

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Andressa Macedo Rosa

ANÁLISE MORFOLÓGICA DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO

Sorocaba

2013

Andressa Macedo Rosa

ANÁLISE MORFOLÓGICA 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

2013

Rosa, Andressa Macedo.

Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco/ Andressa Macedo Rosa, 2013
93 f.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

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

1. Filmes finos de ZnO. 2. RF magnetron sputtering. 3. Morfologia superficial. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciência. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE ANDRESSA MACEDO ROSA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de janeiro do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Campus Experimental da UNESP/Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de Sao Carlos, Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de ANDRESSA MACEDO ROSA, intitulada "ANÁLISE MORFOLÓGICA DE FILMES FINOS DE OXIDO 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


Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ


Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA

*“Ter somente um título pode torná-lo um tolo erudito;
aprender somente com a vida pode torná-lo um inculto sábio.
Tornar-se um sábio erudito requer não só conhecimento com os livros,
mas também aula prática com a vida.
Assim, tire proveito de cada instante virtuoso ou perverso que tenha passado;
escute cada palavra de um mestre e cada conselho de um ancião,
pois a maior herança que podemos deixar nesta vida é o conhecimento.”*

(Everson Thiago S. G. da Silva)

“Tudo posso Naquele que me fortalece”

Filipenses 4:13

**Ao meu pai Benedito,
A minha mãe Sandra e
A minha irmã Daniela
com muito amor e carinho.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que tem me concedido.

Aos meus pais Benedito e Sandra pelo amor incondicional, paciência, confiança e dedicação.

À minha irmã Daniela pelo incentivo e apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto pela orientação, conhecimento, paciência e incentivo durante a realização deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Elidiane Cipriano Rangel pelo apoio e incentivo no início dessa jornada, pelo conhecimento, amizade e conselhos.

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

Ao Prof. Dr. Steven Frederick Durrant por toda a colaboração e conhecimento transmitido.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho pelas análises de difração de raios-X, pela colaboração na escrita de artigos e conhecimento transmitido.

Ao João Paulo pelo companheirismo, amor, carinho, paciência e compreensão nos momentos mais difíceis e por muitos momentos de alegria durante esta jornada.

Aos meus amigos do LaPTec Ellen, Erica, Michel, Cesar, Péricles e Bruno pelas conversas, risadas, conhecimento e amizade. Em especial a Erica e o Michel pela colaboração com a deposição das amostras.

À minha mais nova amiga Rita pelo companheirismo, conselhos, amizade, conhecimento, risadas e muitas conversas.

As colegas da república Juliane e Talita pelas risadas e companheirismo.

A todos àqueles que aqui não estão citados, mas contribuíram de forma direta ou indireta, não somente para a realização deste trabalho, mas também pela superação das dificuldades encontradas para chegar até aqui.

À UNESP e a POSMAT pela oportunidade.

Às agências de financiamento CNPq e FAPESP.

A. M. ROSA – **Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco**. 2013. 93f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2013.

RESUMO

Neste trabalho, foram realizadas duas séries de deposição de filmes finos de ZnO crescidos sobre substrato de vidro pela técnica de RF *magnetron sputtering* reativo. Na primeira, investigou-se a influência da temperatura nas propriedades dos filmes crescidos no intervalo de temperatura de 50 a 250 °C. Posteriormente, na segunda série, investigou-se a evolução da dinâmica de crescimento destes filmes com o tempo através dos expoentes de escala com a finalidade de identificar os mecanismos superficiais presentes. Para isso, foram depositados filmes finos de ZnO crescidos na temperatura do substrato de 100 °C, variando o tempo de deposição de 0 a 120 min. As propriedades estruturais e ópticas dos filmes foram analisadas por difratometria de raios-X e espectroscopia no ultravioleta-visível, respectivamente. A partir disso, foi possível determinar a orientação cristalográfica, a tensão residual, o tamanho de grão, a espessura e os parâmetros ópticos dos filmes como transmitância média, energia de *gap* óptico e índice de refração *n*. As propriedades morfológicas foram investigadas pela microscopia de força atômica e eletrônica de varredura. Assim, as imagens de AFM foram usadas para determinar a rugosidade superficial σ , para calcular o comprimento lateral ξ_{PSD} e, conseqüentemente, encontrar o expoente de crescimento β e o expoente que define a evolução do comprimento de onda característico da superfície *p*. A composição química e a densidade superficial dos filmes de ZnO crescidos em diferentes temperaturas do substrato foram determinadas pela espectrometria de retro espalhamento Rutherford.

Palavras-chave: RF *magnetron sputtering* reativo, óxido de zinco, morfologia de superfície, expoente de escala.

A. M. ROSA – **Morphological analysis of zinc oxide thin films**. 2013. 93f. Monograph (Master in Science and Technology of Materials). São Paulo State University - UNESP, Sorocaba, 2013.

ABSTRACT

In this work, two series of grown ZnO thin films deposition on glass substrate by reactive RF magnetron sputtering technique were performed. At first, the influence of temperature on the properties of the grown films in the temperature range from 50 to 250 ° C was investigated. In the second series, the evolution of the growth dynamics of these films with the time was analyzed using scaling concepts in order to identify the superficial mechanisms. For this purpose, the grown films in the substrate temperature of 100 ° C were deposited by varying the deposition time of 0 to 120 min. X-ray diffraction and ultraviolet-visible spectroscopy were employed to characterize the structural and optical properties of the films, respectively. From this, crystallographic orientation, residual stress, grain size, thickness and the optical parameters of the films as average transmittance, optical band gap and refractive index n were determined. The morphological properties were investigated by atomic force and scanning electron microscopy. Thus, AFM images were used to determine the surface roughness σ , to calculate the lateral length ξ_{PSD} and, consequently, find the growth exponent β and exponent defining the evolution characteristic wavelength of the surface p . Rutherford backscattering spectroscopy was employed to determine the chemical composition of the grown ZnO films on different substrate temperatures and its surface densities.

Keywords: reactive RF magnetron sputtering, zinc oxide, surface morphology, scaling exponents.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 09 |
| 2 REVISÃO TEÓRICA | 13 |
| 2.1 ÓXIDO DE ZINCO – ZnO | 13 |
| 2.1.1 Características gerais do ZnO | 14 |
| 2.2 RF MAGNETRON SPUTTERING REATIVO | 16 |
| 2.2.1 Estrutura dos filmes finos depositados por <i>sputtering</i> | 20 |
| 2.3 MECANISMOS DE SUPERFÍCIE | 23 |
| 2.3.1 Efeitos de sombreamento (<i>shadowing</i>) | 26 |
| 2.3.2 <i>Bias</i> na difusão | 29 |
| 2.4 COMPORTAMENTO DE ESCALA | 31 |
| 2.4.1 Expoentes de escala | 33 |
| 3 MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 39 |
| 3.1 SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE ZnO | 39 |
| 3.1.1 Limpeza dos substratos e do alvo | 39 |
| 3.1.2 Aparato experimental | 41 |
| 3.1.3 Deposição dos filmes finos de ZnO sobre substrato de vidro e silício | 42 |
| 3.1.3.1 <i>Efeitos da temperatura</i> | 44 |
| 3.1.3.2 <i>Evolução com a espessura</i> | 45 |
| 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES | 46 |
| 3.2.1 Caracterizações estruturais e químicas | 46 |
| 3.2.1.1 <i>Difratometria de raios-X (DRX)</i> | 47 |
| 3.2.1.2 <i>Determinação do tamanho de grão</i> | 48 |
| 3.2.1.3 <i>Tensão residual</i> | 49 |
| 3.2.1.4 <i>Espectrometria de retro espalhamento Rutherford</i> | 50 |
| 3.2.2 Caracterização morfológica | 51 |
| 3.2.2.1 <i>Microscopia de força atômica (AFM)</i> | 52 |
| 3.2.2.2 <i>Análise topográfica</i> | 55 |
| 3.2.2.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> | 56 |
| 3.2.3 Caracterização óptica | 57 |
| 3.2.3.1 <i>Espectroscopia de transmissão na região do UV-Vís-NIR</i> | 57 |
| 3.2.3.2 <i>Determinação da espessura e do índice de refração n</i> | 58 |
| 3.2.3.3 <i>Energia de gap óptico</i> | 59 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 61 |
| 4.1 EFEITOS DA TEMPERATURA | 61 |
| 4.1.1 Caracterização estrutural | 61 |
| 4.1.2 Caracterização morfológica | 65 |
| 4.1.3 Caracterização óptica | 71 |
| 4.2 EVOLUÇÃO COM A ESPESSURA | 74 |
| 4.2.1 Caracterização estrutural | 75 |
| 4.2.2 Caracterização morfológica | 77 |
| 4.2.3 Caracterização óptica | 81 |
| 5 CONCLUSÕES | 84 |
| PERSPECTIVAS FUTURAS | 87 |
| REFERÊNCIAS | 88 |

1 INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo-*n* pertencente aos compostos binários II-VI de largo *band gap* ($\approx 3,3$ eV), transparente no visível, com alta refletividade no infravermelho e alta estabilidade eletroquímica ^[1,2]. A partir disso, suas características justificam o seu amplo uso em diversas áreas, tais como: sensores, fotocatalise, células solares, dispositivos eletrônicos e etc ^[1-6].

Assim, com o desenvolvimento da tecnologia em nanomateriais, o ZnO vem sendo empregado em nanoestruturas denominadas nanopartículas, nanobastões, nanofios entre outros ^[1,7]. Além disso, devido ao baixo custo, abundância do elemento químico zinco na natureza, boa estabilidade química e podendo ser produzido em larga escala sobre uma variedade de substratos, o ZnO tem sido considerado um material promissor para substituir o óxido de índio dopado com estanho (In₂O₃:Sn), conhecido como ITO (do inglês *indium tin oxide*), na aplicação de filmes finos óxidos condutores transparentes (TCOs, do inglês *transparent conductive oxides*) ^[1, 8, 9].

Atualmente, os filmes finos TCOs são largamente utilizados como eletrodos em aplicações optoeletrônicas, tais como LCDs (do inglês *Liquid Crystal Displays*), *displays* OLEDs (do inglês *Organic light-emitting diodes*) e células solares ^[4]. No caso das células solares existem três categorias, sendo denominadas de primeira, segunda e terceira geração conforme a tecnologia empregada na fabricação.

