescente [Filho, 1991].

Os íons energéticos do gás são acelerados pelo campo elétrico e se direcionam para os eletrodos que possuem polaridade contrária as suas cargas, gerando assim uma corrente elétrica no sistema. Os íons energéticos do gás acelerados na direção do catodo começam a bombardear mecanicamente a superfície de um alvo sólido, arrancando fisicamente os átomos da superfície. Durante o choque, ocorre uma transferência de momento linear entre os íons incidentes e os átomos do alvo, que adquirem energia e se desprendem da superfície. Posteriormente, parte destes átomos vão se depositar na superfície de um substrato formando um filme [Ohring, 1991; Filho, 1991].

No sistema de *sputtering* por radiofrequência, o catodo é conectado a uma fonte de corrente alternada em altas frequências. O processo de *sputtering* do alvo é similar ao do *sputtering* convencional, porém a polarização do alvo é alternada. Quando a polarização é negativa, o catodo atrai os íons positivos, que por sua vez carregam o alvo positivamente, mas quando a polarização é positiva o alvo atrai os elétrons e estes neutralizam o alvo [Filho, 1991]. Os íons do gás são atraídos pelo alvo mais em razão do potencial negativo do plasma do que pelo potencial de RF [Filho, 1991].

2.5.1. Magnetron sputtering

O método de *sputtering* só passou a ser mais utilizado no início dos anos 70 quando houve um desenvolvimento nos sistemas de *sputtering* convencional. Começou a se fazer uso de fontes de radiofrequência para gerar o plasma e uso de

imãs (*magnetron*), para a geração de campos magnéticos, proporcionando ao método mais vantagens sobre outras técnicas de deposição de filmes finos [Filho, 1991]. A técnica de RF *magnetron sputtering* apresenta vantagens como:

- melhor aderência dos filmes depositados nos substratos;
- densidade dos filmes depositados sobre o substrato equivalente a densidade do alvo.
- deposição de filmes a partir de alvos isolantes e refratários.
- possibilidade de se usar alvos multicomponentes (ligas e compostos) para a deposição de filmes.

No método de *sputtering* convencional a eficiência da ionização dos átomos do gás é prejudicada devido à perda de elétrons energéticos. Essa perda de elétrons ocorre através de vários eventos, choques com o substrato, choques com a parede da câmara, recombinações químicas e perda de elétrons para o anodo. Conseqüentemente a taxa de deposição é baixa. Assim, para minimizar este problema começou a se fazer uso de campos magnéticos gerados por imãs para melhorar o processo de ionização e conseqüentemente aumentar a taxa de deposição [Filho, 1991].

A técnica de *magnetron sputtering* consiste basicamente do uso de um conjunto de imãs, colocado estrategicamente em relação ao catodo para gerar um campo magnético com um caminho fechado, conforme ilustrado na Figura 6.

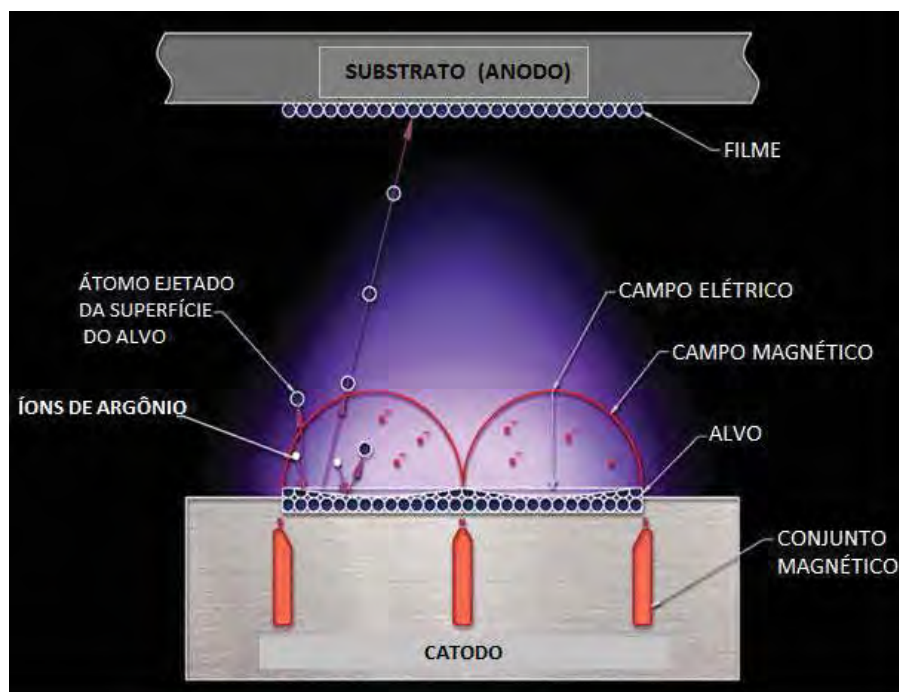


Figura 6: Esquema do método de deposição de filmes finos por *Magnetron Sputtering*.

O campo magnético funciona basicamente como uma armadilha de elétrons próxima a superfície do alvo. Os elétrons ficam confinados no campo magnético fazendo com que a densidade do plasma aumente próxima a superfície do alvo, aumentando conseqüentemente a concentração de íons do gás inerte proporcionando um bombardeamento muito mais eficaz e localizado. O resultado é uma taxa de deposição de 1.000 a 10.000 vezes maior que a do *sputtering* convencional [Filho, 1991].

2.5.2. *Sputtering* Reativo

O *sputtering* reativo consiste basicamente na pulverização catódica de alvos elementares na presença de gases quimicamente reativos. Uma das vantagens desta técnica está relacionada com a alta taxa de deposição do filme no substrato. Podem ser utilizados alvos metálicos, liga metálica ou uma mistura de espécies em

uma atmosfera que contém o gás reativo ou uma mistura de gás reativo com gás inerte. O gás reativo pode ser o precursor químico ou pode conter o precursor necessário para a formação do filme desejado, podendo também ser utilizado para compensar a perda de um composto químico durante o processo de bombardeamento iônico [Safi et al., 2000; Filho, 1991].

Existem vários tipos de gases reativos, os quais são usados quando são utilizados alvos metálicos, ou mesmo para manter a estequiometria química. Para filmes óxidos são utilizados O_2 ou H_2O , para filmes de nitretos utilizam-se N_2 ou NH_3 , para filmes a base de oxi-nitretos são usados $O_2 + N_2$. Outros gases também são utilizados como: H_2S (sulfetos), C_2H_2 ou CH_4 (carbetos), SiH_4 (silicetos) e HF ou CF_4 (fluoretos) [Westood, et al.; 1970].

A síntese de filmes de ZnO no *sputtering* reativo é dependente da pressão parcial do gás oxigênio (gás reativo). Isso ocorre porque a adição do gás reativo não só favorece a formação do filme no substrato, mas também reage quimicamente com a superfície do alvo, provocando o “envenenamento do alvo”, um problema clássico no *sputtering* reativo. Devido a este processo normalmente dois modos de filmes são obtidos. O primeiro modo (modo reativo) ocorre quando se tem excesso de gás oxigênio durante a síntese do filme de ZnO. Este excesso proporciona como resultado um filme transparente e com alta resistividade elétrica. O segundo modo (modo metálico) acontece quando ocorre escassez do gás oxigênio durante a síntese do filme de ZnO; o resultado é um filme rico no metal pulverizado e portanto o filme se torna opaco e com baixa resistividade elétrica. Numa estreita faixa de transição entre esses dois modos é possível sintetizar filmes óxidos transparentes condutivos. No entanto, o controle do processo nesta estreita faixa de transição é complicado devido sua instabilidade. A adição do gás reativo durante o processo

provoca uma histerese na transição entre os modos metálico e reativo, causando a instabilidade do processo [Ellmer et al.; 2000].

Na Figura 7 pode ser observada a estreita faixa de transição entre o modo metálico, no qual são obtidos filmes opacos e o modo reativo, no qual são obtidos filmes transparentes. Nessa estreita faixa de transição podem ser obtidos filmes TCOs [Ellmer et al.; 2000].

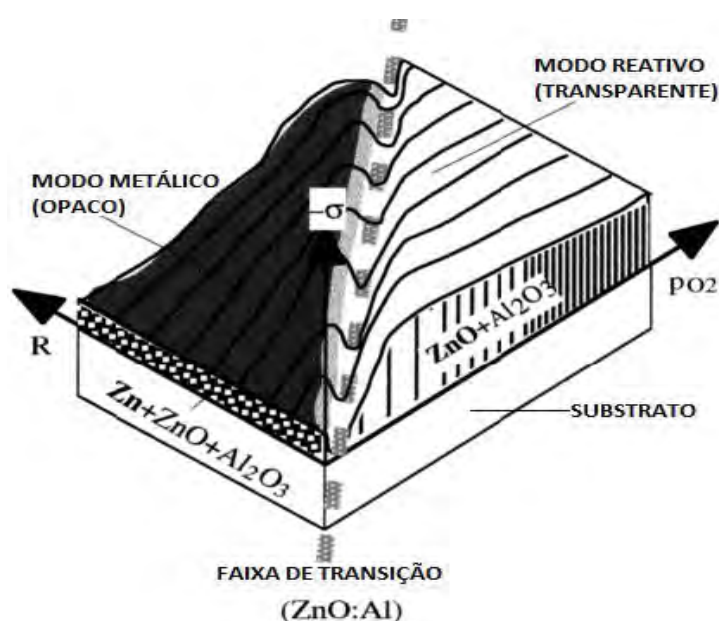


Figura 7: Estrutura das fases de transição para filmes de ZnO. Adaptado de Ellmer et al.

Para minimizar o efeito de histerese é necessário o emprego de métodos que possam controlar o processo de *sputtering* reativo. Geralmente os métodos utilizados são: (a) aumento da velocidade do bombeamento de vácuo, porém gera um custo muito alto. (b) aumento da distância entre o alvo e o substrato, mas se faz necessário uma grande câmara de deposição. (c) obstrução do fluxo do gás reativo para o catodo, no entanto, diminui a taxa de deposição e também tem a necessidade de arranjos complicados. (d) fluxo do gás reativo pulsado, exige uma otimização do processo, um acompanhamento contínuo e ajustes dos parâmetros. (e)

monitoramento da emissão do plasma, o que requer um melhor processo de automação. (f) redução da área de *sputtering* do alvo e polarização do substrato. [Safi et al., 2000; Nyberg et al., 2005; Brett et al.; 1985].

Nyberg et al mostrou que este último método foi eficaz para a redução do efeito de histerese no processo de *sputtering* reativo a partir de um alvo de alumínio numa atmosfera de argônio/oxigênio. A Figura 8(a) mostra os resultados do trabalho de Nyberg et al onde para áreas de *sputtering* do alvo (placa de alumínio) de 150 cm² a faixa de histerese é larga, ou seja, maior a instabilidade. Porém, para áreas de 3 cm² a faixa de histerese é estreita, facilitando o controle do processo de transição. Na Figura 8(b) observa-se também que para uma maior área de *sputtering* do alvo ($A_2 = 12 \text{ cm}^2$) a taxa de erosão aumenta abruptamente, ocorrendo à transição entre o modo reativo e o modo metálico. Porém, quando a área de *sputtering* do alvo diminui ($A_3 = 3 \text{ cm}^2$) a taxa de erosão aumenta mais suavemente, neste caso é mais fácil controlar a transição entre o modo reativo e modo metálico [Safi et al., 2000; Nyberg et al., 2005].

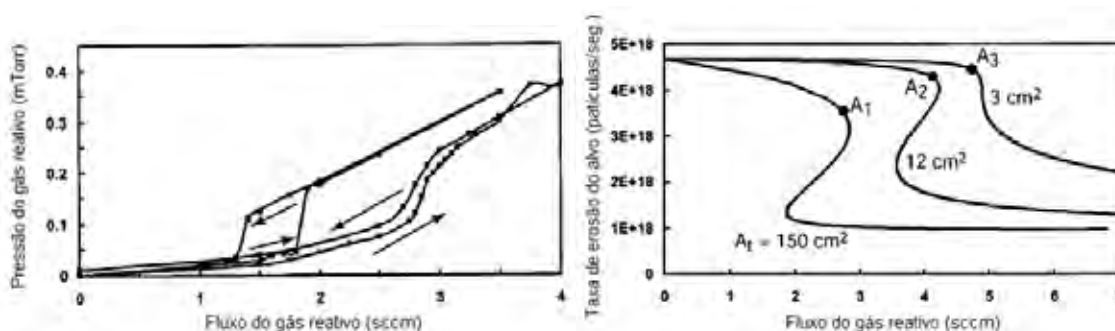


Figura 8: (a) Gráfico da pressão parcial do gás reativo em função do fluxo do gás reativo. (b) Taxa de erosão do alvo em função do fluxo de gás reativo. Adaptado de Nyberg et al.

Com base nestes resultados foram depositados filmes de óxido de zinco com duas áreas distintas de *sputtering* do alvo de zinco metálico. Também foram depositados filmes com polarização da amostra e sem polarização da amostra. Os resultados são apresentados no capítulo 4.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Deposição dos filmes finos de ZnO

Os filmes finos de ZnO foram depositados a partir do sistema de vácuo ilustrado na Figura 9. A câmara é feita de aço inox 304, tem formato cilíndrico com diâmetro 330 mm e altura de 200 mm. Foram utilizados dois tipos de eletrodo inferior. O primeiro tipo é feito de aço inox 304, possui um porta alvo, onde na parte inferior está alocado um conjunto de imãs, o qual é refrigerado com água através de uma serpentina. Já o segundo tipo é composto apenas de um disco de aço inox 304 com 100 mm de diâmetro, onde o conjunto de imãs foi montado sobre o mesmo. O eletrodo superior é um disco de aço inox 304 com 100 mm de diâmetro. Este sistema de deposição consta também de uma bomba de vácuo de palhetas rotativas (Leybold D25B). A pressão no interior do reator foi monitorada por um medidor tipo Pirani (Kurt J. Lesker) e os fluxos dos gases foram controlados por válvulas agulha e um fluxômetro MKS tipo 247 com 4 canais. Os plasmas foram excitados pelo acoplamento de uma fonte de radiofrequência (13,56 MHz, 300 W com casador de impedância, Tokyo Hy-Power Labs) aos eletrodos internos da câmara. Como precursores para a deposição dos filmes finos de ZnO foram empregados um alvo de zinco metálico com 99,9% de pureza (fornecedor Dox Brasil) e gás oxigênio. Foi empregado gás argônio para gerar o plasma. A pressão de fundo da câmara utilizada para todas as deposições foi de $1,0 \times 10^{-3}$ Torr.