A primeira geração de células solares utiliza a tecnologia em silício cristalino com base em *wafers* de silício ^[10]. Esta tecnologia foi desenvolvida pela primeira vez em 1954 na Bell Labs em Nova Jersey nos EUA ^[10]. Entretanto, existem várias limitações inerentes nesta geração entre elas, as principais são: a fragilidade dos *wafers* de silício, tornando difícil o

processamento, e o alto custo de produção. Para simplificar a fabricação e reduzir os custos, a segunda geração foi desenvolvida baseada em filmes finos ^[10]. Nesta tecnologia, há a deposição de finas camadas de semicondutores como silício amorfo, cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) ou cádmio telúrio (CdTe) em substratos flexíveis ou em vidro. Porém, esta geração não apresentou uma redução de custo significativa e a eficiência permaneceu menor do que a da primeira geração ^[10].

Dessa maneira, estima-se que as células solares da terceira geração vão conseguir maior eficiência e custo mais baixo comparado as células de primeira e segunda geração ^[10]. Atualmente, a terceira geração se aproxima com a investigação em células solares sensibilizadas por corante (CSSC), fotovoltaicas orgânicas, células *tandem* e em materiais que geram maior corrente (vários pares de elétron-buraco) ^[10]. Assim, os filmes finos de ZnO podem atuar como eletrodos transparentes em células solares da terceira geração, particularmente na célula solar CSSC.

A síntese dos filmes finos e nanoestruturas de ZnO pode ser realizada por diversas técnicas incluindo rotas químicas e físicas, tais como ablação a laser pulsado ^[11], evaporação térmica ^[12], deposição por vapor químico ^[13], evaporação por feixe de elétrons ^[12], método sol-gel ^[8], *spray-pirólises* ^[14] e *magnetron sputtering* ^[15-18]. Dentre estas técnicas, destaca-se a técnica de *magnetron sputtering* pela alta taxa de deposição, baixa temperatura do substrato, boa adesão do filme sobre o substrato e aparatos simples ^[15, 18].

Normalmente, o crescimento de filmes finos é um processo instável que resulta na evolução morfológica da superfície com a formação de nanoestruturas ao longo do filme, levando a formação da rugosidade superficial ^[11]. Por outro lado, a partir do ponto de vista tecnológico, as propriedades ópticas e elétricas de filmes finos dependem de suas propriedades superficiais, particularmente da morfologia e da rugosidade superficial ^[11, 18, 19].

Já as propriedades superficiais são influenciadas durante o crescimento por fatores intrínsecos como pelo estágio inicial de crescimento ou nucleação e pelos mecanismos microscópicos ^[20]. A nucleação influencia na evolução de crescimento através de processos físicos de superfície que determinam as estruturas e as morfologias superficiais dos filmes ^[21]. No entanto, a evolução morfológica da superfície reflete a dinâmica de crescimento do ponto de vista microscópico, a partir da competição entre os mecanismos de deposição, dessorção e difusão. Estes mecanismos dependem de fatores extrínsecos como a temperatura, taxa de crescimento e pressão ^[21].

Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho concentra-se no estudo da influência dos parâmetros extrínsecos: a temperatura do substrato e tempo de deposição dos filmes finos de ZnO, além da dinâmica de crescimento destes filmes através da investigação topográfica. Para isso, filmes com diferentes espessuras foram crescidos pela técnica de RF *magnetron sputtering* de modo a investigar a evolução da morfologia superficial em função da temperatura usada na deposição dos filmes de ZnO. As imagens topográficas foram adquiridas por AFM (do inglês *Atomic Force Microscopy*) e caracterizadas estatisticamente pelas grandezas: rugosidade superficial $rms \sigma$ e comprimento de correlação lateral ξ .

Com a finalidade de dar uma sequência lógica para os pontos anteriormente citados, este trabalho está estruturado como segue. A revisão bibliográfica pertinente ao trabalho, com conceitos básicos sobre ZnO, discussão sobre a técnica e estrutura dos filmes crescidos via RF *magnetron sputtering* reativo, mecanismos de superfícies, conceitos de comportamento de escala e expoentes de escala usados para caracterizar e investigar a morfologia superficial dos filmes, é apresentada no capítulo 2. No capítulo 3 é descrito todo o procedimento experimental deste trabalho, iniciando com as etapas de preparação das amostras e, posteriormente, os métodos de caracterização e descrição dos equipamentos de análise.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais. Assim, são apresentadas as imagens de AFM dos filmes de ZnO em função da temperatura do substrato e da espessura dos filmes. Através da análise dos gráficos, das grandezas rugosidade σ e comprimento lateral ξ_{PSD} , é possível determinar os expoentes de escala e inferir os mecanismos microscópios superficiais de crescimento dos filmes finos de ZnO. As principais conclusões deste trabalho são dadas no capítulo 5. Posteriormente, são citadas algumas sugestões para trabalhos futuros e por fim, são listadas as referências bibliográficas utilizadas nesse trabalho.

2 REVISÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta as características gerais do ZnO, bem como algumas de suas principais aplicações e métodos de síntese. Em particular, será discutida a estrutura cristalina do ZnO, a técnica de RF *magnetron sputtering* reativo e, conseqüentemente, a estrutura superficial formada na deposição de filmes por *sputtering*. Discuti-se também os mecanismos de superfície e seus efeitos na morfologia dos filmes finos; e, para finalizar este capítulo, será mencionado o comportamento e os expoentes de escala.

2.1 Óxido de zinco – ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor amplamente utilizado em aplicações tecnológicas devido ao grande interesse em suas propriedades ópticas, elétricas e piezoelétricas.

O ZnO possui ainda características como alta transparência no visível, refletividade no infravermelho e boa estabilidade eletroquímica ^[1, 2]. Estas características justificam seu uso em células solares ^[1-4], *display* planos ^[1, 5], sensores de gás ^[6], guias de onda óptico ^[6] entre outros dispositivos optoeletrônicos e piezelétricos.

Além disso, é considerado um material alternativo para substituir o ITO na fabricação de TCOs, pois apresenta abundância na natureza, baixo custo, baixa toxicidade, razoável estabilidade química e excelente combinação de condutividade e transparência ^[1, 8, 9].

Sua síntese é feita por meio de diversas técnicas incluindo rotas químicas e físicas, tais como ablação a laser pulsado ^[11], evaporação térmica ^[12], deposição por vapor químico ^[13] e *magnetron sputtering* ^[15-18] em uma grande variedade de substratos como vidro ^[9,18], quartzo ^[8], GaAs ^[15, 19], alumina ^[15, 17] e silício ^[3, 16, 22].

2.1.1 Características gerais do ZnO

O ZnO é um semicondutor do tipo-*n* que pertence aos compostos binários II-VI com *band gap* direto* (E_g) que, em temperatura ambiente, possui $E_g \approx 3,3$ eV e alta energia de ligação do éxciton (60 meV) ^[23].

Em condições ambientes, sua forma cristalina termicamente mais estável é a hexagonal compacta do tipo wurtzita com parâmetros de rede $a = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm. Entretanto, existem também as estruturas cúbicas *zinc blende* e *rocksalt*, conforme são mostradas na Figura 1. A estrutura *zinc blende* pode ser estável somente no crescimento epitaxial em substratos cúbicos e a *rocksalt* é obtida somente sob pressões relativamente elevadas ^[24].

O ZnO apresenta uma estrutura cristalina relativamente aberta com uma rede hexagonal de empacotamento denso, na qual os átomos de Zn ocupam metade dos sítios tetraédricos. Todos os sítios intersticiais octaédricos são vazios e, portanto, são muitos os sítios de ZnO que podem acomodar defeitos intrínsecos (particularmente Zn intersticial) e dopantes extrínsecos ^[7]. Estes defeitos dão origem a novos níveis eletrônicos no *band gap* do semicondutor causando o deslocamento do nível de Fermi ^[2].

* Em semicondutores com *band gap* direto, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem no mesmo valor de vetor de onda (k).

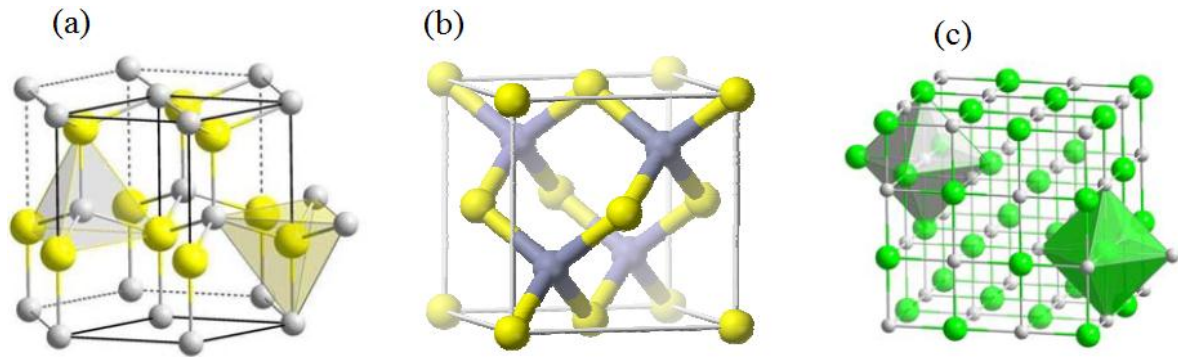


Figura 1. Estruturas cristalinas de ZnO: (a) estrutura hexagonal do tipo wurtzita, estruturas cúbicas *zinc blende* (b) e *rocksalt* (c) ^[2]. As esferas maiores e menores representam os átomos de zinco e oxigênio, respectivamente.

Assim, o comportamento de semicondutor do tipo-*n* do ZnO está relacionado à sua não estequiometria devido principalmente à presença de zinco intersticial e de vacâncias de oxigênio que agem como doadores de elétrons ^[2, 5], conforme ilustra a Figura 2.

Em semicondutores a energia livre superficial, que afeta a orientação preferencial de cada plano cristalino, depende fortemente do orbital hibridizado. O número atômico (*Z*) do zinco é igual a 30 e, portanto, sua distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Já para o oxigênio $Z = 8$ e então se tem $1s^2 2s^2 2p^4$. O ZnO possui uma coordenação tetraédrica formada por orbitais hibridizados sp^3 , logo os filmes de ZnO tendem a crescer na direção e no plano de menor energia superficial que é a direção [0001] e o plano (002). Como este semicondutor apresenta uma estrutura cristalina hexagonal wurtzita, a direção de cada vértice é paralela ao eixo-*c* ^[25].