Para investigar a influência da redução da área de *sputtering* do alvo de zinco metálico, assim como a dependência da pressão parcial de gás oxigênio na transição dos filmes finos de ZnO entre os modos metálico e reativo, duas séries

denominadas séries de transição, foram sintetizadas com geometrias de ímãs diferentes. Nesta série de transição foi utilizado o eletrodo inferior refrigerado com alvo de zinco metálico de 7,62 cm de diâmetro. A distância alvo-substrato foi fixada em 40 mm. A primeira série de transição foi feita com um conjunto de ímãs circular, conforme a Figura 10(a). Esta série foi sintetizada com 70 W de radiofrequência e 10 mTorr de argônio. Os valores de fluxo de gás oxigênio usados foram 0,05; 0,08; 0,10; 0,15 e 0,25 sccm.

A segunda série de transição foi feita com uma geometria de ímãs circular, conforme Figura 10(b). Esta série foi sintetizada com 100 W de radiofrequência e 10 mTorr de argônio. Os valores de fluxo de gás oxigênio usados foram 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 sccm.

Já para investigar a evolução dos filmes de ZnO com o tempo de deposição, duas série de amostras foram sintetizadas, uma na região e a outra na faixa de transição metal-óxido. Na primeira série denominada série A, foi montado no eletrodo inferior refrigerado um conjunto de ímãs de Samário-Cobalto (SmCo), com geometria circular, conforme Figura 10(a), no porta alvo foi colocado um alvo de zinco metálico com 7,62 cm de diâmetro. No eletrodo superior foi colocado o substrato de vidro e este foi aterrado. A distância alvo substrato foi fixada em 50 mm. Os filmes foram depositados com os seguintes parâmetros: 70 W de radiofrequência, 10 mTorr de argônio e 0,10 sccm de oxigênio, sendo que o tempo de deposição variou de 5 a 120 minutos.

Na segunda série denominada série B, foi montado sobre o eletrodo inferior um conjunto ímãs de Neodímio Ferro-Boro (NdFeB) com geometria retangular. Ao lado do conjunto de ímãs foi colocada uma lâmina de vidro, conforme Figura 10(c). O conjunto de ímãs foi encapado com o alvo de zinco metálico. O eletrodo superior

também foi aterrado e a distância alvo substrato foi fixada em 50 mm. Os filmes foram depositados com 100 W de radiofrequência, 50 mTorr de argônio e o tempo de deposição variou de 15 a 120 minutos. Como fonte de oxigênio foi considerada a pressão residual da câmara.

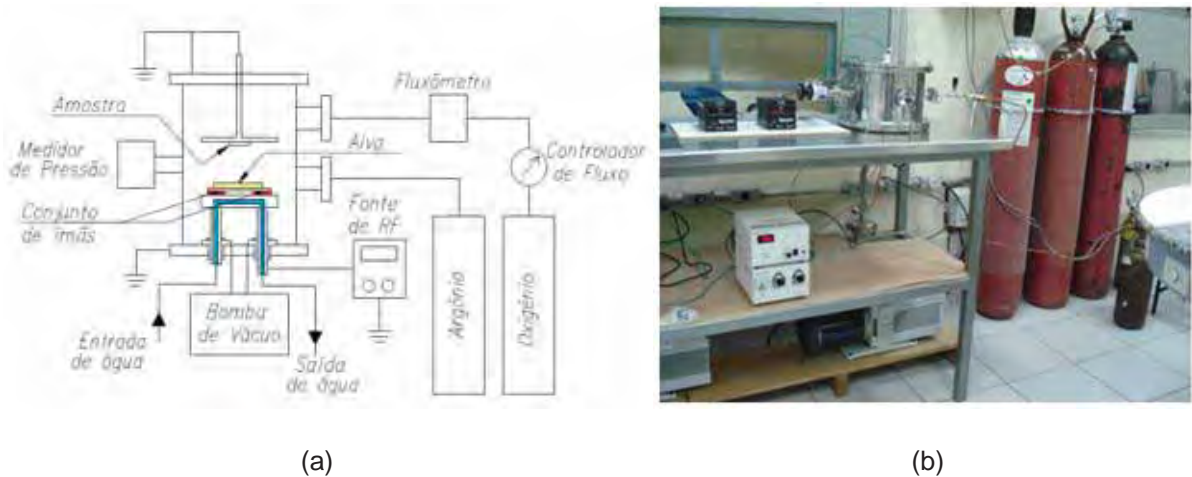


Figura 9: (a) Esquema do sistema de vácuo utilizado para a síntese de filmes finos de ZnO. (b) Foto do sistema de vácuo.

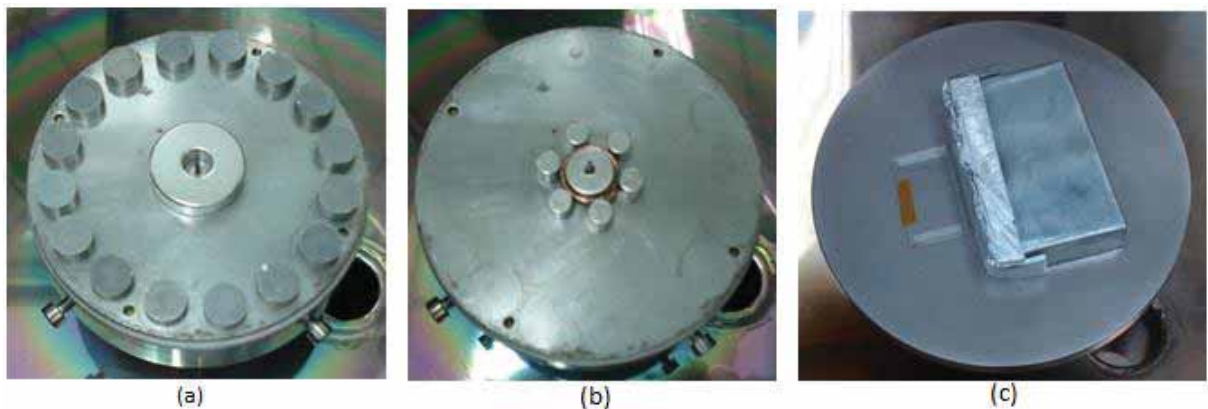


Figura 10: (a) conjunto de ímãs de SmCo com geometria circular. (b) conjunto de ímãs de SmCo com geometria circular. (c) conjunto de ímãs de NdFeB com geometria retangular.

3.2. Preparação dos substratos

Para a deposição de filmes finos de ZnO foram utilizados como substratos lâminas de vidro com dimensões de 10 mm de largura por 30 mm de comprimento

com 1 mm de espessura. Inicialmente os substratos foram submetidos à limpeza para remoção das impurezas. O processo de limpeza dos substratos é composto por três etapas. Na primeira etapa, os substratos foram colocados num béquer com água destilada e detergente em pó (Det Limp S32) e levados para um banho em uma cuba de ultrassom (Ultrasonic clear CBU-100) para a retirada de resíduos orgânicos. Na segunda etapa de limpeza, os substratos foram lavados com água destilada e foram levados para mais um banho na cuba de ultrassom somente com água destilada. Na última etapa, os substratos foram imersos num béquer com álcool isopropílico e levados para um último banho na cuba de ultrassom. Em cada uma das etapas os substratos permaneceram no banho de ultrassom por 8 minutos. Terminado o processo de lavagem, os substratos foram secos individualmente utilizando um soprador térmico (HL 1500 Steinel) e foram armazenados em placas de Petri.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Microscopia de Força Atômica

O estudo das propriedades morfológicas é importante quando se considera o emprego dos filmes de ZnO principalmente em dispositivos optoeletrônicos, onde estarão integrados em estruturas multicamadas, ou mesmo para sensores químicos, onde a área efetiva é um ponto crucial na sensibilidade do dispositivo.

A técnica de AFM (do inglês *Atomic Force Microscope*) é uma técnica utilizada para avaliar a morfologia superficial dos filmes em escala nanométrica e conseqüentemente, investigar nanoestruturas tridimensionais. É possível obter

resultados das propriedades superficiais da amostra como, por exemplo, o tamanho médio dos grãos e a rugosidade superficial [Silva, 2010].

O microscópio de força atômica consiste de um cantilever flexível (alavanca), com pontas de prova de silício ou de nitreto de silício as quais apresentam forma cônica ou piramidal com raio típico de curvatura do ápice entre 5 a 40 nm. Isto permitiu uma resolução lateral típica da ordem de 1 a 10 nm. O microscópio também contém um sistema de varredura, que utiliza geralmente cerâmicas piezoelétricas capazes de realizar movimentos nas três dimensões (x y z), com precisão de angstroms (0,01nm).

A análise de AFM consiste em varrer a superfície de uma amostra, a qual foi fixada sobre a cerâmica piezoelétrica, com a ponta de prova localizada no cantilever. Durante a varredura a ponta de prova do cantilever se aproxima da amostra e começa a defletir devido às forças de atração ou repulsão entre os átomos da amostra e os átomos da ponta. Esta deflexão será detectada por um feixe de laser que é incidido no lado superior do cantilever e refletido para um sensor de quatro quadrantes. Este sensor fornece as informações de deflexão para o sistema de realimentação, corrigindo assim o movimento vertical da cerâmica piezoelétrica para que a ponta continue em contato com a amostra. A imagem da morfologia superficial será formada de acordo com o número de passos relativo ao movimento vertical da cerâmica piezoelétrica que foi gravado numa matriz. [Bortoleto, 2000; Silva, 2010; Canevarolo et al.; 2004].

As análises de morfologia superficial dos filmes de ZnO foram realizadas por um microscópio de força atômica modelo XE-100 da marca *Park Systems*, mostrado na Figura 11.



Figura 11: Microscópio de força atômica XE-100 (Park Systems), processo FAPESP 2008/53311-5.

3.3.2. Perfilometria

A técnica consiste em varrer a superfície de uma amostra com uma agulha com ponta de diamante. Quando a ponta localiza a interface filme-substrato ela começa a deslocar-se verticalmente. Um sensor LVTD (do inglês *Linear variable Differential Transformer*) acoplado a ponta produz os sinais elétricos correspondentes ao movimento da ponta. Estes sinais analógicos são posteriormente convertidos num formato digital e o software fornece os valores de espessura.

As medidas de espessura dos filmes depositados foram realizadas por um perfilômetro da marca *Veeco Instruments* modelo Dektak 150, mostrado na Figura 12. Para as medidas de espessura foi realizada uma varredura de 500 μm .

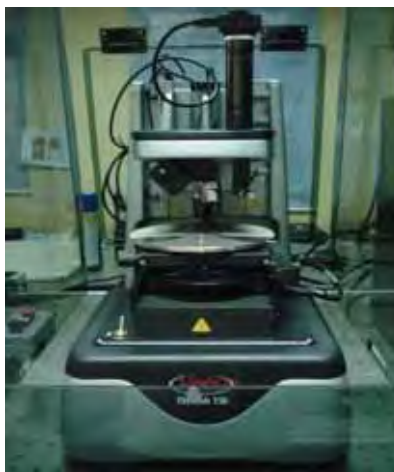


Figura 12: Foto do perfilômetro (modelo Dektak 150, Veeco).

Antes da exposição ao plasma foi realizado um mascaramento nos substratos. O mascaramento consiste em fixar uma fita adesiva de Kapton (5413, 3M) em uma parte do substrato; após a deposição, a fita foi retirada. A espessura foi medida a partir do degrau formado entre a região do substrato protegida pela fita e a região que foi recoberta pelo filme. Para cada filme foram realizadas 9 medidas de espessura em diferentes regiões do degrau, os resultados apresentados constituem uma média aritmética destes valores.

3.3.3. Difração de raios X

Uma das técnicas mais importante para a determinação de uma estrutura cristalina é conhecida como a difração de raios X. Quando um feixe de raios X é incidido num material sólido, uma fração deste feixe é espalhada para todas as direções. O efeito de espalhamento ocorre devido aos elétrons e íons presentes na estrutura cristalina do material. Portanto, quando as distâncias entre os átomos de uma estrutura cristalina estiverem próximas ao comprimento de onda do feixe incidente, será possível observar a periodicidade das relações de fases entre os

espalhamentos, e o resultado da difração de raios X poderá ser examinado de vários ângulos [Callister, 2008].

Examinando atentamente dois planos paralelos que apresentam os mesmos índices de Miller h k e l e estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , conforme esquematizado na Figura 13, a lei de Bragg, mostrada na equação 22, estabelece a condição para que ocorra a difração de raios X. O efeito de difração de raios X é, portanto dependente do comprimento de onda do feixe incidente (λ) e da diferença de caminho percorrida pelos raios X [Callister, 2008].

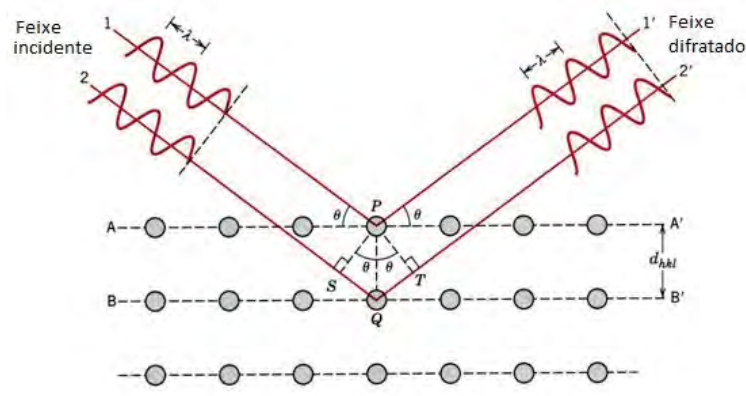


Figura13: Difração de raios X por planos de átomos [Callister, 2008].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (22)$$

onde n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), e θ é o ângulo de incidência do raios X.

Além disso, o tamanho médio do cristalito (τ) pode ser determinado pela fórmula de Scherrer utilizando um pico padrão de difração de raios X. A fórmula de Scherrer está representada pela equação 23 [Lin et al.; 2004].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (23)$$

onde K corresponde a um fator de forma, λ é o comprimento de onda do raio X, β valor da largura a meia altura do pico de difração de raio X (FWHM) e θ ângulo de Bragg. Geralmente o fator de forma tem valor típico de 0,9 [Bhuvana et al.; 2011].

Nesse trabalho, a cristalinidade dos filmes de ZnO obtidos foi analisada com a colaboração do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho do Laboratório de Multiusuários do Departamento de Física da UNESP – Bauru. As análises foram realizadas no difratômetro de raios X da marca *Rigaku* modelo D/MAX-2100PC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

3.3.4. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O EDS é um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), que permite a análise composicional de uma amostra com resolução micrométrica. É uma das principais técnicas de análises qualitativas e quantitativas, podendo identificar elementos a partir de números atômicos do boro ao urânio.

A análise de EDS consiste basicamente na incidência de um feixe de elétrons primários sobre um determinado material. Ao incidir um feixe de elétrons num determinado material o elétron do feixe pode interagir com um elétron das camadas mais internas, e conseqüentemente pode ocorrer a ejeção deste elétron, causando uma vacância na camada. Este evento faz com que o átomo fique no estado excitado. Assim elétrons pertencentes a camadas ou subcamadas mais externas transitam para a camada mais interna, a fim de preencher a vacância deixada pelo elétron ejetado, fazendo com que o átomo retorne ao seu estado fundamental. A diferença de energia decorrente da transição de elétrons de camadas mais externas

para camadas mais internas é liberada na forma de um fóton de raios X. Assim, como para cada átomo os níveis de energia são bem definidos e característicos, a energia do fóton de raios X também é específica para cada átomo. Em outras palavras, a energia do fóton de raios X contém informações sobre o átomo de onde foram emitidos, sendo possível identificar a composição química da amostra.

As análises de EDS foram realizadas no microscópio *Quanta Inspect S – FEI Company*, mostrado na Figura 14, do laboratório metalúrgico do departamento de Engenharia de Materiais do grupo *Schaeffler Brasil Ltda – Divisão INA*.



Figura 14: Fotografias da (a) câmara e (b) do reservatório de LN2 do microscópio ME Quanta Inspect S – FEI, pertencente a empresa Schaeffler Brasil Ltda – Divisão INA.

3.3.5. Transmitância e refletância óptica

A espectroscopia óptica é uma técnica de análise precisa, não destrutiva e quase não requer preparação da amostra, sendo uma das técnicas mais utilizadas para caracterização óptica. É uma técnica que envolve a espectroscopia dos fótons, utilizando assim a luz na faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo. A amostra pode ser analisada ou por transmitância, onde os espectros são obtidos através da quantidade de luz transmitida pela amostra, ou por refletância,

onde os espectros medem a quantidade de luz refletida pela amostra [Willians et al.; 1989].

As propriedades ópticas dos filmes de ZnO depositados em substratos de vidros transparentes foram analisadas por transmitância em um espectrômetro UV-Vis-NIR modelo 750 da *Perkin Elmer* mostrado na Figura 15. Este equipamento possui uma fonte de tungstênio, que emite luz para comprimentos de onda de 350 a 1100 nm e uma fonte de deutério, que emite luz para comprimentos de onda entre 180 a 350 nm. O detector deste equipamento possui uma grade de difração holográfica de 1440 linhas/mm linear. Ele permite a detecção na faixa espectral de 190 a 3300 nm com resolução de 0,17 nm por pixel na região do azul e 0,2 nm por pixel na região do vermelho.



Figura 15: Espectrômetro UV-Vis-NIR modelo 750 da Perkin Elmer, processo FAPESP nº 2008/11008-4.

Para analisar a amostra deve-se colocá-la no caminho óptico do equipamento, em seguida uma luz UV ou visível de um determinado comprimento de onda atravessará a amostra, parte desta luz será absorvida pela amostra e parte será transmitida, o equipamento medirá a quantidade de luz absorvida e será gerado um espectro de transmitância.

Já as medidas de refletância óptica foram realizadas no espectrômetro modelo USB 4000 *Ocean Optics*, mostrado na Figura 16. O espectrômetro consiste de um detector CCD linear com 3648 pixels e uma grade de difração de 600 linhas/mm, permitindo uma faixa espectral de 200 a 850 nm com resolução de 0,2 nm por pixel. A refletância do filmes de ZnO foi realizada a partir de uma fonte de luz pulsada de Xenônio com o espectro na faixa de 300 a 800 nm.



Figura 16: Ilustração do espectrômetro modelo USB 4000 *Ocean Optics*.

3.3.6. Método de quatro pontas

O método de quatro pontas é um método analítico rápido, de precisão e não destrutivo, muito utilizado para caracterização elétrica de filmes finos [Giroto et al.; 2002].

No método de quatro pontas podem ser analisadas amostras de várias geometrias; circulares, quadradas, cilíndricas, etc. Porém para cada formato da amostra é necessário uma equação diferente, isso porque é necessário incluir um fator de correção. Os fatores de correção estão relacionados com o formato e o tamanho das amostras e são encontrados na literatura [Giroto et al.; 2002].

Para analisar as medidas elétricas dos filmes obtidos, foi desenvolvido na plataforma *LabVIEW* um processo automático de medição de resistência superficial,

baseado no método de quatro pontas. Este método consiste de quatro pontas (eletrodos) também conhecidas como sondas, as quais são montadas linearmente em um suporte. As pontas são responsáveis por injetar a corrente e medir a tensão. Normalmente é conectada uma fonte de tensão (*dc*) nas pontas externas, esta fonte de tensão é ligada em série a um multímetro, que medirá a corrente elétrica (*i*) entre as pontas. Conectado nas pontas internas encontra-se um voltímetro, o qual é responsável por monitorar a tensão (*V*) entre as mesmas [Giroto et al.; 2002; Smits et al.; 1958]. A Figura 17(a) mostra um esquema experimental para o método de quatro pontas e a Figura 17(b) exibe a fotografia do sistema *LabVIEW* desenvolvido para medidas elétricas.

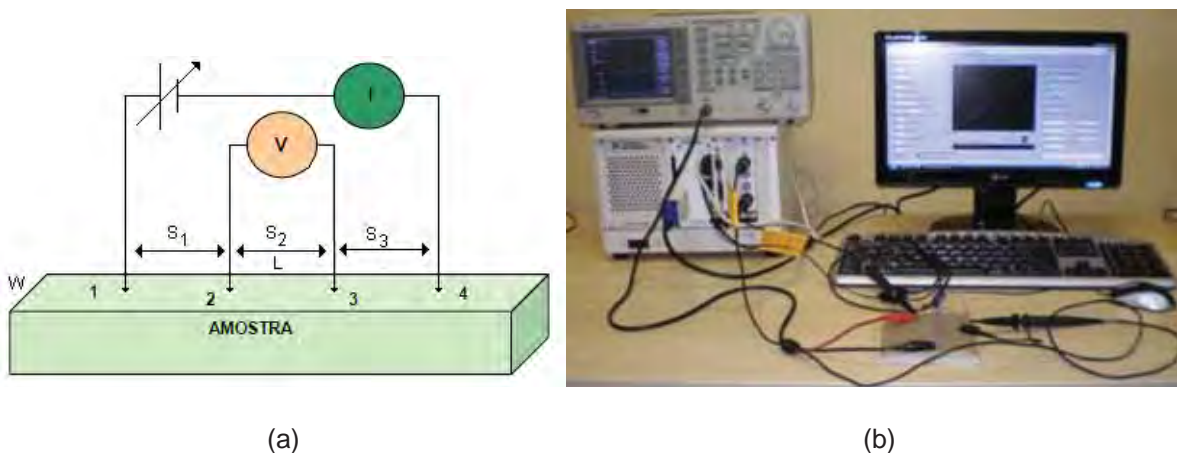


Figura 17: (a) Esquema experimental do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica, a letra *s* representa as distâncias entre as pontas. (b) Fotografia do sistema *LabVIEW* desenvolvido para as realizações das medidas elétricas, processo FAPESP nº 2008/53311-5. O sistema consiste de um gerador de funções e um suporte de pontas de prova.

Para uma superfície semi-infinita onde os espaçamentos (s_i) entre as pontas são variados a resistividade elétrica é dada por:

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}} \quad (24)$$

onde V é o potencial elétrico medido nas pontas internas e i a corrente elétrica medida nas pontas externas. Nos casos em que as pontas estão igualmente espaçadas ($s = s_1 = s_2 = s_3$) a equação da resistividade é reduzida em:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (25)$$

Porém para materiais cujas dimensões não são semi-infinitas, a equação deve ser corrigida por um fator de correção (F) para uma geometria finita, conforme a equação 26. Neste trabalho foi utilizado um fator de correção geométrico para amostras retangulares sobre substratos não condutores descrito na equação 27.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad (26)$$

$$F = \frac{\pi}{\left\{ \left(\frac{\pi s}{w} \right) + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{w}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{w}} \right) + \left[e^{-\frac{2\pi \left(\frac{L}{s} - 2 \right) s}{w}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{w}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{w}} \right)}{\left(1 + e^{-\frac{2\pi L}{w}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad (27)$$

onde L representa o comprimento da amostra e w a largura da amostra. Pode-se determinar a resistência superficial do filme através da equação 28 abaixo:

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{V}{i} F \quad (28)$$

Este fator de correção é importante para corrigir os efeitos de espessura, efeitos de fronteiras e efeitos de localização das pontas na amostra. Portanto, o fator de correção é dependente da geometria da amostra e de onde são colocadas as pontas para a medição [Giroto et al.; 2002; Smits et al.; 1958].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Transição metal óxido

O processo de filmes finos de ZnO a partir do *sputtering* reativo é geralmente dependente da pressão parcial de oxigênio, isso porque o gás reativo pode alterar a composição química da superfície do alvo e conseqüentemente alterar a sua taxa de erosão. Geralmente, este efeito da pressão do gás reativo é conhecido como efeito de histerese. Portanto, a síntese de filmes finos de ZnO no *sputtering* reativo necessita de métodos para que estes efeitos sejam minimizados a fim de se obter filmes óxidos transparentes condutivos. Sem estes métodos de controle do processo de *sputtering* reativo, normalmente são obtidos filmes transparentes, mas, porém não condutivos eletricamente (modo reativo) ou então são obtidos filmes condutivos (modo metálico), mas opacos [Ellmer et al.; 2000].

Um dos métodos de controle do processo de *sputtering* reativo utilizado neste trabalho foi à redução da área de *sputtering* do alvo, através da mudança na geometria dos ímãs. Para investigar a influência da redução da área de *sputtering* do alvo de zinco metálico, assim como a transição dos filmes finos de ZnO entre os modos reativo e metálico, duas séries de transição foram sintetizadas com geometrias de ímãs diferentes. A primeira série de transição foi realizada com um conjunto de ímãs com geometria circular. Esta série foi sintetizada com 70 W de radiofrequência e 10 mTorr de argônio. A Tabela 1 mostra os tempos de deposição e os fluxos de gás oxigênio utilizados para sintetizar os filmes, e também exhibe os resultados de espessura, taxa de deposição e transmitância óptica dos filmes.

Tabela 1: Parâmetros de deposição, medidas de espessura, taxa de deposição e transmitância óptica dos filmes obtidos na 1ª série de transição.

<i>Amostras</i>	<i>R2-057</i>	<i>R2-060</i>	<i>R2-056</i>	<i>R2-058</i>	<i>R2-059</i>
Fluxo de O ₂ (sccm)	0,05	0,08	0,10	0,15	0,25
Tempo (min.)	1	60	60	60	60
Espessura (nm)	226	619	611	587	410
Taxa de deposição (nm/min.)	226	10	10	10	7
Transmitância em 550 nm (%)	5	82	85	80	86

A segunda série de transição foi feita com uma geometria de ímãs circular. Esta série foi sintetizada com 100 W de radiofrequência e 10 mTorr de argônio. A Tabela 2 mostra os tempos de deposição e o fluxo de gás oxigênio utilizados para sintetizar os filmes, e também exibe os resultados de espessura, taxa de deposição e transmitância óptica.

Tabela 2: Parâmetros de deposição e medidas de espessura, taxa de deposição e transmitância óptica para os filmes obtidos na 2ª série de transição.

<i>Amostras</i>	<i>R2-067</i>	<i>R2-066</i>	<i>R2-065</i>	<i>R2-063</i>
Tempo (min.)	10	30	20	60
Fluxo de O ₂ (sccm)	0,10	0,15	0,20	0,25
Espessura (nm)	267	216	163	330
Taxa de deposição (nm/min.)	26,7	7,0	8,0	5,5
Transmitância em 550 nm (%)	0	88	74	85

Através dos resultados de espessura obtidos nas duas séries foi possível determinar a taxa de deposição dos filmes. A Figura 18 exibe um gráfico de taxa de deposição em função do fluxo de oxigênio. É possível observar que na primeira série, na qual a área de *sputtering* do alvo foi maior, que a taxa de deposição aumenta abruptamente com um fluxo de O₂ de 0,05 sccm. Porém, na segunda série, a qual foi obtida com uma área de *sputtering* menor, a taxa de deposição tende a aumentar mais suavemente. Este resultado indica que com uma área de *sputtering* do alvo de zinco metálico menor, a taxa de deposição pode ser mais facilmente controlada.