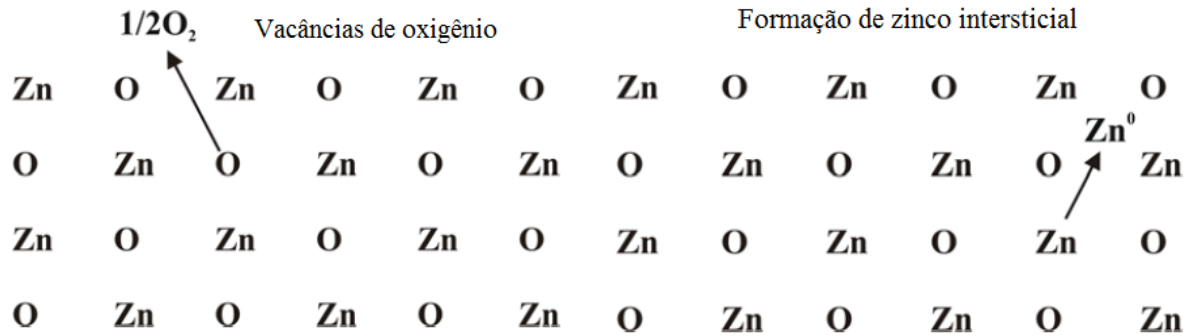


Figura 2. Esquema da formação de vacâncias de oxigênio e Zn intersticiais.

2.2 RF magnetron sputtering reativo

A deposição por *sputtering*, também conhecida como pulverização catódica, é um método de crescimento de filmes finos que utiliza processo físico de transferência de momento linear para a emissão dos átomos precursores do filme a ser sintetizado. Neste método aplica-se uma descarga elétrica em um gás inerte, geralmente o argônio, confinado em uma câmara à baixa pressão, gerando o processo de ionização do gás e conseqüentemente uma descarga luminescente (plasma). Nesta ionização íons positivos energéticos são formados e acelerados pelo potencial elétrico em direção à superfície do material a ser depositado (alvo). O choque dos íons com a superfície do alvo ocasiona o arranque de átomos/moléculas do material como ilustra a Figura 3(a). Isto é possível, pois na colisão íons/alvo as partículas do alvo podem adquirir energia suficiente para se desprenderem da superfície. Assim, as partículas ejetadas vão para todas as direções e, parte dessas chegam ao substrato onde se condensam formando um filme do mesmo material do alvo ou baseado nele ^[26].

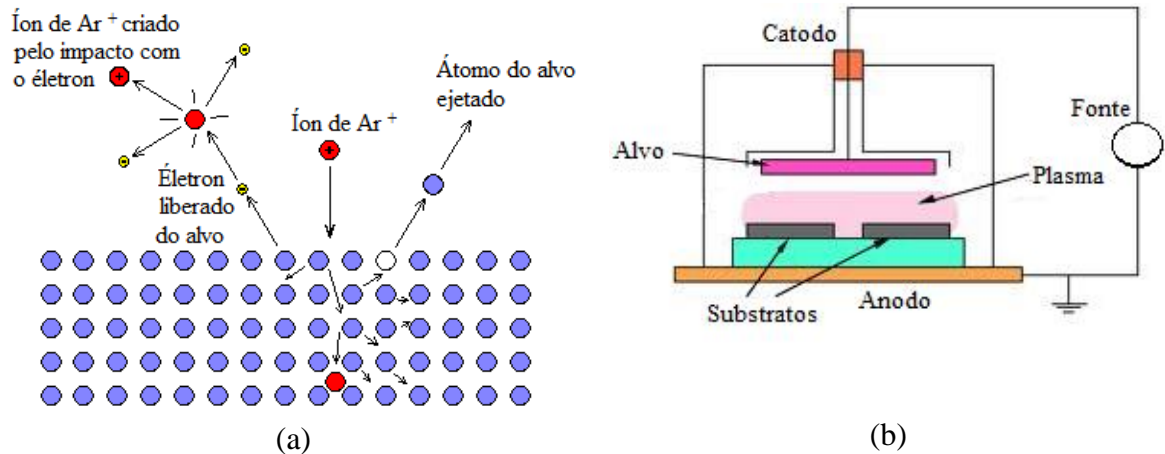


Figura 3. (a) Esquema adaptado de arranque das partículas do alvo pelo bombardeamento iônico por plasma, caracterizando o processo físico de *sputtering* ^[27] e (b) ilustração adaptada das partes interna da câmara ^[28].

Dentro da câmara, como ilustra a Figura 3(b), onde o processo de *sputtering* acontece, há dois eletrodos que são placas paralelas separadas a uma determinada distância. Estes são geralmente conectados a uma fonte de alta tensão contínua (DC), embora possa também ser alternada. Em contínua, o eletrodo conectado ao pólo negativo da fonte recebe o nome de catodo e é nele que se localiza o alvo. O outro é aterrado e recebe o nome de anodo, onde é colocado o substrato.

Normalmente, utiliza-se o gás argônio, pois é um gás inerte de menor custo que os demais e de massa atômica alta; entretanto, ele pode ser incorporado no crescimento de filmes somente quando confinado ou inserido na superfície do filme. Outros gases mais reativos tais como vapores de água, oxigênio e nitrogênio estão normalmente presentes na câmara de deposição como contaminantes de baixo nível, que são gaseificados a partir do substrato, alvo e paredes da câmara. Estes gases podem ser incorporados no filme pela reação com os átomos condensados na superfície do substrato, formando pequenas quantidades de óxidos, nitretos, carbetos e outros compostos similares desses materiais ^[29].

Algumas limitações são encontradas no processo de *sputtering* convencional como: descarga em arcos unipolares devido às impurezas e aspereza do alvo; a necessidade de

uma fonte suplementar de elétrons para a manutenção do plasma, já que elétrons e íons são perdidos constantemente para todas as superfícies dentro do sistema; e altas pressões de Ar em torno de 75 a 120 mTorr^[29]. Para resolver estas limitações foi desenvolvida a técnica que emprega o uso da rádio frequência (RF) utilizando uma fonte de corrente alternada e altas frequências (13 a 40 MHz) e baixas pressões de Ar de 5 a 15 mTorr^[26]. A utilização de RF torna o processo de ionização mais eficiente, uma vez que, elétrons oscilando num campo de RF podem adquirir energia suficiente para gerar elétrons adicionais. Além disso, evita a formação de arcos unipolares, pois há alternância na direção do campo elétrico^[29]. Entretanto, a grande vantagem dessa técnica é a possibilidade da utilização de alvos isolantes e/ou refratários. Isto é possível, pois o alvo é bombardeado alternadamente por elétrons e por íons positivos evitando o acúmulo de cargas próximas à superfície do alvo^[29].

Com o intuito de aumentar a eficiência de ionização e conseqüentemente o bombardeamento do alvo, faz-se o uso de campos magnéticos gerados por ímãs permanentes ou eletro-ímãs colocados estrategicamente no catodo. Esta configuração recebe o nome de *magnetron sputtering* e é ilustrada na Figura 4. Neste caso há o aprisionamento de elétrons devido à presença de campos elétrico e magnético ortogonais ($\vec{E} \times \vec{B}$). O efeito do campo magnético está presente na área de descarga, frontal ao alvo (catodo), configurando uma armadilha de elétrons próxima à superfície do alvo. Nesta situação, os elétrons ficam confinados nessa região de plasma e são defletidos em trajetórias helicoidais devido às linhas de campo. Esta trajetória espiralada aumenta o livre caminho médio do elétron, que por sua vez, acarreta uma maior probabilidade de ocorrer colisões entre os elétrons e os átomos do gás de *sputtering*, resultando em um bombardeamento extremamente eficaz e localizado^[26].

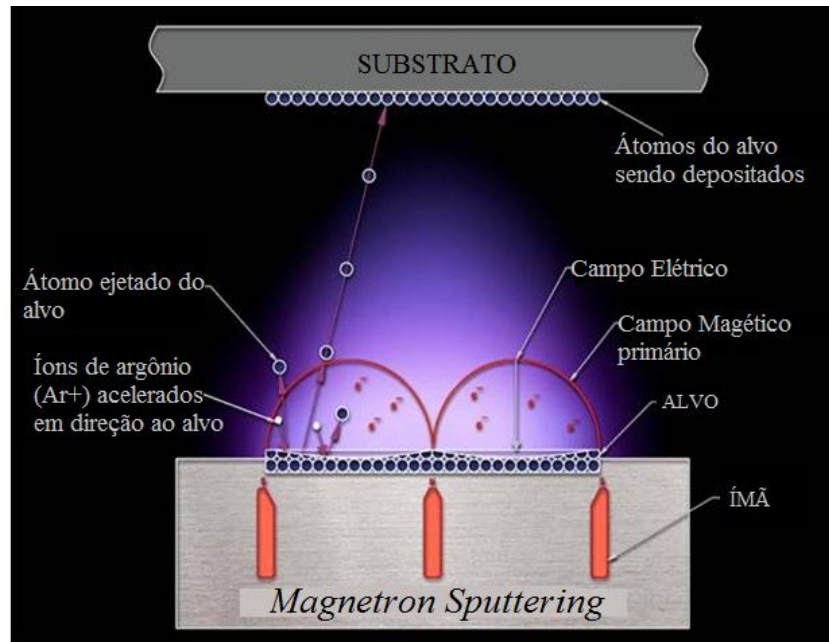


Figura 4. Ilustração adaptada do aprisionamento dos elétrons pelo campo magnético gerado pelos ímãs estrategicamente localizados no catodo caracterizando a técnica *magnetron sputtering* ^[30].

Nesta configuração, a taxa de deposição pode aumentar de 1.000 a 10.000 vezes em relação ao *sputtering* convencional. Então as vantagens dessa técnica de deposição são: elevada taxa de deposição, boa aderência do filme depositado sobre o substrato, densidade do filme equivalente à densidade do alvo e processo de deposição a baixa pressão de 1 a 10 mTorr ^[26, 29, 31].

Em *sputtering* reativo, os gases são intencionalmente introduzidos dentro da câmara para reagirem completamente na formação de filmes finos, sendo um processo não linear. O filme crescido sobre o substrato age como um consumidor do gás reativo até a pressão à qual um composto estequiométrico é formado. Neste ponto, a taxa de bombardeamento do substrato diminui substancialmente, e a pressão do gás reativo aumenta na câmara. Este gás pode reagir com a superfície do alvo, resultando na redução da taxa de deposição devido à diminuição de *sputtering* de compostos e de outros fatores. Conseqüentemente, a maioria dos processos reativos de deposição tenta trabalhar próximo da

região de transição metal-óxido, onde os compostos estequiométricos são formados no substrato e a superfície do alvo permanece na fase metálica [29].