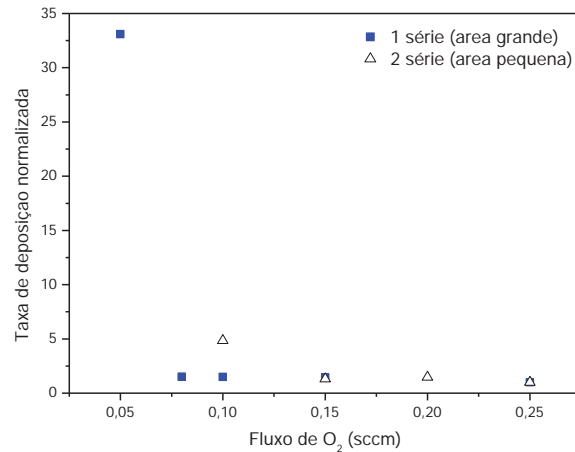


Figura 18: Gráfico da taxa de deposição em função do fluxo de O₂.

Na primeira série os filmes de ZnO apresentaram uma transmitância óptica acima de 80% com exceção do filme R2-057 (5% de transmitância óptica). O filme R2-057 com 1 minuto de deposição ficou espelhado devido ao grande aumento da taxa de deposição. Neste filme ocorreu uma transição abrupta para o modo metálico. Na segunda série quase todos os filmes exibiram uma transmitância óptica acima de 74%, com exceção do filme R2-067 (0% de transmitância), que com 10 minutos de deposição também passou abruptamente para o modo metálico, ficando espelhado. A Figura 19 exhibe os espectros de transmitância óptica para as duas séries.

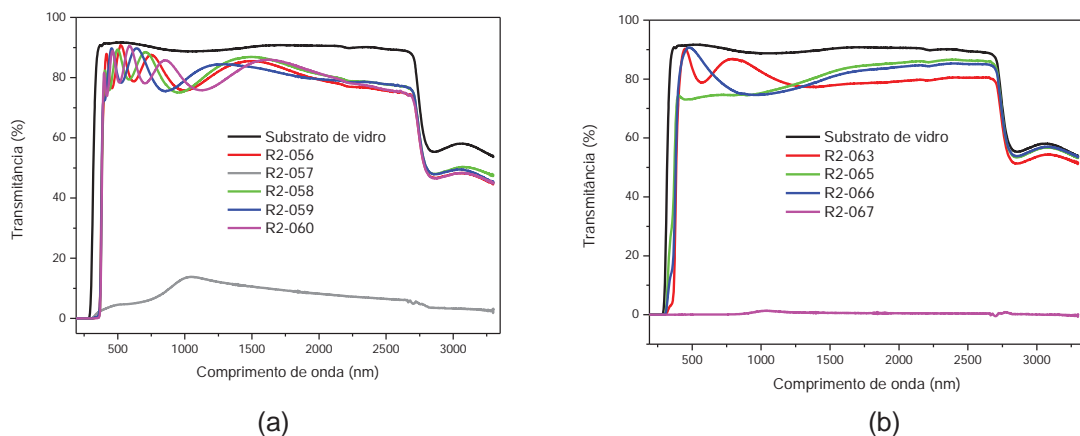


Figura 19: Espectros de transmitância óptica dos filmes de ZnO. (a) primeira série, (b) segunda série.

4.2. Filmes finos de ZnO série A

4.2.1. Transmitância óptica

Os parâmetros utilizados para a síntese dos filmes foram, 70 W de radiofrequência, 10 mTorr de argônio e 0,10 sccm de oxigênio, sendo que o tempo de deposição variou de 5 a 120 minutos. A Tabela 3 exibe os resultados de espessura, rugosidade superficial, transmitância óptica e índice de refração dos filmes obtidos. A transmitância óptica foi investigada pelo espectrômetro UV-Vis-NIR Lambda 750 e os resultados estão exibidos na Figura 20.

Tabela 3: Medidas de espessura, rugosidade superficial, transmitância óptica e índice de refração para os filmes de ZnO depositados sobre substratos de vidro (série A).

<i>Amostras</i>	<i>A 1</i>	<i>A 2</i>	<i>A 3</i>	<i>A 4</i>	<i>A 5</i>	<i>A 6</i>	<i>A 7</i>
Tempo (min.)	5	10	20	30	45	60	120
Espessura (nm)	9	42	103	158	202	320	547
Rugosidade (nm)	0,7	2,1	3,1	7,2	6,4	7,3	21,3
Transmitância (%)	87	84	78	82	82	83	83
Índice de refração em 550 nm	-	-	-	2,1	2,1	2,1	2,0

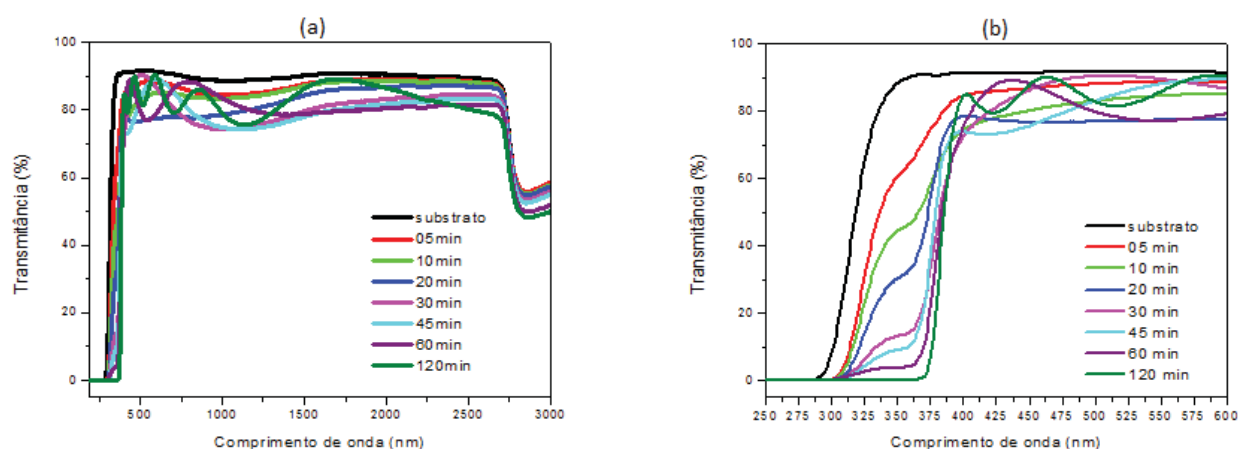


Figura 20: Espectros de transmitância óptica dos filmes obtidos. (a) comprimento de onda de 190 - 3000 nm, (b) comprimento de onda de 250 - 600 nm.

Na Figura 20(a) é possível observar que os filmes finos de ZnO depositados em substratos de vidro apresentaram uma transmitância óptica em toda a faixa do espectro (250 a 2500 nm) em torno de 80%, até mesmo o filme mais espesso A7 (547 nm) conforme a Tabela 3. No entanto, devido às franjas de interferência, as quais aparecem para todos os filmes, principalmente na região do visível, foi estimado um valor médio de transmitância óptica para todos os filmes.

No espectro da Figura 20(b) é possível observar as regiões de alta absorção dos filmes. Os filmes de ZnO absorvem na região de 190 a ~ 368 nm. Todos os filmes obtidos nesta série ficaram isolantes com valores acima do instrumento de medição LabVIEW (1000 Ω), uma vez que os filmes de ZnO foram obtidos no modo reativo, onde o excesso do gás oxigênio favorece a formação de filmes óxidos transparentes isolantes.

4.2.2. Refletância óptica e índice de refração

Os índices de refração (n) dos filmes foram determinados através da equação 9 e a partir dos espectros de refletância óptica obtidos pelo espectrômetro modelo USB 4000 *Ocean Optics*. Utilizando o software *mathemática*, foi possível ajustar os espectros de refletância obtidos para os filmes com os espectros teóricos de interferência dados pelo *software*. A Figura 21 exibe o ajuste do espectro de refletância óptica obtido para o filme A7 mais espesso e o espectro teórico de interferência.

Para cada filme fino de ZnO, obtido na série A, com espessuras de aproximadamente 158, 202; 320 e 547 nm, foram obtidos os respectivos índices de refração 2,1; 2,1; 2,1 e 2,0. Estes resultados estão próximos da literatura, onde para

filmes de ZnO são encontrados índices de refração em torno de 2,0. Não foi possível determinar o índice de refração para os filmes A1, A2 e A3 com as respectivas espessuras 9 nm, 42 nm e 103 nm, uma vez que as curvas reais obtidas nos espectros de refletância não ficaram próximas das curvas teóricas de interferência.

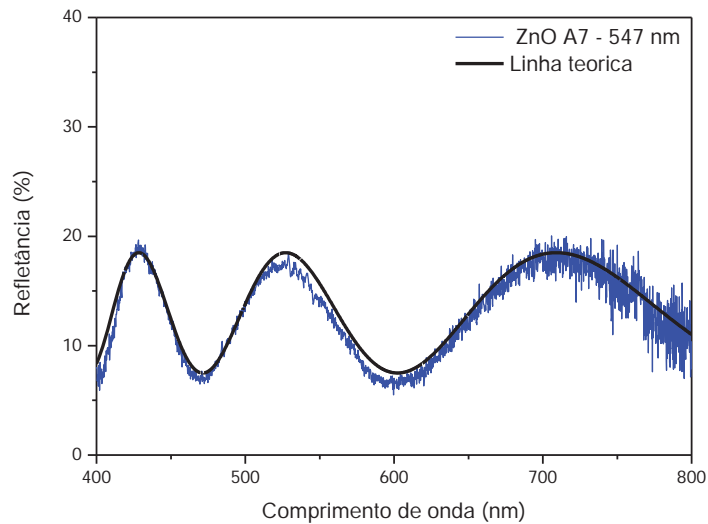


Figura 21: Ajuste do espectro teórico de interferência com o espectro real de refletância óptica obtido para o filme A7.

4.2.3. *Gap* óptico

Aplicando o procedimento do cálculo de *gap* óptico ao espectro de transmitância óptica obtido para o filme de ZnO na faixa de 3,15 a 3,75 eV, foi obtido o gráfico de $(\alpha E)^2 \times E$ (eV). A Figura 22 ilustra o ajuste realizado na região de inflexão da curva para o filme A7 (série A), depositado com 120 minutos, mais espesso.

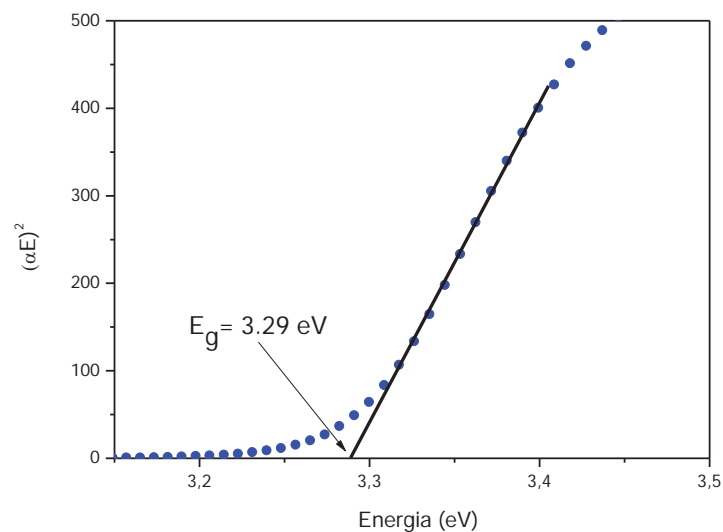


Figura 22: Gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton para o filme A7.

Fazendo um ajuste na região de inflexão da curva e extrapolando a reta até o ponto em que o coeficiente de absorção é nulo, determinou-se o valor de *gap* óptico do filme A7 igual a $3,29 \pm 0,01$ eV. Este resultado está próximo do *gap* óptico do ZnO (3,3 eV) descrito na literatura e está de acordo para filmes de ZnO isolantes.

4.2.4. Morfologia superficial

As espessuras dos filmes finos de ZnO foram obtidas através da técnica de perfilometria, os resultados obtidos para os tempos de deposição 5, 10, 20, 30, 45, 60 e 120 minutos foram respectivamente 9 ± 3 nm; 42 ± 10 nm; 103 ± 10 nm; 158 ± 19 nm ; 202 ± 30 nm; 320 ± 44 nm e 547 ± 22 nm. A Figura 23 mostra o gráfico de espessura em função do tempo de deposição. Através de um ajuste linear no gráfico ($r^2 = 0,98$) determinou-se uma taxa de crescimento para os filmes finos (série A) de $4,7 \pm 0,2$ nm/min.