Neste método é permitida a formação de compostos a partir de alvos metálicos simples no modo de DC e RF. Este processo é largamente utilizado na deposição de óxidos e nitretos tais como óxido de silício, nitreto de silício, óxido de índio dopado com estanho, óxido de zinco entre outros [29].

2.2.1 Estrutura dos filmes finos depositados por *sputtering*

De modo geral, dois estágios são distinguidos na evolução de crescimento de filmes finos: estágio inicial (nucleação e coalescência) e crescimento intermediário. Durante o estágio inicial, as propriedades física e química do substrato, e a interação entre o substrato e as partículas que chegam ao mesmo, desempenham um papel importante. Após as primeiras camadas serem formadas cobrindo o substrato, começa o crescimento intermediário, durante o qual a interação ocorre somente entre as partículas e o filme [32].

Assim, durante a evolução de crescimento dos filmes, os processos físicos de superfície determinam a estrutura de grãos e a morfologia superficial. São estes:

- bombardeamento na superfície substrato/filme;
- adsorção dos átomos na colisão;
- difusão dos átomos na superfície dos filmes.

Estes processos estão relacionados à absorção de energia no momento da colisão e ao ângulo de incidência dos átomos; interação física e química entre os átomos e a superfície substrato/filme; e principalmente a temperatura do substrato [20, 32].

Um modelo que correlaciona à estrutura de grãos e a morfologia da superfície foi proposto por Thornton em 1974, sendo chamado de modelo de estrutura por zonas. Este modelo explica o crescimento da estrutura de grãos em quatro zonas distintas, sendo zona I, zona T, zona II e zona III, em função da pressão de argônio e da razão T_S/T_m , na qual T_S é a temperatura do substrato e T_m é a temperatura de fusão do material a ser depositado ^[33].

Originalmente, este modelo foi desenvolvido para descrever o crescimento de metais depositados via *sputtering*. Entretanto, na literatura, este modelo é muito utilizado também para descrever o crescimento de filmes de diferentes materiais depositados pela mesma técnica. Porém, há diferenças fundamentais entre TCOs e metais, por isso Kluth *et al.* ^[34] sugeriu modificações do modelo original de Thornton. Primeiro, o ZnO exibe uma temperatura de fusão (1975 °C) ^[35] elevada quando comparada com a temperatura típica de metais. Entretanto, a razão entre a temperatura do substrato T_S e temperatura de fusão do material a ser depositado T_m , considerado no modelo de Thornton, torna-se muito pequena para intervalos típicos de T_S (80 - 400 °C) ^[35] durante a deposição por *sputtering*. Neste caso, o modelo de Thornton modificado é analisado em função da temperatura do substrato e não em função da razão de T_S/T_m .

A Figura 5 ilustra as três zonas presentes no modelo modificado em função da pressão de trabalho e a temperatura do substrato T_S . A partir disso, nota-se que devido ao elevado ponto de fusão do ZnO (1975 °C), a zona III que corresponde a recristalização dos grãos no modelo original não está presente no intervalo de temperatura utilizado neste caso, uma vez que a recristalização aparece em elevada temperatura do substrato ^[34, 35]. Um ponto do modelo de Thornton é mantido: o aumento de T_S e a redução da pressão de trabalho levam ao aumento da compactação e da densidade da estrutura dos filmes ^[34].

Para melhor compreensão, a seguir são detalhadas as características de cada zona, sendo ilustradas na Figura 5 ^[33, 34].

- Zona I: A difusão de átomos é baixa, por isso estruturas tipo cristalitos cônicos estreitos separados por vazios são desenvolvidas como ilustra a Figura 5(a).

- Zona T é a região de transição. A difusão dos átomos é maior e há o preenchimento dos vazios encontrados na zona I; assim é difícil identificar os contornos de grãos. As estruturas são densas com grãos tipo fibra em formato “V” e exibem uma superfície relativamente lisa.

- Zona II: A difusão é elevada e o efeito da migração nos contornos de grãos começa a ser dominante. Neste caso, os grãos maiores crescem à custa de grãos menores e seguem uma orientação preferencial, resultando em uma estrutura colunar de cristais de mesma orientação. Esta zona é apresentada na Figura 5(b).

Por causa das colisões com os átomos de argônio, a energia das partículas que chegam à superfície do substrato/filme diminui com o aumento da pressão de argônio, levando a diminuição da energia para a difusão superficial. Além disso, em altas pressões, os átomos de argônio adsorvidos limitam a mobilidade dos adátomos. Portanto, as temperaturas de transição entre as zonas I, T e II aumentam com a pressão de argônio. Por outro lado, a temperatura de transição entre as zonas II e III é independente da pressão de argônio, uma vez que essa transição é determinada pela difusão interna no material ^[33].

Filmes finos de ZnO crescidos por *sputtering* apresentam uma morfologia superficial policristalina ^[33]. Os grãos individuais são fortemente orientados com o seu eixo-c cristalográfico paralelo ao substrato como comentado na seção 1.1. Diferentes estruturas morfológicas superficiais são desenvolvidas durante a deposição. Por exemplo, em substratos cristalinos como o silício, ocorre a evolução de crescimento em estruturas com pequenos grãos ^[33]. Por outro lado, em substratos amorfos como o vidro há o crescimento em grãos colunares que aumentam de tamanho com a espessura do filme ^[33].

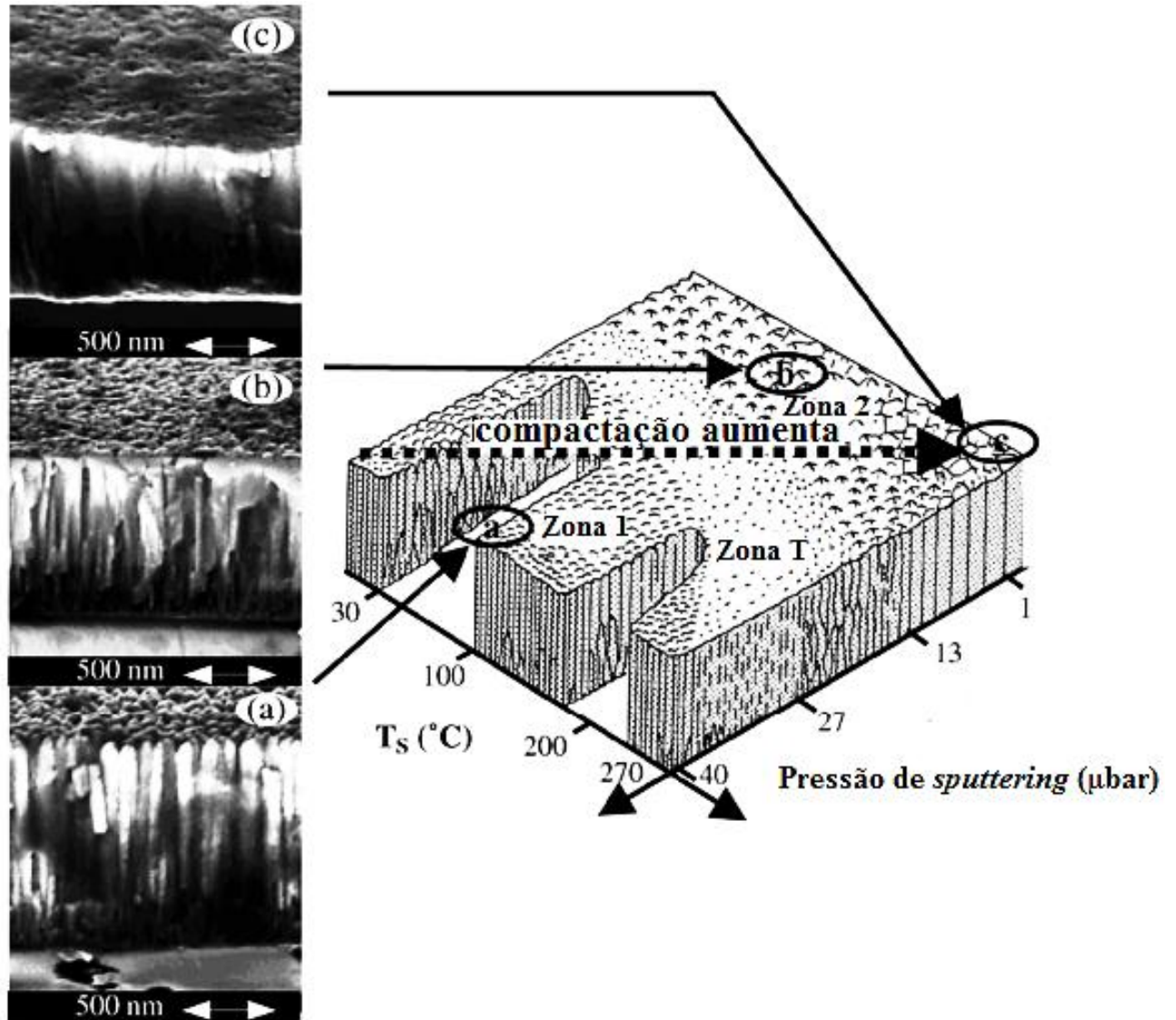


Figura 5. Esquema adaptado do modelo modificado de estrutura por zonas proposto por Kluth et. al. ^[34] para os filmes de ZnO:Al. As micrografias ilustram a morfologia desses filmes e indicam qual a zona de crescimento.

2.3 Mecanismos de superfície

A dinâmica superficial nos filmes finos é determinada basicamente por três processos microscópicos que atuam simultaneamente durante o crescimento, são estes: deposição, desorção e difusão superficial ^[21]. Estes processos são esquematizados na Figura 6. Eles estão relacionados às propriedades da superfície, tais como: energias de ligação e

barreiras de difusão, como também, temperatura do substrato (mecanismos termicamente ativados) ^[36].

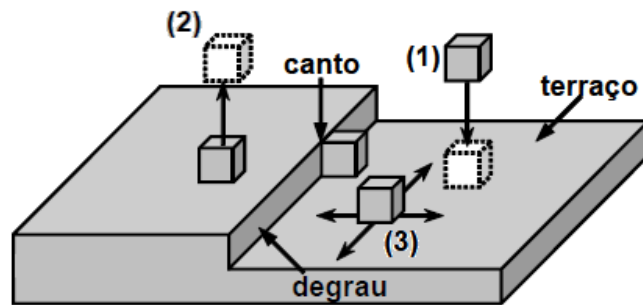


Figura 6. Processos elementares sobre a superfície cristalina. (1) Deposição: o átomo condensa-se sobre a superfície ao alcançá-la. (2) Dessorção: o átomo depositado volta para a fase vapor. (3) Difusão: o átomo depositado move-se aleatoriamente sobre a superfície. Estruturas microscópicas como degrau, canto e terraço também são representadas, sendo possíveis posições onde os átomos podem fazer ligações ^[37].

Na deposição, o átomo proveniente da fase vapor condensa na superfície interagindo com os átomos superficiais. Esta interação pode ocorrer de duas formas: por uma adsorção física, ou seja, o átomo faz ligações de natureza coulombiana através de forças de Van der Waals, permanecendo em poços de potencial rasos de onde pode sair facilmente ^[37]; ou por adsorção química, sendo o átomo incorporado à superfície através da formação de ligações químicas com os átomos do substrato ^[37].

Um mecanismo competitivo com a deposição é a dessorção, pois nesse caso os átomos depositados na superfície voltam para a fase vapor. Este processo depende de quão fortemente o átomo está ligado à superfície. A intensidade desta ligação depende do tipo de átomo e da geometria do local onde este átomo se depositou, sendo expressa em termos da quantidade de energia necessária para quebrar a ligação. Assim, a taxa de dessorção R_S pode ser expressa por uma lei de Arrhenius como mostra a Equação (1) ^[21]:

$$R_S = R_{SO} \exp(-E_D / k_B T), \quad (1)$$

sendo E_D a energia de ativação para a dessorção e T a temperatura do substrato. Neste caso, através da Equação (1) fica evidente que a dessorção é um mecanismo termicamente ativado^[21].

Já na difusão, os átomos depositados podem se mover aleatoriamente sobre a superfície à procura de uma posição energeticamente mais estável. Este movimento depende das barreiras de potencial associadas às configurações locais da superfície, que serão descritas posteriormente, bem como, a temperatura do substrato e as energias de ligação^[21, 37]. Neste caso, a taxa de difusão R_D pode ser expressa por uma lei de Arrhenius como mostra a Equação (2)^[21]:

$$R_D = R_{DO} \exp(-E_0 / k_B T), \quad (2)$$

E_0 é a energia de ativação para a difusão e T é a temperatura do substrato.

Assim, tanto a dessorção como a difusão são mecanismos termicamente ativados que dependem de suas energias de ativação para atuarem no crescimento de filmes^[37]. Logo, a alteração na temperatura do substrato altera significativamente a morfologia superficial dos filmes finos^[36].

A probabilidade de ocorrer o mecanismo de difusão depende das configurações da superfície em que o átomo adsorvido se encontra como citado anteriormente. Dessa forma, o tipo de superfície e as microestruturas presentes são responsáveis pela cinética superficial dos átomos. Normalmente, a superfície não é formada por um único plano, mas por planos cristalinos (terraços) separados por degraus, os quais podem apresentar descontinuidades que é, por sua vez, o canto de degrau^[37], conforme ilustra a Figura 6.

2.3.1 Efeitos de sombreamento (*shadowing*)

O crescimento de filmes finos geralmente ocorre pela deposição de átomos a partir da fase vapor sobre o substrato. Idealmente, este processo resulta em um filme liso, ou seja, pouco rugoso. Porém, com frequência, este tipo de crescimento leva a uma superfície com uma quantidade significativa de rugosidade devido à instabilidade do crescimento em que o aumento da área superficial associado com uma protuberância conduz a uma taxa de crescimento localizado ^[38].

A maneira pelas quais diversos mecanismos, tais como a dinâmica dos átomos na fase vapor, afetam o desenvolvimento da instabilidade do crescimento depende das condições físicas que caracterizam o processo de crescimento específico ^[38]. No processo de *sputtering* as partículas ejetadas do alvo chegam ao substrato a partir de todas as direções, isto é, as partículas incidem aleatoriamente sobre o substrato ^[21]. Nesse caso, a taxa de crescimento local é aproximadamente proporcional ao ângulo de exposição θ de um determinado local, conforme ilustra a Figura 7(a) ^[38].

Assim, a deposição por *sputtering* é influenciada pelos efeitos não locais devido ao sombreamento geométrico da morfologia da superfície chamado efeito de sombreamento (do inglês *shadowing*). Este efeito é bem ilustrado pelo modelo de “grama” ^[39]. Neste modelo o crescimento de cada “folha de grama” é proporcional à quantidade de luz que chega as suas pontas como esquematiza a Figura 7(b). Logo, este simples modelo imita a situação quando o átomo mantém a posição onde foi depositado ^[21].

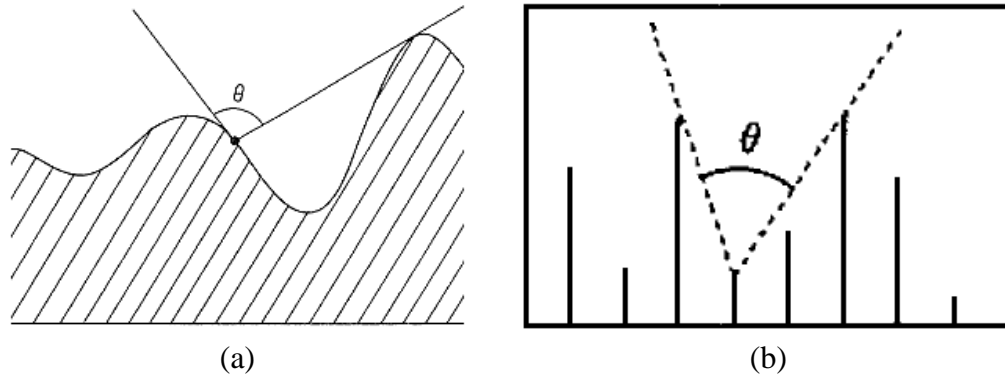


Figura 7. (a) Crescimento local com taxa proporcional ao ângulo de exposição θ . (b) No modelo de grama as partículas chegam de direções aleatórias ^[38]. Assim, a taxa de crescimento da coluna é proporcional ao ângulo de exposição θ ^[21].

A Figura 8 ilustra o resultado do processo de crescimento a partir de uma configuração inicial que possui uma pequena diferença aleatória em altura das folhas de grama, conforme a Figura 7(b). Desta forma, folhas menores são sombreadas por seus vizinhos maiores, e param de crescer, resultando em uma superfície formada por colunas com sulcos profundos entre elas, conforme ilustra a Figura 8(a). O resultado final é uma distribuição auto-similar de altura, isto é, qualquer pequena parte da Figura 8(a) redimensionada será idêntica a original ^[21].

Então, o sombreamento dos vales pelos picos alcança uma instabilidade levando a rugosidade superficial. Como mecanismo competitivo, a difusão superficial “corrói” os picos e preenche os vales, como mostra a Figura 8(b). Assim, a difusão tende a suavizar a superfície de crescimento. Um modelo contínuo que inclui difusão superficial e o efeito de sombreamento foi proposto por Karunasiri *et al* ^[38]. Eles consideram uma superfície de valor único (sem saliência) que cresce conforme a Equação (3) de crescimento ^[21]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F\theta + \eta(x, t). \quad (3)$$

O segundo termo é a taxa de deposição F e $\theta = \theta(x, \{h\})$, ângulo de exposição, que inclui os efeitos não locais no crescimento. Este termo mostra como a taxa de crescimento local é proporcional ao ângulo de exposição: mais átomos chegam aos picos do que nos vales sombreados pelos picos.

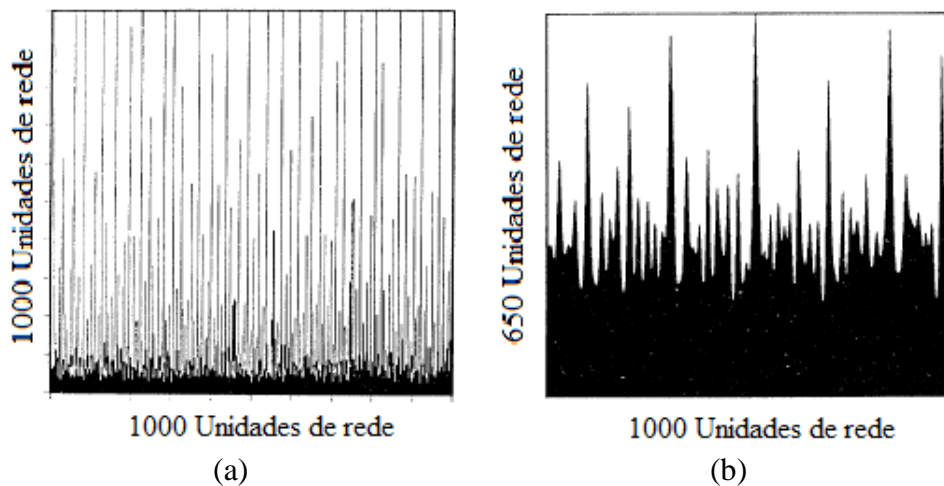


Figura 8. Modelo de grama (a) sem e (b) com difusão superficial [21].

Assim, este termo é responsável pela instabilidade observada no modelo de “grama”. A integração numérica da Equação (3) indica que a difusão superficial (representada pela constante K) não balanceia o efeito de sombreamento. Em consequência, a morfologia superficial apresenta estruturas colunares com um comprimento característico ζ das colunas formadas, conforme é esquematizado na Figura 8(a). Nesse caso, se o comprimento de difusão dos átomos depositados for menor que o comprimento característico ζ , a morfologia será dominada por largas colunas de tamanho lateral ζ com sulcos profundos entre colunas vizinhas [21].

2.3.2 *Bias* na difusão

O tipo de superfície e as microestruturas presentes são importantes na difusão superficial dos átomos conforme foi discutido na seção 2.3. Normalmente, a superfície é formada por terraços, degraus e cantos de degrau. Assim, se um átomo adsorvido alcançar tanto um degrau como um canto, sua interação com a superfície torna-se mais forte, uma vez que, nessas posições há um número maior de ligações químicas pendentes devido à ausência dos átomos laterais^[37].