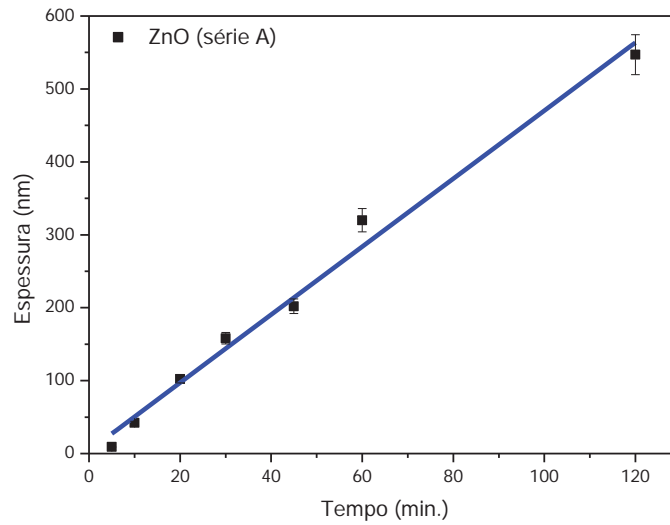
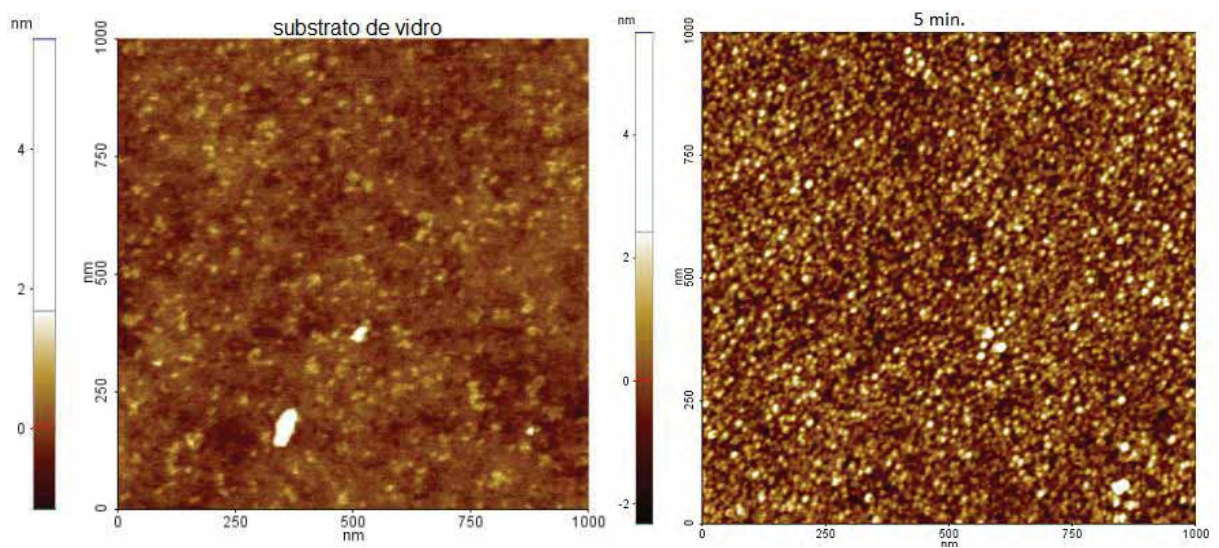


Figura 23: Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para os filmes obtidos na série A.

A morfologia superficial dos filmes foi investigada através da técnica de microscopia de força atômica. As imagens foram realizadas com dimensões de $1\mu\text{m}$ x $1\mu\text{m}$ para todos os filmes, conforme a Figura 24.



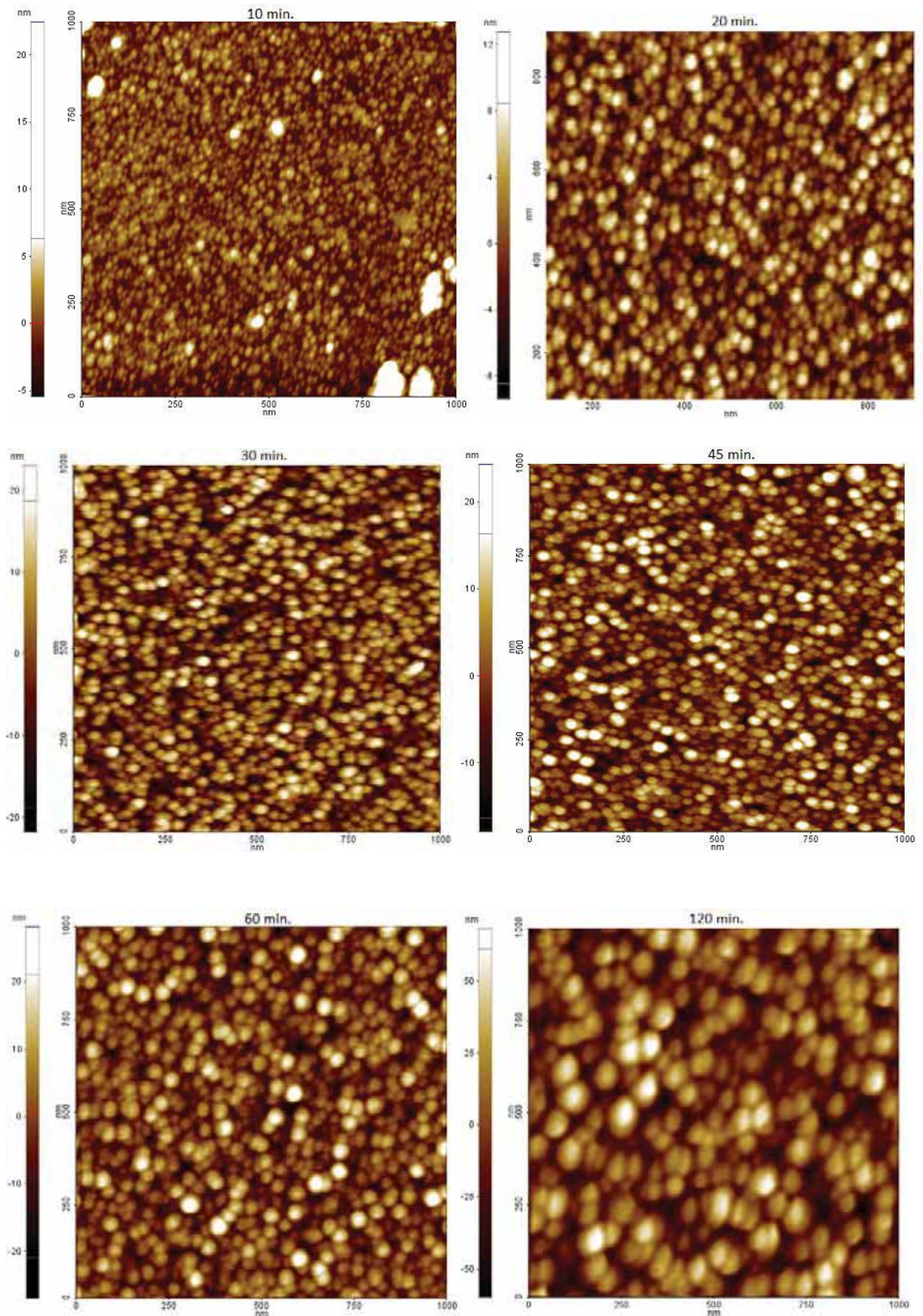


Figura 24: imagem de AFM do substrato de vidro e dos filmes obtidos com 5, 10, 20, 30, 45, 60 e 120 minutos de deposição.

As imagens de AFM mostram uma morfologia de superfície formada principalmente por uma estrutura granular. Conforme aumenta o tempo de deposição e a espessura dos filmes finos de ZnO, as estruturas de grãos crescem continuamente em tamanho e altura. A distribuição de grão é homogênea para todos os filmes.

As rugosidades dos filmes finos de ZnO foram obtidas através da técnica de microscopia de força atômica (AFM), os resultados para os tempos de deposição 5, 10, 20, 30, 45, 60 e 120 minutos foram respectivamente 0,7; 2,1; 3,1; 7,2; 6,4; 7,3 e 21,3 nm. A Figura 25 mostra um gráfico de rugosidade em função do tempo de deposição para os filmes finos de ZnO. Em geral, a rugosidade aumentou com a espessura do filme, conforme Figura 25. Este comportamento também pode ser observado nas imagens de AFM mostradas na Figura 26.

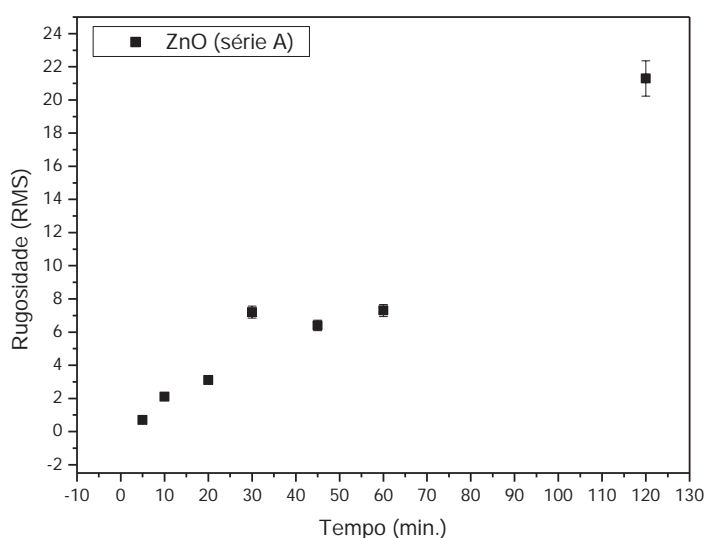


Figura 25: Gráfico de rugosidade superficial em função do tempo de deposição dos filmes obtidos na série A.

4.2.5. Análise de difração de raios X e determinação do tamanho de grão

Para investigar como a cristalinidade do filme de ZnO se desenvolveu durante a deposição, foram realizadas medidas de difração de raios X com a colaboração do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho (FC/UNESP). A identificação das fases cristalinas presentes nos difratogramas foi realizada através da tabela padrão do ZnO (estrutura cristalina wurtzita) JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) mostrada na Tabela 4.

Tabela 4: Tabela padrão com valores da distância interplanar d_{hkl} das fases cristalinas do ZnO com estrutura cristalina wurtzita (JCPDS - Referência 32.783).

2 θ (graus)	Intensidade – F	h k l
31.737	569	1 0 0
34.379	415	0 0 2
47.484	212	1 0 2
62.777	265	1 0 3
72.465	16	0 0 4

A Figura 26 apresenta o espectro de difração de raios X obtido para o filme A7.

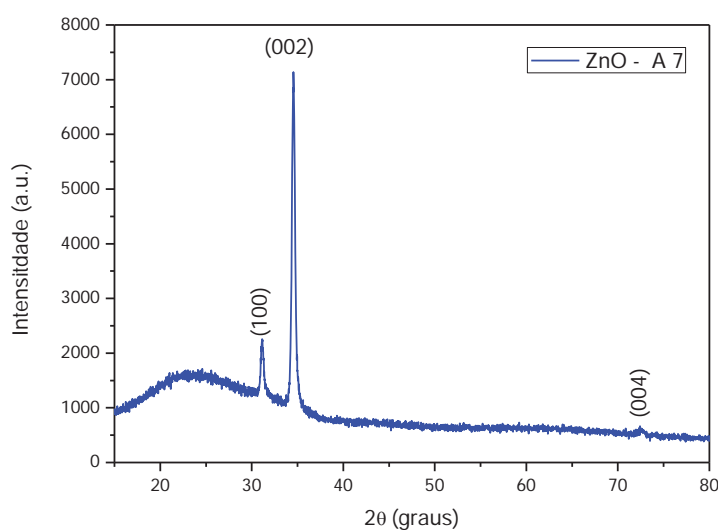


Figura 26: Espectro de difração de raios X do filme fino de ZnO, amostra A7.

É possível observar um pico de difração de raios X com orientação preferencial no plano (002). Este pico surgiu ao longo do eixo-c e perpendicular a superfície do substrato. O plano (002) é correspondente a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Filmes de ZnO com orientação cristalográfica preferencial no plano (002) também são relatados em outros trabalhos [Lin et al.; 2004; Rolo et al.; 2007; Brett et al.; 1985; Acosta et al.; 2009].

Através do espectro de difração de raios X do filme A7 foi possível determinar o tamanho médio de grão utilizando a fórmula de Scherrer descrita na equação 23. Foram determinados o ângulo de Bragg (θ) do ápice do pico de difração de raios X e a largura a meia altura do pico (FWHM), conforme pode ser observado na Figura 27. O comprimento de onda incidente (λ) utilizado foi 1,5405 Å. Aplicando os dados obtidos na fórmula de Scherrer determinou-se o valor do tamanho médio de grão (τ) para o filme A7 igual a $20,4 \pm 0,1$ nm.

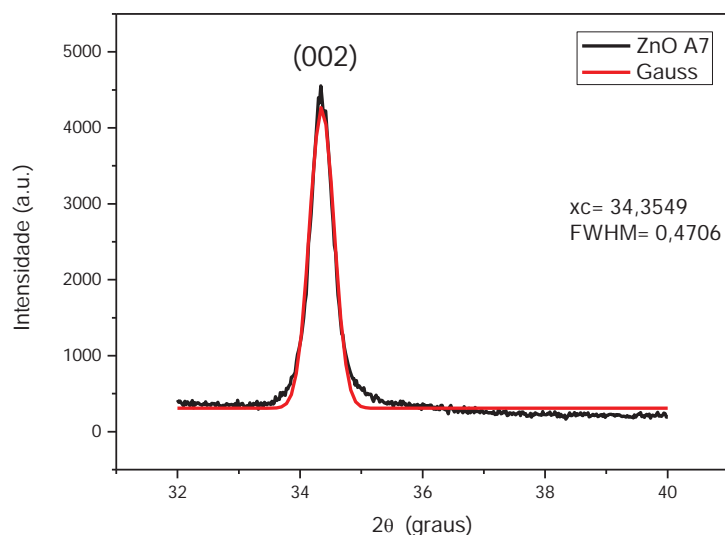


Figura 27: Espectro de difração de raios X do filme A7 com a curva de ajuste gaussiano (linha em vermelho).

4.2.6. Análise de EDS

A composição química dos filmes finos de óxido de zinco foi investigada pela técnica de EDS, com a cooperação do Sr. Gilvan da Silva Junior da empresa Schaeffler do Brasil Ltda. A Figura 28 mostra os espectros de EDS para o substrato de vidro e o filme de óxido de zinco A7 (série A) mais espesso.