A Figura 9 ilustra o esquema de uma superfície unidimensional, na qual o potencial do átomo adsorvido (destacado em preto) é representado em função de sua posição durante o processo de difusão^[37]. Dessa forma, para que o átomo passe da posição atual para uma posição vizinha no mesmo terraço é preciso desfazer a interação com o átomo diretamente abaixo, representada pela energia E_S . Por outro lado, se o átomo estiver justamente no degrau, ele forma ligações químicas laterais com os átomos locais, resultando em uma energia de interação $E_S + E_N$. Da mesma forma, se o átomo estiver em um canto o número de ligações laterais aumenta e sua energia é dada por $E_S + n E_N$, onde n é o número de ligações laterais^[37].

Como discutido anteriormente, o mecanismo de difusão representado na Figura 9 tende a suavizar a superfície em crescimento, levando ao desenvolvimento de uma estrutura superficial plana. Entretanto, a superfície pode apresentar descontinuidade criada nos terraços que são os degraus, influenciando no processo de difusão dos átomos adsorvidos^[37]. Assim, quando os átomos se aproximam do degrau pelo lado superior podem “saltar” para o nível inferior ou serem defletidos. Entretanto, há uma barreira de potencial adicional próxima ao

degrau que os átomos devem ultrapassar antes de atingir o nível inferior, ou seja, os átomos precisam de uma energia extra para ultrapassarem.

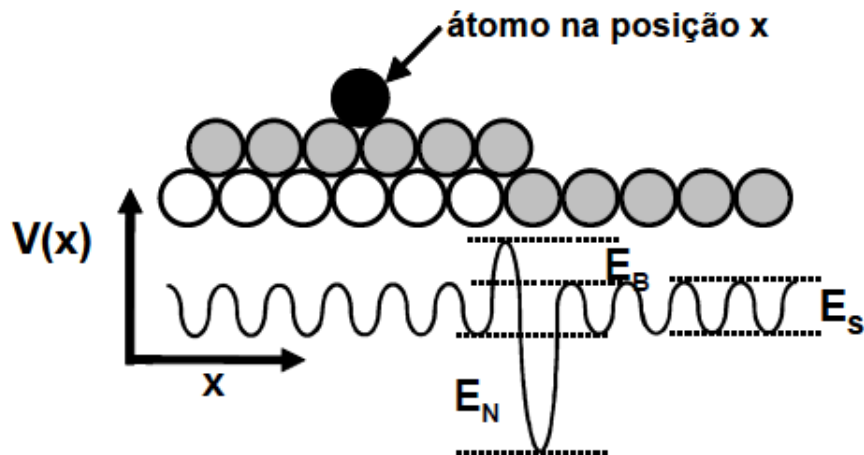


Figura 9. Esquema das energias de ligação entre o átomo adsorvido com os átomos da superfície durante a difusão ^[37].

Esta energia é representada por E_B na Figura 9. Deste modo, a probabilidade deles serem defletidos torna-se maior do que a probabilidade de saltarem o degrau. Esta barreira de potencial adicional é denominada de barreira Schwoebel ou *bias* na difusão, sendo o resultado da assimetria no processo de difusão superficial ^[21, 36]. Esta assimetria pode ser entendida usando um modelo simples esquematizado na Figura 10 ^[36], na qual o átomo tracejado precisa quebrar a ligação com o átomo na superfície inferior a sua esquerda antes de saltar o degrau. Porém, a ausência de um átomo a sua direita dificulta o processo de difusão naquela direção, causando a barreira adicional no potencial da rede cristalina ^[36].

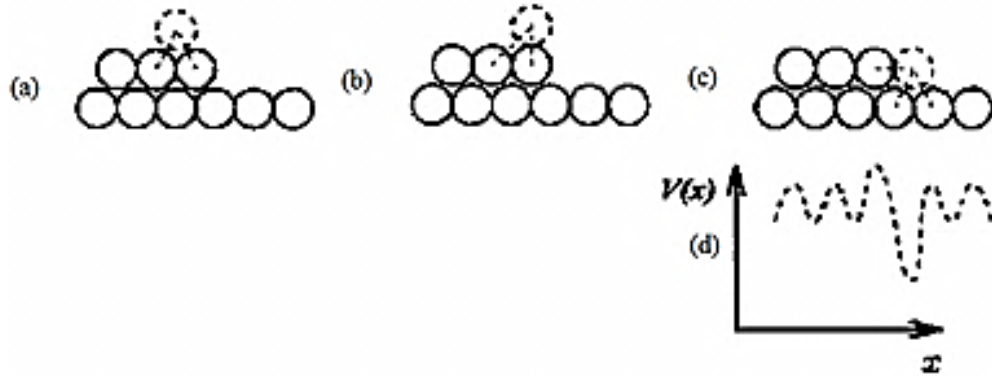


Figura 10. Esquema da assimetria no processo de difusão que gera uma barreira de potencial adicional, ilustrando a seção reta de um degrau sobre uma superfície e o potencial de rede associado com a difusão de um átomo sobre o degrau. (a) O átomo tracejado pode deslocar-se para a esquerda ou direita. (b) Deslocando-se para a direita, na posição intermediária o átomo tem duas ligações, mas há uma ligação faltando a sua direita. Com essa ausência, o átomo encontra dificuldades para se deslocar, resultando em um acréscimo no potencial de rede, como é mostrado em (d). Na posição (c) os átomos formam três ligações com os vizinhos, correspondendo a um poço no potencial de rede ^[21].

A presença do efeito de *bias* na difusão durante a evolução de crescimento de filmes finos resulta num crescimento instável da superfície, levando ao desenvolvimento da rugosidade superficial ^[21, 38]. O comportamento de crescimento esperado com a presença deste mecanismo é a formação de uma estrutura superficial tipo pirâmides de degraus ^[11, 21].

2.4 Comportamento de escala

A formação de uma superfície rugosa é influenciada por uma grande variedade de fatores que podem ser, por exemplo, processos dinâmicos naturais e industriais. No caso, dos processos dinâmicos naturais podem-se citar os mecanismos de sombreamento ou *bias* na difusão que atuam durante a dinâmica de crescimento como discutidos anteriormente. Já nos processos industriais, a rugosidade superficial pode ser gerada pela remoção de material ou

por outros processos, tais como fraturas ou processos nos quais ocorre a formação espontânea da superfície sem adição ou remoção de material ^[21, 36].

Por outro lado, a rugosidade superficial é um importante parâmetro, pois está diretamente relacionada ao comportamento mecânico do material no meio ambiente. No caso de filmes finos TCOs as propriedades superficiais, principalmente a rugosidade, influenciam nas propriedades ópticas e elétricas ^[18]. Em aplicações optoeletrônicas, por exemplo, em células solares, a rugosidade superficial pode ser eficaz na captura da luz, enquanto em aplicações em dispositivos eletrônicos, é necessária uma superfície mais lisa. Assim, o estudo da dinâmica de crescimento e a formação de superfícies rugosas possuem um amplo campo de interesse e aplicações tecnológicas ^[36].

Um dos conceitos modernos empregados no estudo do crescimento de superfície é o de escala. Este conceito permite a conexão de quantidades aparentemente independentes que, a partir de leis de escala simples, determinam os expoentes. Os valores dos expoentes são independentes de muitos detalhes envolvidos no crescimento, permitindo a definição de classes de universalidade. Este conceito, produto da mecânica estatística, codifica o fato que somente alguns fatores essenciais determinam os expoentes caracterizando o comportamento de escala. Logo, processos aparentemente diferentes à primeira vista, podem ter os mesmos expoentes, ou seja, ter os mesmos fatores essenciais e, portanto, pertencerem às mesmas classes de universalidades ^[21].

Assim, os expoentes de escala auxiliam na identificação dos mecanismos superficiais principais responsáveis pela evolução de rugosidade superficial e a formação da estrutura superficial ^[21].

2.4.1 Expoentes de escala

Para um melhor entendimento sobre teoria de escala, considera-se a evolução temporal de uma superfície rugosa em um espaço $(d+1)$ -dimensional com uma superfície d -dimensional plana no instante $t = 0$ ^[36]. Em particular, considera-se uma parte da superfície de tamanho L nas dimensões d perpendiculares à direção de crescimento ^[36]. A superfície pode ser representada por uma função $h(\vec{x}, t)$, que representa a altura da superfície para a posição \vec{x} no instante t ^[36]. Quando uma superfície não puder ser descrita por uma função (ou seja, apresentar dois valores de altura em uma determinada posição \vec{x}), considera-se que $h(\vec{x}, t)$ é a altura máxima da superfície nesta posição ^[21].

Então, a altura média da superfície no instante t é definida pela Equação (4) ^[21]:

$$\bar{h} = \langle h(\vec{x}, t) \rangle_{\vec{x}}, \quad (4)$$

$\langle \rangle_{\vec{x}}$ corresponde a média em \vec{x} . Assim, a superfície flutua em torno desse valor médio. As intensidades destas flutuações correspondem à largura da superfície. Deste modo, uma medida quantitativa da largura e, portanto, da rugosidade superficial σ , é definida pelas flutuações *rms* (do inglês *root-mean square*) na altura $\sigma(L, t)$, a qual é dada pela Equação (5) ^[21]:

$$\sigma(L, t) = \langle (h^2(\vec{x}, t) - \bar{h}^2)^2 \rangle_{\vec{x}}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Inicialmente, a rugosidade superficial σ tende a aumentar com o tempo devido à presença de flutuações aleatórias. Desse modo, a largura da superfície é também uma medida

das correlações ao longo da direção de crescimento, as quais se desenvolvem com o tempo ^{[21,}
^{36]}. Na teoria de escala dinâmica, espera-se que $\sigma(L,t)$ seja uma potência no tempo ^[21, 36]:

$$\sigma(L,t) \sim t^\beta. \quad (6)$$

O expoente β é conhecido como expoente de crescimento, sendo responsável pelo crescimento das correlações com o tempo ao longo da direção de crescimento ^[21, 36].

De acordo com a relação (6), a função $\sigma(L,t)$ aumenta com o tempo. Porém, depois de um tempo limite τ , denominado tempo de saturação, o comprimento sobre o qual as flutuações estão correlacionadas torna-se comparável ao comprimento L . Para $t > \tau$, a superfície atinge um estado estacionário que é representado pelo valor constante da função. Então, a largura de saturação σ_{sat} comporta-se com L como uma lei de potência ^[36]:

$$\sigma_{sat} = \sigma(L, t \rightarrow \infty) \sim L^\alpha, \quad (7)$$

sendo α denominada expoente de rugosidade.