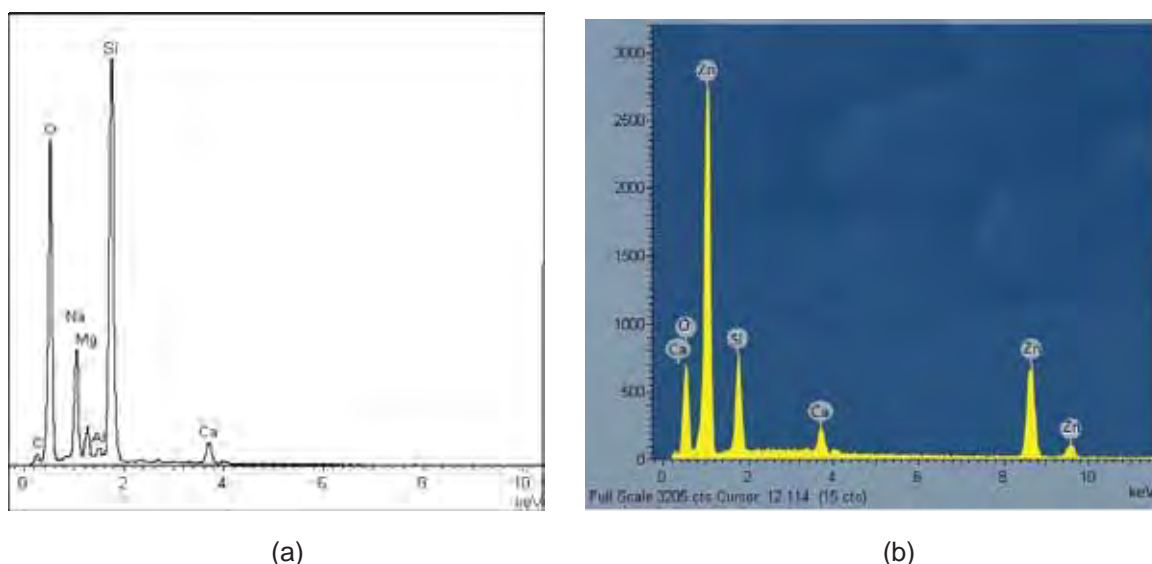


Figura 28: (a) espectro de EDS do substrato de vidro. (b) espectro de EDS para o filme A7.

O espectro EDS do filme A7 mostra a presença de um pico intenso de zinco e um menor pico de oxigênio. Assim, fica claro, que o filme depositado sobre substrato de vidro apresentou em sua composição química os elementos zinco e oxigênio. No entanto, outros elementos químicos como: silício e cálcio também aparecem no espectro. Porém, como o filme de ZnO também foi depositado em substrato polimérico (tereftalato de etileno) e para este filme o espectro de EDS não apresentou os elementos químicos citados acima, concluiu-se que estes elementos são provenientes do substrato de vidro, já que eles fazem parte da sua composição química e que durante a análise o feixe de elétrons pode atingir o substrato.

4.3. Filmes finos de ZnO série B

4.3.1. Transmitância óptica e resistividade elétrica

Nessa série, os filmes finos de ZnO foram depositados em substratos de vidro colocados no cátodo a partir de um alvo de zinco metálico. Os parâmetros de deposição utilizados foram 100 W de RF e 50 mTorr de argônio. Os resultados das propriedades ópticas, elétricas e morfologia superficial dos filmes estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Medidas de espessura, rugosidade, propriedades ópticas e propriedades elétricas dos filmes de ZnO depositados em substrato de vidro.

<i>Amostras</i>	<i>Substrato</i>	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>	<i>B4</i>	<i>B5</i>	<i>B6</i>
Tempo (min.)	-	15	30	45	60	90	120
Espessura (nm)	0	25	50	100	165	250	465
Rugosidade (nm)	1.7	2.1	2.3	5.3	8.3	9.9	19.5
Resistividade ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$)	-	-	8,6	5,7	1,8	1,6	1,6
Resistência Superficial (Ω/\square)	-	-	1148,8	74,0	95,5	62,5	34,3
Índice de refração em 550 nm	1,5	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0
<i>Gap</i> óptico (eV)	4,08	4,07	4,06	4,00	3,93	3,91	3,47
Transmitância em 550 nm (%)	92	91	89	84	86	86	85

Os filmes desta série exibiram propriedades ópticas e elétricas bem interessantes para aplicação como TCOs. As medidas de resistividade elétrica foram obtidas pelo método de quatro pontas, sendo que os valores medidos são da ordem de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Em particular, a resistência superficial do filme B6 é igual a $34,3 \Omega/\square$. Este valor é comparável aos filmes comerciais de óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) da empresa Flexitec (faixa de resistência: $31 - 40 \Omega/\square$).

Os espectros de transmitância óptica mostrados no gráfico da Figura 29(a) foram ampliados na Figura 29(b) para observar melhor a região do visível. Os gráficos indicam que os filmes obtidos sobre os substratos de vidro são bem transparentes nesta região. A Tabela 5 mostra que os valores de transmitância óptica dos filmes de ZnO ficaram acima de 84% em 550 nm. Em particular, o filme

B6 também apresentou uma transmitância óptica semelhante ao do filme comercial de ITO na região de 550 nm, conforme a Figura 30.

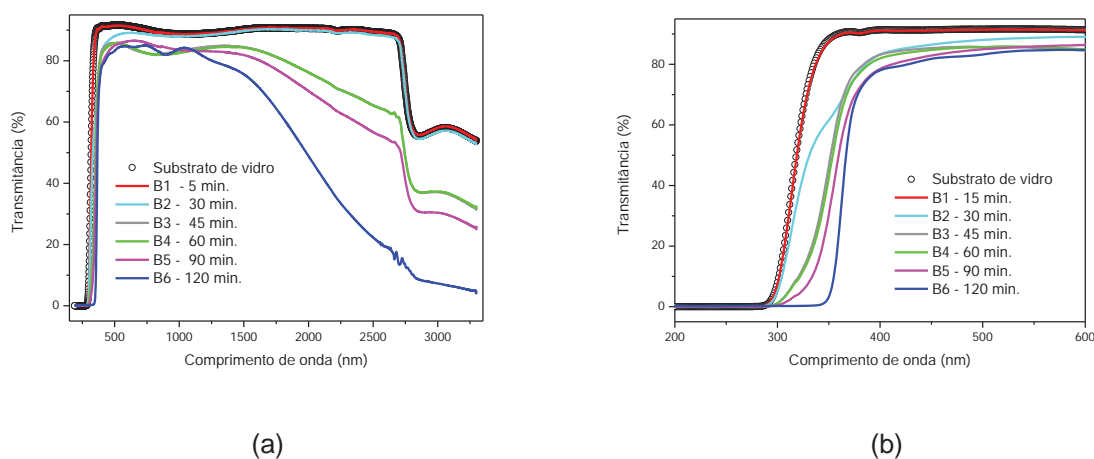


Figura 29: Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO (serie B). (a) comprimento de onda de 250 - 3250 nm, (b) comprimento de onda de 200 - 600 nm.

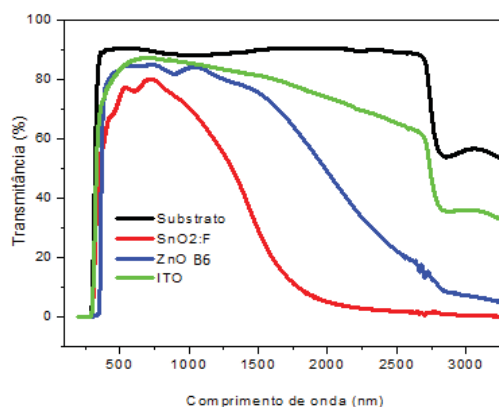


Figura 30: Comparação dos espectros de transmitância óptica do filme de B6 de ZnO e os filmes comerciais de SnO₂:F e ITO depositados sobre substrato de vidro.

No espectro da Figura 29(a) também é possível observar uma diminuição gradual da transmitância a partir de 1500 nm. Este comportamento está relacionado com um aumento da absorção dos filmes de ZnO na região do infravermelho, devido ao aumento da concentração dos portadores de carga. [Ginley et al.; 2010]. Os filmes TCOs se comportam como metais na região do infravermelho e são refletivos.

Porém, na região do visível os filmes TCOs são transparentes. Também pode haver uma absorção substancial em torno de 1500 nm devido às oscilações de plasma dos elétrons na banda de condução.

Os filmes de ZnO obtidos são, ao menos do ponto de vista óptico, mais adequados na aplicação como eletrodos transparentes e condutivos em células solares. No entanto, para ser competitivo com o ITO, ainda é necessário reduzir a resistividade elétrica do ZnO. De acordo com a literatura, a resistividade elétrica para aplicações em células solares deve ser em torno de $2,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [Jagadish et al.; 2006]. No entanto, isto pode ser alcançado com a dopagem adequada do óxido de zinco, que pode ser feita principalmente com elementos da família IIIA, principalmente o alumínio.

4.3.2. Refletância óptica e índice de refração

O índice de refração (n) dos filmes finos de ZnO também foram determinados através da equação 9 e a partir dos espectros de refletância óptica, obtidos pelo espectrômetro modelo USB 4000 *Ocean Optics*. A Figura 31 exhibe o ajuste realizado entre o espectro de refletância óptica obtido para o filme B6 e o espectro teórico de interferência, do qual foram retirados os valores de espessura dos filmes.

Para cada filme fino de ZnO, obtido na série B, com espessuras de 25, 50, 100, 165, 250 e 465 nm, foram obtidos os respectivos índices de refração 2,0; 2,1; 2,1; 2,1 e 2,0. Estes resultados, assim como na série A, também ficaram próximos da literatura onde o índice de refração para o ZnO está em torno de 2,0.

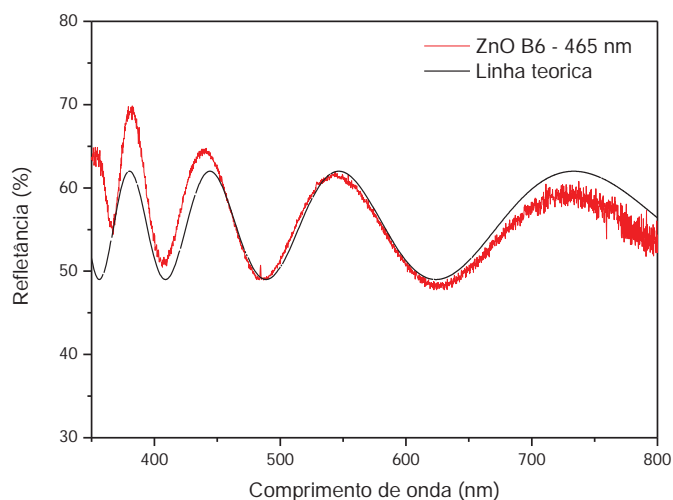


Figura 31: Ajuste do espectro teórico de interferência com o espectro real de refletância óptica obtido para o filme de ZnO B6.

4.3.3. Gap óptico

Aplicando o procedimento do cálculo de *gap* óptico ao espectro de transmitância óptica obtido para o filme de ZnO na faixa de 3,15 a 3,75 eV foi obtido o gráfico de $(\alpha E)^2 \times E(eV)$. A Figura 32 ilustra o ajuste realizado na região de inflexão da curva para o filme B6 (série B), depositado em 120 minutos, mais espesso.

Fazendo um ajuste na região de inflexão da curva e extrapolando a reta até o ponto em que o coeficiente de absorção é nulo, determinou-se o *gap* óptico do filme B6 igual a $3,47 \pm 0,01$ eV. Como este filme ficou mais condutivo devido a um aumento da concentração de portadores de carga (elétrons) ocorreu um aumento da energia do *gap* óptico.

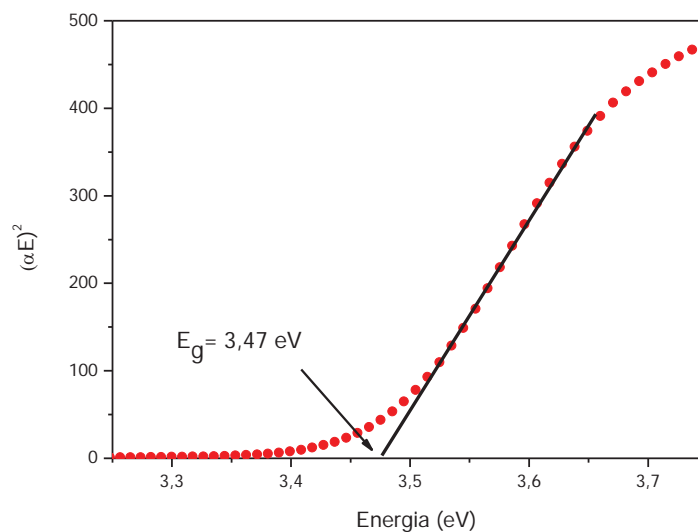


Figura 32: Gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton para o filme B6 de ZnO.

Este resultado está de acordo para materiais semicondutores TCOs, porque quando a concentração de portadores de carga aumenta a energia de *gap* óptico também aumenta em razão do efeito de *Burstein-Moss*. Este efeito faz com que o nível de Fermi se desloque para a banda de condução, preenchendo os estados mais baixos. Portanto a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para um estado desocupado na banda de condução deverá ser maior, uma vez que os primeiros estados estão ocupados.

4.3.4. Morfologia superficial

Para investigar a evolução morfológica dos filmes obtidos na série B, foram realizadas análises de AFM. A Figura 33 mostra imagens de AFM de 2 μm x 2 μm de área, dos filmes de ZnO em função da espessura.

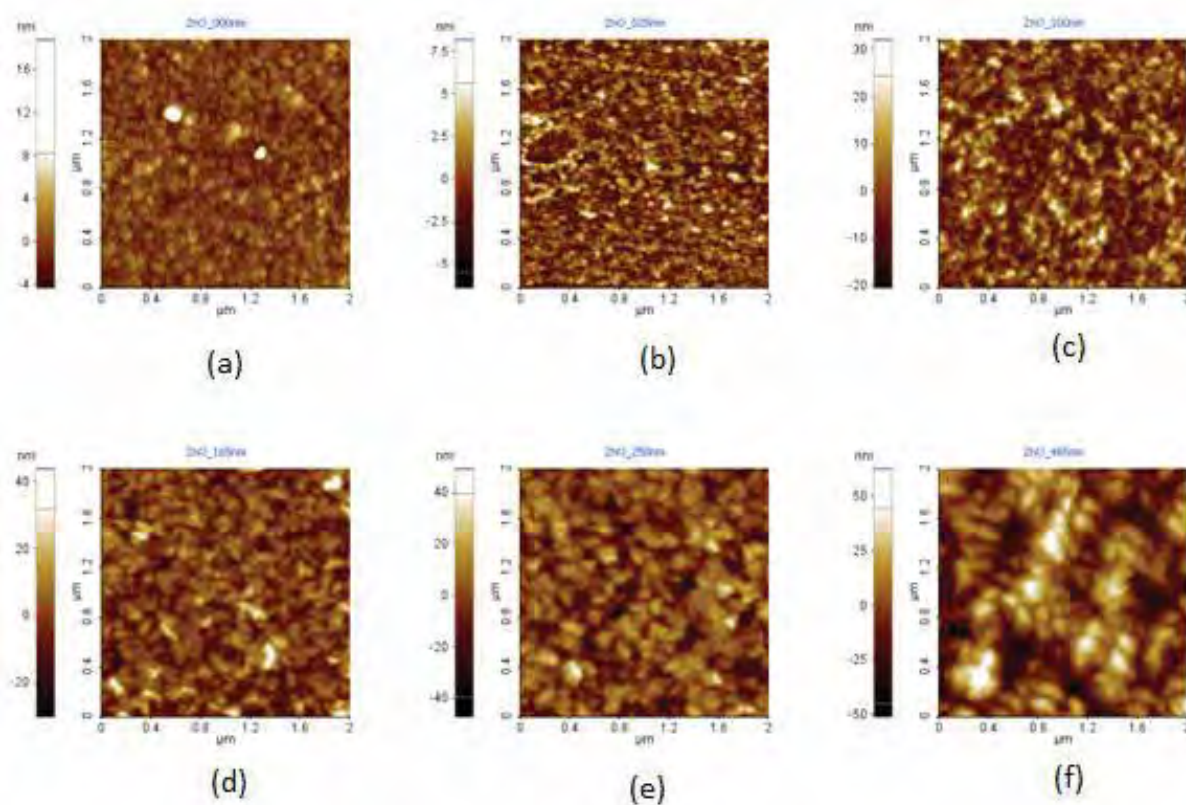


Figura 33: Imagens de AFM de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ dos filmes de ZnO conforme a espessura. (a) substrato de vidro, (b) 25 nm/15 min., (c) 100 nm/45 min., (d) 165 nm/60 min., (e) 250 nm/90 min. e (f) 465 nm/120 min.

Os resultados experimentais mostraram uma distribuição espacial de grão homogênea para todos os filmes e também indicam que os filmes finos de ZnO apresentaram dois regimes de crescimento. No primeiro regime, a morfologia da superfície é formada principalmente por uma estrutura granular sem nenhuma orientação superficial. Porém, no segundo regime a partir de 100 nm, ocorre um crescimento, tanto no tamanho lateral quanto na altura das estruturas de grãos. Neste último estágio ocorreu um crescimento das estruturas de grãos com um formato piramidal. De acordo com o modelo de estrutura por zonas, os filmes de ZnO são característicos da zona T. Este regime é semelhante ao relatado por Vasco et al, para filmes de ZnO/Si depositados por PLD (*Pulsed Laser Deposition*) [Vasco et al.; 2001].

As imagens de AFM dos filmes de ZnO série A mostram que as estruturas de grãos possuem um formato granular, bem menores quando comparados com as imagens dos filmes de ZnO série B. O tamanho das estruturas de grãos pode estar relacionado com as temperaturas dos substratos durante as deposições. Para a série A as temperaturas dos substratos não ultrapassaram 80°C, porém para a série B as temperaturas dos substratos ficaram acima de 100°C. O desenvolvimento das estruturas de grãos em função da temperatura dos substratos também é relatado em outros trabalhos como é mostrado na Figura 34 [Singh et al.; 2010].

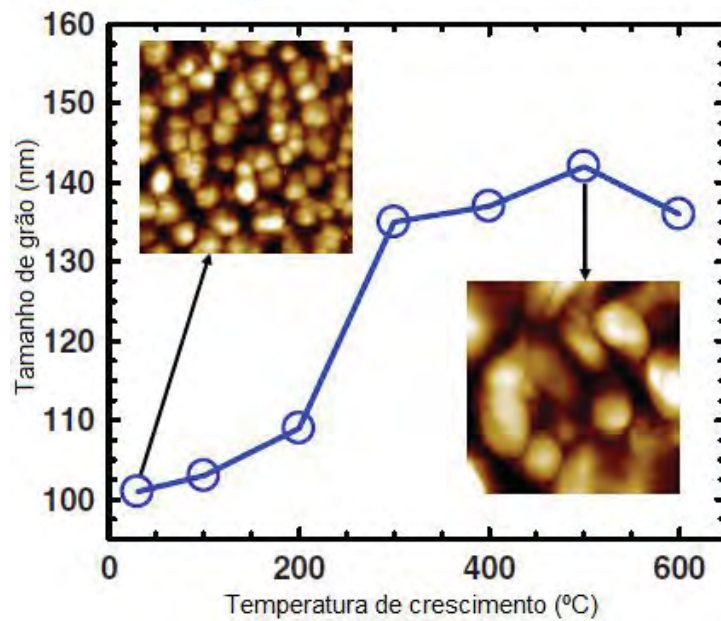


Figura 34: Variação do tamanho de grão com o aumento da temperatura de crescimento. Adaptado de Singh et al.

As espessuras dos filmes finos de ZnO foram obtidas pelas medidas de refletância óptica citadas anteriormente. Os resultados para os tempos de deposição 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos foram respectivamente 25, 50, 100, 165, 250 e 465 nm.

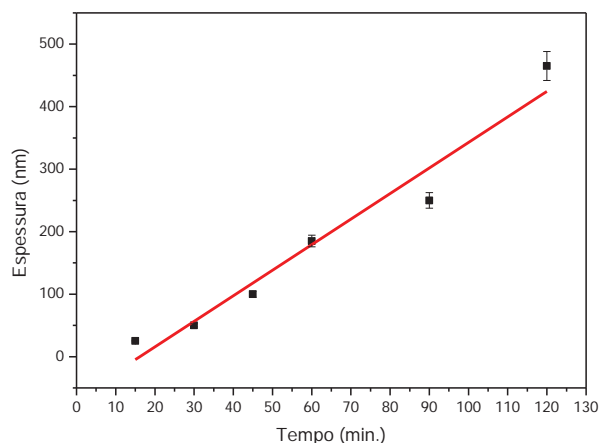


Figura 35: Gráfico de espessura em função do tempo de deposição dos filmes obtidos na série B.

A Figura 35 mostra um gráfico de espessura em função do tempo de deposição. Através de um ajuste linear no gráfico ($r^2 = 0,95$) determinou-se a taxa de crescimento dos filmes finos de ZnO (série B) em torno de $4,1 \pm 0,4$ nm/min.

As rugosidades dos filmes obtidos na série B foram obtidas através da técnica de microscopia de força atômica (AFM). A Figura 36 exhibe o gráfico de rugosidade superficial em função do tempo de deposição.

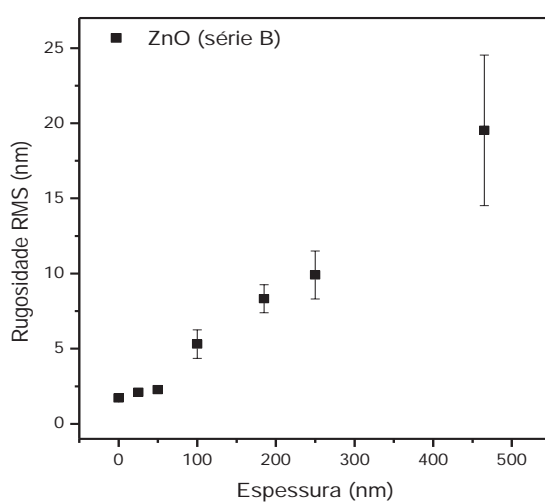


Figura 36: Gráfico de rugosidade superficial em função do tempo de deposição dos filmes de ZnO obtidos na série B.

Os resultados para os tempos de deposição 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos foram respectivamente 2,1; 2,3; 5,3; 8,3; 9,9 e 19,5 nm. Na Figura 36 observou-se que a rugosidade superficial aumentou conforme o tempo de deposição. Devido ao aumento das espessuras dos filmes ocorreu também um crescimento das estruturas de grãos.

4.3.5. Análise de difração de raios X e determinação do tamanho médio de grão

A cristalinidade do filme B6 obtido na série B foi investigada por difração de raios X. A identificação das fases cristalinas foi realizada através da tabela padrão JCPDS, mostrada na Tabela 4. A Figura 37 exhibe o espectro de difração de raios X para o filme B6.

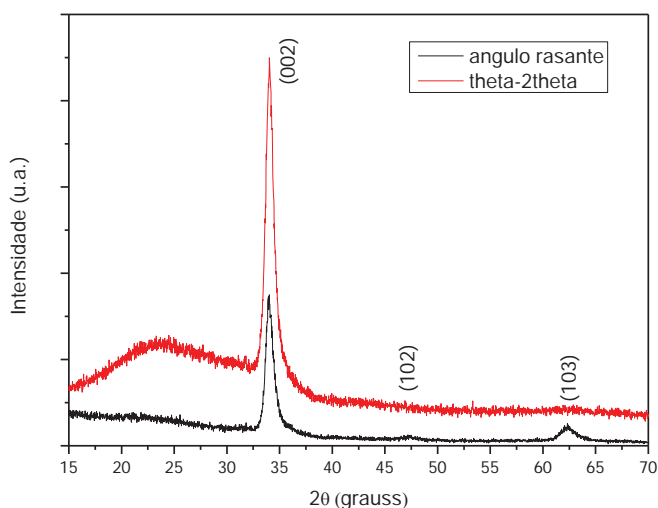


Figura 37: Espectro de difração de raios X do filme fino de ZnO B6.

O espectro de raios X do filme B6 também apresentou um pico de difração de raios X com orientação preferencial ao longo do eixo-c, perpendicular a superfície do substrato no plano (002), correspondente a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO.

Os resultados de difração de raios X caracterizaram as duas amostras analisadas (A7 e B6) como filmes policristalinos.

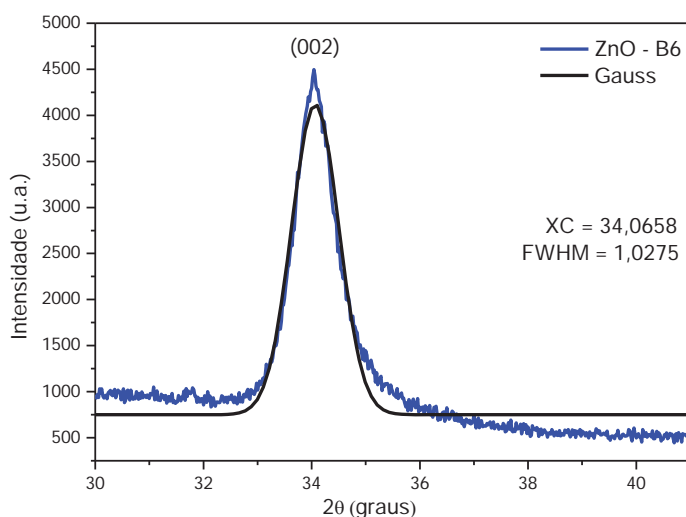


Figura 38: Espectro de difração de raios X do filme fino de ZnO B6 e curva de ajuste gaussiano (linha preta).

Através do espectro de difração de raios X do filme de ZnO B6, mais espesso (465 nm), foi possível determinar o tamanho médio de grão utilizando a fórmula de Scherrer descrita na equação 23. Foram determinados o ângulo de Bragg (θ) do ápice do pico de difração de raios X e a largura a meia altura do pico (FWHM) conforme a Figura 38. O comprimento de onda incidente (λ) utilizado foi 1,5405 Å. Aplicando os dados obtidos na fórmula de Scherrer determinou-se o valor do tamanho médio de grão (τ) para o filme B6 igual a $9,4 \pm 0,1$ nm.

4.3.6. Análise de EDS

A Figura 39 mostra os espectros de EDS realizados para o substrato de vidro e o filme B6 de ZnO.