Assim, para $t \ll \tau$, a função $\sigma(L,t)$ obedece a expressão (6) e alcança o valor de saturação σ_{sat} em $t \gg \tau$ que, por sua vez, aumenta com L , conforme descrito pela expressão (7). Além disso, o tempo de saturação τ também depende do tamanho L do sistema por uma lei de potência ^[21]:

$$\tau \sim L^z, \quad (8)$$

sendo z conhecido como expoente dinâmico ^[21].

Os expoentes críticos α , β e z não são independentes, e existe uma maneira simples de colapsar os dados sobre uma única curva. Para isso, basta fazer o gráfico $\sigma(L,t)/\sigma_{sat}(L)$ em função de t/τ ; as curvas saturam com o mesmo valor, independente do tamanho L do sistema, e no mesmo tempo característico. Isto sugere que $\sigma(L,t)/\sigma_{sat}(L)$ seja uma função apenas de t/τ ^[21], ou seja,

$$\sigma(L,t)/\sigma_{sat}(L) \sim f(t/\tau), \quad (9)$$

$f(x)$ é denominada função de escala. Desta forma, substituindo σ_{sat} e τ em (9) pelas suas relações de escala em (7) e (8), obtém-se a relação de escala de Family-Vicsek^[21]:

$$\sigma(L,t) \sim L^\alpha f(t/L^z). \quad (10)$$

Assim, a função de escala $f(x)$ deve ter as seguintes propriedades^[21]:

$$f(x) \sim x^\beta \text{ para } x \ll 1$$

e

$$f(x) \sim \text{const. para } x \gg 1,$$

de forma que,

$$z = \alpha/\beta. \quad (11)$$

Portanto, a equação acima é uma lei de escala que liga os três expoentes mostrando que não são independentes e é válida para qualquer processo que obedeça à relação de escala (10) ^[21].

Outro comprimento característico da superfície é a distância típica em que as alturas estão correlacionadas, sendo denominado comprimento de correlação lateral ζ . No início do crescimento, os sítios ainda não estão correlacionados. Assim, durante a deposição, o comprimento de correlação ζ cresce com o tempo. Em um sistema finito, o comprimento de correlação ζ não cresce indefinidamente devido ao limite pelo tamanho L do sistema. Desse modo, quando o comprimento de correlação ζ alcançar o tamanho do sistema, toda a superfície torna-se correlacionada, resultando na saturação da largura da superfície. Portanto, para a saturação temos ^[21]:

$$\zeta \sim L. \quad (12)$$

De outra forma, a saturação ocorre para um tempo τ dado por (8). Na troca L pelo comprimento ζ , obtém-se $\zeta \sim \tau^{1/z}$, que de fato vale para qualquer $t < \tau$ ^[21], ou seja,

$$\zeta \sim t^{1/z}, \quad (13)$$

sendo $1/z$ denominado expoente de *coarsening* ^[40].

Apesar do fato de que a equação (10) é válida para muitas situações, em superfícies com estrutura tipo montes que exibem escala de comprimento característico, o comprimento lateral ζ_{PSD} , ocorre o rompimento dessa lei devido à existência deste segundo comprimento ^[40-42]. O comprimento lateral ζ_{PSD} está relacionado com o pico de frequência no espectro de densidade de potência (PSD), e uma vez, que este pico no PSD é a medida de periodicidade dos montes, isto implica que ζ_{PSD} é a medida da distância média entre os

montes na superfície. Este comprimento também segue uma lei de potência com o tempo [40-42].

$$\zeta_{PSD} \sim t^p. \quad (14)$$

O comprimento de correlação ζ e o comprimento lateral ζ_{PSD} são definidos de maneira diferentes e não são necessariamente iguais. Eles satisfazem a relação $\zeta \leq \zeta_{PSD}$, quando ocorre a formação de montes separados. Se os montes crescerem próximos um dos outros a relação é $\zeta = \zeta_{PSD}$, sendo $l/z = p$ [40, 41]. Portanto, a largura da rugosidade superficial σ e o comprimento lateral ζ_{PSD} caracterizam o crescimento dinâmico em diferentes sistemas [38]. Estes comprimentos característicos são esquematizados na Figura 11.

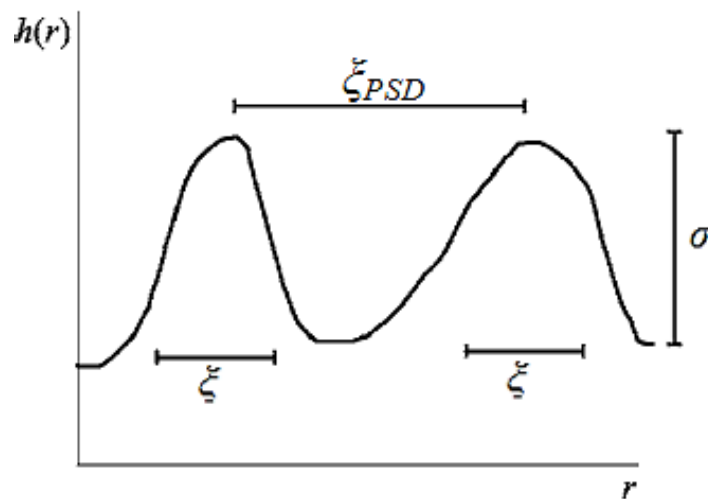


Figura 11. Esquema adaptado para definição da rugosidade superficial σ , do comprimento de correlação lateral ζ e o comprimento lateral ζ_{PSD} em superfícies com estrutura tipo montes [41].

Desta maneira, os expoentes β e p dependem dos mecanismos de crescimento que estão presentes durante a deposição. Estes mecanismos superficiais determinam a evolução morfológica dos filmes como foi discutido na seção 2.3. Assim, a determinação experimental

desses expoentes e suas comparações com os modelos de crescimento já existentes permitem identificar de forma qualitativa os principais mecanismos envolvidos no crescimento dos filmes [11].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os métodos e equipamentos utilizados para a obtenção e caracterização das amostras, assim como os procedimentos experimentais realizados para as deposições de filmes finos de ZnO sobre substratos de lâminas de vidro e lâminas de silício (Si).

3.1 Síntese dos filmes finos de ZnO

Nesta seção serão abordados os processos de limpeza dos substratos e do alvo, como também, os procedimentos experimentais para a obtenção em diferentes parâmetros dos filmes finos de ZnO pela técnica de RF *magnetron sputtering* reativo.

3.1.1 Limpeza dos substratos e do alvo

Neste trabalho, os substratos utilizados foram: lâminas de vidro para microscopia Precision[®] com dimensões de 26 mm x 76 mm e espessura de 1 mm; lâminas de silício com orientação (001) de aproximadamente 1 cm² de área. As lâminas de vidro foram cortadas em tamanho menores de aproximadamente 26 mm x 38 mm para facilitar a caracterização das amostras.

Antes dos substratos serem colocados no reator para a deposição por *sputtering*, foi necessário fazer a limpeza dos mesmos para a remoção de impurezas. O processo de limpeza é importante, pois pode comprometer a qualidade dos filmes.

O processo de limpeza das lâminas de vidro consistiu de banhos ultrassônicos em cuba ultrassônica (*Ultrasonic clear CBU-100*), sendo dividido em três etapas com duração de 480 s cada uma. Estas etapas são detalhadas a seguir:

1. Lavagem das lâminas em solução aquosa composta por água deionizada (DI) e detergente em pó (*Det limp S32*).
2. Posteriormente, as lâminas foram lavadas com água DI para retirar o excesso da solução aquosa e um novo banho ultrassônico somente com água DI.
3. Para finalizar, um último banho, o qual as lâminas foram imersas em álcool isopropílico (*Ecibra*).

Para finalização do processo, utilizou-se um soprador térmico (HL 1500 *Steinel*) para secar individualmente cada lâmina. Após estas etapas, as lâminas de vidro foram armazenadas em placas Petri até a deposição.

O substrato de silício foi utilizado diretamente sem passar pela etapa de limpeza, uma vez que, este vem limpo de fábrica. Além disso, ele foi utilizado para a deposição dos filmes de ZnO com a finalidade de realizar a caracterização química pela técnica RBS (do inglês *Rutherford backscattering Spectroscopy*).

Para a deposição dos filmes de ZnO foi utilizado um alvo de zinco metálico de 76,2 mm de diâmetro e 99,95% de pureza como fonte de zinco (fornecido pela *Dox Brasil*). O processo de limpeza deste alvo consistiu em uma lavagem simples de água corrente e detergente neutro líquido para remover as possíveis impurezas. Este processo foi executado antes de cada deposição.

3.1.2 Aparato experimental

Para as deposições dos filmes finos de ZnO foi utilizado o equipamento de *magnetron sputtering* via RF do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, da UNESP-Sorocaba. Este equipamento é mostrado na Figura 12(a). O sistema de deposição é formado por uma câmara de aço inox 304 de formato cilíndrico com dimensões de 330 mm de diâmetro e 200 mm de altura. A parte interna da câmara é composta de dois eletrodos circulares de aço inoxidável com 100 mm de diâmetro, separados por uma distância de 50 mm.