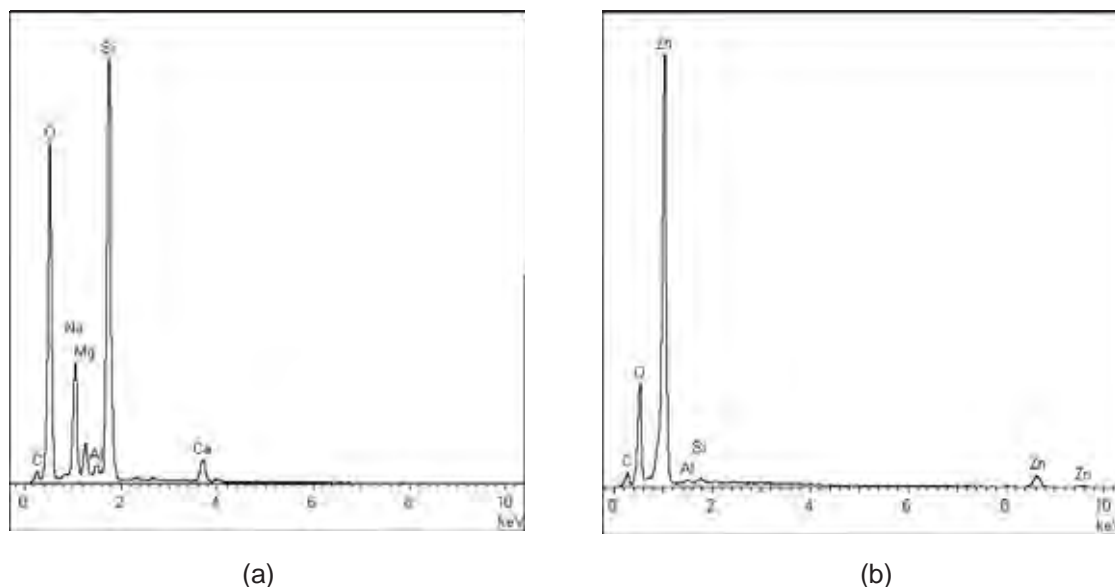


Figura 39 – (a) Espectro de EDS do substrato de vidro. (b) Espectro de EDS do filme B6 de ZnO.

O espectro EDS do filme fino de ZnO B6 também mostrou a presença de um pico intenso de zinco e um menor pico de oxigênio assim como para o filme A7 (série A). Neste resultado ficou claro que o filme depositado em substrato de vidro apresentou em sua composição química os elementos zinco e oxigênio. Assim como o filme A7 outros elementos químicos também apareceram no espectro de EDS como silício, carbono e alumínio, mas provavelmente estes elementos são provenientes do substrato de vidro.

4.4. Densidade de portadores e mobilidade eletrônica

A densidade de portadores (N) do filme de ZnO foi determinada através da equação 19. A variação da energia de *gap* (ΔE_n) foi obtida entre o valor de E_g para um filme de ZnO isolante (3,28 eV) e o valor de E_g obtido para o filme B6 de ZnO (3,47 eV), mais condutivo [Roth et al.; 1981]. A massa efetiva de condução (m_c^*) do ZnO é igual a 0,38 [Roth et al.; 1981].

$$N = \frac{\pi}{3} \left[\frac{8m_c^*}{h^2} \Delta E_n \right]^{3/2}$$

$$m_c^* = 0,38 \cdot (9,11 \times 10^{-31} \text{ kg})$$

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\Delta E_n = (3,47 \text{ eV} - 3,28 \text{ eV}) = 0,19 \text{ eV}$$

A densidade de portadores (N) é igual a $8,09 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Portanto, a partir dos dados obtidos de densidade de portadores e resistividade elétrica foi possível determinar o valor da mobilidade eletrônica (μ_e) para o filme de ZnO através da equação 6. A mobilidade eletrônica do filme de ZnO é $\sim 48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

$$\mu_e = \frac{1}{\rho n e}$$

$$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\rho = 1,6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$$

$$N = 8,09 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

5. Conclusões

Neste trabalho filmes finos de ZnO foram depositados em substratos de vidro pela técnica de *RF magnetron sputtering*. Esta técnica mostrou-se viável para a produção de filmes finos de ZnO. No entanto, são necessários métodos de controle do processo de *sputtering* reativo a fim de se obter filmes óxidos transparentes condutivos.

Os filmes obtidos na série A apresentaram valores de transmitância óptica acima de 80% em toda a faixa do espectro visível. Porém, nesta série não se obteve filmes condutivos eletricamente. Este resultado está relacionado principalmente com dois fatores, que seriam o tamanho da área de *sputtering* do alvo e o excesso de gás oxigênio dentro da câmara. Devido a esses fatores os filmes foram obtidos no modo reativo, onde a superfície do alvo é oxidada favorecendo a formação de um filme óxido transparente, porém não condutivo.

Os filmes finos de ZnO obtidos na série B apresentaram propriedades ópticas e elétricas bem interessantes para aplicações como TCO. A transmitância óptica, na região de 550 nm ficou acima de 80%. Nesta série foram obtidos filmes com resistividade elétrica em torno de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Estes resultados estão relacionados com fatores como área de *sputtering* do alvo menor que a série A, amostras polarizadas e maior temperatura de crescimento. Esses fatores colaboraram no controle da transição do modo reativo para o modo metálico do processo de *sputtering* reativo. Portanto, foi possível trabalhar na estreita faixa entre os dois modos de transição e obtivemos um filme com características de TCO.

Os resultados de morfologia superficial das duas séries, mostraram que as estruturas de grãos dos filmes finos de ZnO evoluíram em tamanho e altura

conforme o tempo de deposição, as imagens de AFM mostraram uma morfologia superficial bem homogênea.

As análises de difração de raios X realizadas para os filmes A7 e B6 mostraram um pico preferencial no plano (002), correspondente a estrutura wurtzita do ZnO, classificando os filmes como policristalinos.

Por fim, cabe ressaltar que os filmes finos de ZnO obtidos possuem potencial em certas aplicações. No entanto, para ser competitivo com o ITO, ainda é necessário reduzir a sua resistividade elétrica para $10^{-4} \Omega\text{cm}$. Isto pode ser alcançado com a dopagem do filme de ZnO com o elemento químico alumínio e a melhoria das propriedades cristalinas do filme.

PERSPECTIVAS FUTURAS

De acordo com resultados obtidos e as conclusões apontadas, fica como sugestão para trabalhos futuros estudar a nucleação e a evolução morfológica e estrutural de filmes finos de óxido de zinco e, a partir disso, melhorar a cristalinidade dos filmes desde os primeiros estágios de deposição.

Nesse contexto, vários parâmetros serão investigados como a temperatura da superfície do substrato, taxa de crescimento, rugosidade da superfície do substrato e da concentração de dopante, uma vez que estes parâmetros estão diretamente associados ao desenvolvimento das regiões cristalinas [Li et al.; 2003; Li et al.; 2002; Chiang, et al.; 2011]. Em termos mais específicos, é necessário:

1. Estudo e controle da nucleação da camada de ZnO sobre substratos em circunstâncias não epitaxiais; nucleação Wolmer-Weber e desenvolvimento de policristais e fase amorfa;
2. Correlação entre tamanho de grão e propriedades elétricas dos filmes de ZnO;
3. Investigação da dopagem com alumínio na cristalinidade dos filmes de ZnO:Al;
4. Modulação com camadas dopadas com alumínio (alta concentração) e alta mobilidade superficial (aproximação de dopagem modulada).

REFERÊNCIAS

ACOSTA, D.R.; Castaneda, L.; Lopes, A.S.; Guillén, A.S. *Physica B*, 404; 1427 – 1431 (2009).

BRETT, M.J.; Parsons, R.R. *Solid State Communications*, 54, 603-606 (1985).

BHUVANA, K.P.; Elanchezhiyan. J.; Gopalakrishnan, N.; Balasubramanian, T. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14, 84-88 (2011).

CALLISTER Jr., W. D. *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais*. Editora: LTC. Rio de Janeiro – RJ (2008).

CANEVAROLO Jr, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artiber ed. São Paulo – SP (2004).

CHIANG, T.Y.; Dai, C. L.; Lian, D. M. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5623-5626 (2011).

CHOPRA, K. L.; Paulson, P. D.; Dutta, V. *Prog. Photovolt. Res. Appl*, 12, 69-92 (2004).

DAMIANI, I.R. *Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositado por magnetron sputtering*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola politécnica da universidade de São Paulo, São Paulo – SP (2010).

DJURISIC, A. B.; Leung, Y. H. *Small*, 2, 944 (2006).

ELLMER, K. *J. Phys. D: Appl. Dhys.*, 33, 17-32 (2000).

FERREIRA, N. S. *Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio*. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ (2008).

FILHO, S. E. **Magnetron Sputtering planar construção e aplicação**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP (1991).

GADELMAWALA, E. S.; koura, M. M; Maksound, T. M. A.; Elewa, I. M.; Soliman, H. H. **Journal of Materials Processing Technology**, 123, 133-145 (2002).

GINLEY, D. S.; Perkins, J. D.; **Handbook of Transparent Conductors**. Editora: Springer Science e Business Media, LLC, (2010).

GIROTTTO, E.M.; Santos, I. A. **Quimica Nova**, 25, 639-647 (2002).

HALLIDAY, D. ; Resnick, R. ; Krane, S. K.; **Física 3**, 5.ed. Editora: LTC. Rio de Janeiro - RJ, (2008).

HARTNAGEL, H. L.; Dawar, A. L.; Jain, A. K.; Jagidish, C. **Institute of Physycs publishing**, (1995).

HIRAMATSU, M.; Imaeda, K.; Horio, N.; Nawata, M. **J. Vac. Sci. Technol.**, 16, 669 (1998).

HINZE, J.; Ellmer, K. **J. Appl. Phys.**, 88,2443 (2000).

IWATA, K. **J. Cryst. Growth**, 214, 50 (2000).

JAGADISH, C.; Pearton, S. **Elsevier Science**, (2006).

JIANG, X. **Appl. Phys. Lett**, 83, 1875 (2003).

JIANG, M.; Liu, X.; Wang, H. **Surface & Coatings Technology**, 203, 3750–3753 (2009).

JIN, B. J.; Woo, H.S.; Im, S.; Bae, S.H.; Lee, S.Y. **Appl. Surf. Sci.**, 521, 169-170 (2001).

JU, S.Y. ; Facchetti, A.; Xuan, Y. **Nature Nanotechnology**, 2, 378-384 (2007).

KHOURY, A.; al Asmar, R.; Abdallah, M.; El Hajj Moussa, G.; Foucaran, A. **Phys. Status Solidi**, 207, 1900–1904 (2010).

KIM, J.H.; Ahn, B. D.; LEE, C.H. **Thin Solid Films**, 516, 1529-1532 (2008).

KUMAR, B.; Gong, H.; Chow, S. Y.; Tripathy, S.; Hua, Y. **Appl. Phys. Lett.**, 89, 071922 (2006).

LEE, S.; Bang, S.; Park, J.; Park, S.; Jeong, W.; Jeon, H. **Phys. Status Solidi**, 207 (8), 1845–1849 (2010).

LI, T.Q.; Noda, S.; Tsuji, Y.; Ohsawa, Komiyama, H. **J. Vac. Sci. Technol.** 20 (3), (2002).

LI, T.Q.; Noda, S.; Komiyama, H. **J. Vac. Sci. Technol.** 21(5), (2003).

LIÃO, Y.; Zhang, J. H.; Li, S. X.; Guo, Z. S.; Cao, J.; Zhu, W. Q.; Li, X. **Phys. Status Solidi**, 207(8), 1850–1853 (2010).

LIN, S. S.; Huang, J. L. **Surface & Coatings Technology**, 185, 222– 227 (2004).

LIU, Y.; Yang, S.; Wei, G.; Song, H.; Cheng, C.; Xué, C.; Yuan, Y. **Surface & Coatings Technology**, 205, 3530–3534 (2011).

MELLOCH, M. R.; Wagers, R. S. **Appl. Phys. Lett.**, 43, 1008 (1983).

MORKOÇ, H.; Ozgur, U. **Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology**. (2009).

NAKANISH, Y.; Miyake, A.; Kominami, H. **Appl. Surf. Sci.**, 142, 233 (1999).

NYBERG, T.; Berg, S. **Appl. Phys. Lett.**, 86, 164106 (2005).

NOMURA, K.; Ohta, J.; Ueda, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. **Science**, 300, 1269 (2003).

OGAWA, M. F.; Natsume, Y.; Hirayama, T.; Sakata, H. **J. Mater. Sci. Lett.** 9, 1351 (1990).

OHRING, M. **Academic Press**, Inc. (1991).

OTTOSSON, K. **Uptec**, 6, 001 (2006).

ROBBINS, J. J.; Fry, C.C.; Wolden, C. A. **J. Cryst. Growth**, 263, 283 (2004).

ROLO, A. G.; Campos, J. A.; Viseu, T.; Arôso, T. L.; Cerqueira, M. F. **Superlattices and Microstructures**, 42, 265–269 (2007).

ROTH, A.P.; Webb, J.B.; Willians, D.F. **Solid State Commun**, 39, 1269 (1981).

SAFI, I. **Surface & Coatings Technology**, 127, 203-219 (2000).

SIAH, F. **Appl. Phys. Lett.**, 88, 2480 (2000).

SILVA, L. J. V. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS (2010).

SINGH, B.; Khan, Z. A.; Khan, I.; Ghosh, S. **Appl. Phys. Lett**, 97, 241903 (2010).

SOULETIE, P.; Wessels, B. W. **J. Mater. Res.**, 3, 740 (1988).

SMITS, M.F. **The Bell System Technical Journal**, 37, 711-718 (1958).

THORNTON, J.A. *Journal of Vacuum Science e Technology*, 11, (4), 666-670 (1974).

VAN DE POL, F.M.C. *American Ceramic Society Bulletin*, 69 (12), 1959-1965 (1990).

VASCO, E.; Zaldo, C.; Vázquez, L. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, 663–672 (2001).

VINODKUMAR, R. *Appl. Surf. Sci*, 257, 708 (2010).

VOLINTIRU, M.; Creatore, J.; Linden, L.; van de Sanden, M.C.M. *Superlattices and Microstructures*, 39, 348–357 (2006).

WESTOOD, W. D.; Livermore, F. L. *Thin solid films*, 5, 504 (1970).

WILLIAMS, R. *Applied Spectroscopy Reviews*, 25, 1520-569 (1989).

WRIGHT, A. W. *Am. J. Sci. and Arts*, 13, 49 (1877).

YAMAGUCHI, T.; Tanaka, T.; Yoshida, A. *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 1755 (2002).