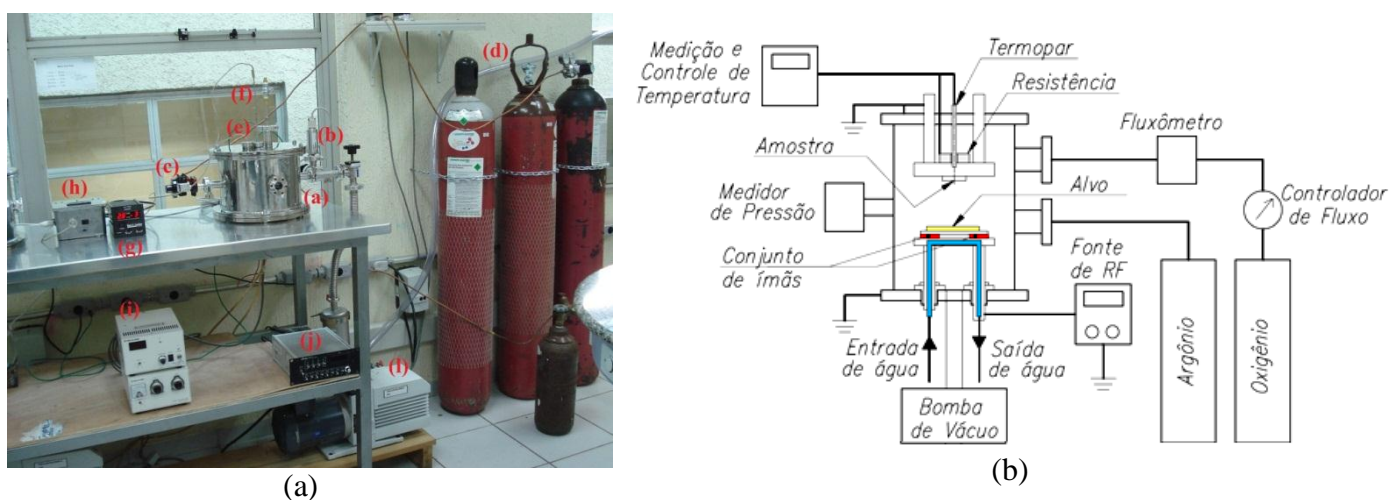


Figura 12. (a) Fotografia do aparato experimental empregado na deposição dos filmes finos de ZnO. a) Câmara de aço inox. b) Medidor Pirani para medir a pressão interna da câmara. c) Válvula agulha para controle da entrada dos gases. d) Cilindros dos gases Ar e O₂. e) Local onde a resistência foi colocada em contato com o substrato (eletrodo superior). f) Termopar acoplado a câmara. g) Indicador de pressão. h) Medidor e controlador de tensão responsável pelo aquecimento do substrato (eletrodo superior). i) Fonte de RF e casador de impedância. j) Fluxômetro. l) Bomba de vácuo. (b) Esquema do aparato experimental utilizado para a deposição dos filmes.

O sistema é evacuado por uma bomba de vácuo de palhetas rotativas (*Leybold* – D25B) para a retirada de resíduos gasosos (agentes atmosféricos) e para atingir níveis de

pressão adequados para o estabelecimento do plasma ^[43]. Os gases usados são injetados na câmara e controlados por válvulas agulhas (*Edwards*, LV-10k) e por um fluxômetro (*MKS* 1179A, 10 sccm). A pressão no interior da câmara é monitorada por um medidor tipo Pirani (modelo *Kurt J. Lesker*).

Para a excitação do plasma é usado uma fonte de potência RF (de frequência = 13,56 MHz e potência = 300 W) acoplado a um casador de impedância (*Tokyo Hy-Power*, MB-300) para melhorar a transmissão de energia da fonte RF para o plasma ^[43]. Esta fonte de potência RF é conecta aos eletrodos internos da câmara como ilustra a Figura 12(b).

3.1.3 Deposição dos filmes finos de ZnO sobre substrato de vidro e silício

Os filmes finos de ZnO foram sintetizados em diferentes parâmetros de deposição pela técnica de RF *magnetron sputtering* reativo. Porém, previamente nas duas séries, a câmara foi evacuada a pressão de fundo de $1,0 \times 10^{-3}$ Torr.

Para todas as deposições dos filmes finos de ZnO, utilizou-se o alvo de zinco metálico como fonte de zinco, gás argônio usado como gás de processo e gás oxigênio para a formação do óxido.

O alvo de zinco utilizado nas deposições é ilustrado na Figura 13(a). Nas duas séries, um conjunto de ímãs de Samário-Cobalto (SmCo) com formato circular, como ilustra a Figura 13(b), foi utilizado como eletrodo inferior; e sobre este conjunto foi colocado o alvo de zinco metálico, sendo este eletrodo conectado a fonte de RF, como mostra o esquema na Figura 12 (b). No eletrodo superior foram colocados os substratos. Antes de cada deposição, o

alvo foi desoxidado durante 10 min. com potência da RF entre 50-100 W para remover a camada óxida da superfície.

Para evitar o aquecimento do alvo e acarretar a desmagnetização dos ímãs foi utilizado um sistema de refrigeração por água corrente, conforme representado no esquema da Figura 12(b). Isto contribuiu para que o alvo fosse mantido a temperatura ambiente.

Para a deposição dos filmes, foi necessário o aquecimento intencional do substrato. Dessa forma, foi utilizada uma resistência (serpentina) em contato com o eletrodo superior, onde estão os substratos, aquecendo e transferindo o calor para o mesmo como ilustra a Figura 12(b). Um termopar foi acoplado à câmara para medir a temperatura durante o processo de deposição.

A seguir, são detalhados os procedimentos experimentais e os objetivos de cada série de deposição dos filmes de ZnO.

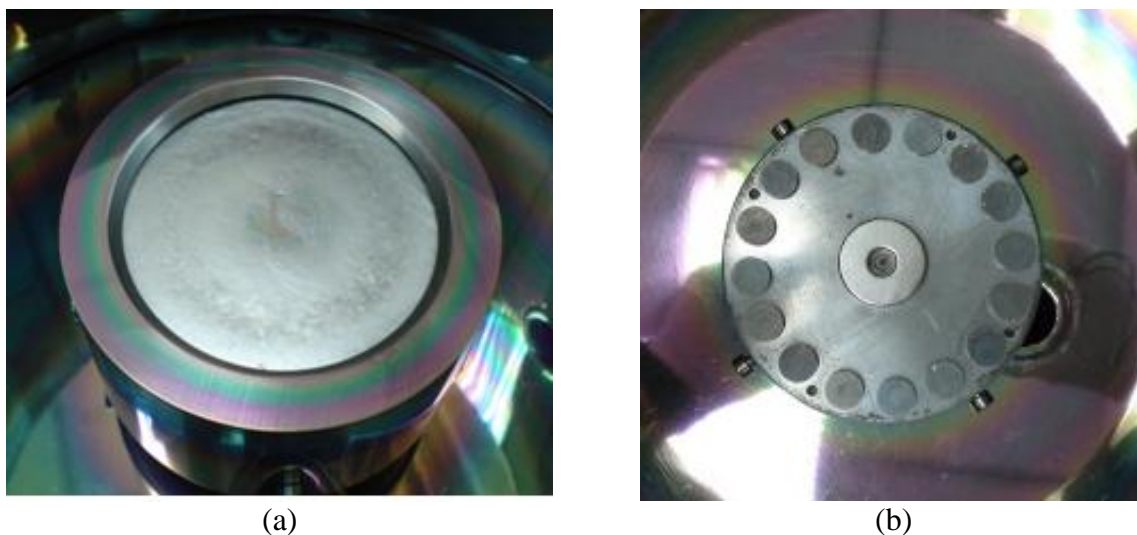


Figura 13. (a) Fotografia do alvo de zinco metálico utilizado como fonte de zinco na deposição dos filmes de ZnO. (b) Fotografia do conjunto de ímãs de SmCo colocados no eletrodo inferior que fica embaixo do alvo.

3.1.3.1 Efeito da temperatura

Essa primeira série de deposição foi realizada para analisar o efeito da temperatura do substrato nas propriedades estruturais, químicas, ópticas e principalmente morfológicas dos filmes de ZnO. Para isso, todas as amostras foram analisadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de retro espalhamento de Rutherford, espectroscopia de transmissão do UV-Vís-NIR e microscopia de força atômica (AFM), que serão descritas adiante na seção 3.2.

Para tanto, o eletrodo superior com os substratos foi submetido ao aquecimento no intervalo de temperatura de 50 a 250 °C com flutuações da temperatura durante o processo de ± 5 °C. Para isso, foi utilizada uma resistência responsável por aquecer os substratos, como foi mencionado na seção 3.1.3. Dessa forma, a temperatura foi controlada por uma interface e medida por um termopar que permaneceu ligado durante as deposições.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na deposição dos filmes finos de ZnO. Neste caso, o único parâmetro variável é a temperatura do substrato.

| Substratos | Pressão de Ar (10^{-2} Torr) | Potência de RF (W) | Fluxo de O ₂ (sccm) | Tempo de deposição (min.) | Temperatura (± 5 °C) |
|------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Lâminas de vidro | 1,0 | 70-100 | 0,08 | 60 | 50 |
| | | | | | 100 |
| | | | | | 150 |
| Lâminas de Si | | | | | 200 |
| | | | | | 250 |

Para a deposição, o plasma foi ativado por uma potência fornecida pela fonte de RF no intervalo de 70-100 W em pressão de argônio de $1,0 \times 10^{-2}$ Torr e fluxo de oxigênio de 0,08 sccm (do inglês, *Standard Cubic Centimeters per Minute*). O tempo de deposição foi

mantido para todas as amostras em 60 min. Estes parâmetros de deposição são descritos na Tabela 1.

3.1.3.2 Evolução com a espessura

A partir dos dados obtidos na série anterior, foram depositados filmes de ZnO em substratos de vidro e silício na temperatura de 100 °C com flutuações da temperatura de ± 5 °C durante a deposição. Nesse caso, o tempo de deposição variou de 0 a 120 min. Para a deposição foram mantidos os mesmos parâmetros utilizados na série anterior e estão detalhados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros utilizados na deposição dos filmes finos de ZnO. Neste caso, o único parâmetro variável é o tempo de deposição.

| Substratos | Pressão de Ar (10^{-2} Torr) | Potência de RF (W) | Fluxo de O ₂ (sccm) | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------|
| | | | | | 0 |
| | | | | | 5 |
| Lâminas de vidro | | | | | 10 |
| | 1,0 | 70-100 | 0,08 | 100 | 20 |
| Lâminas de Si | | | | | 30 |
| | | | | | 60 |
| | | | | | 120 |

Esta série foi realizada com o objetivo de determinar qualitativamente os mecanismos superficiais dominantes responsáveis pela evolução morfológica durante o crescimento dos filmes. Além disso, analisar o comportamento morfológico da superfície dos filmes em função da espessura. Para isso, as amostras foram analisadas em função da espessura que foi medida por espectroscopia UV-Vís-NIR enquanto a evolução morfológica e estrutural foram medidas pelas técnicas de AFM e DRX, respectivamente.

3.2 Técnicas de caracterização dos filmes

As imagens topográficas da superfície dos filmes usando a técnica de AFM e as medidas de transmitância óptica foram obtidas no próprio Laboratório de Plasmas Tecnológicos – LaPTec, na Universidade Estadual Paulista - Sorocaba. Os espectros de DRX e as micrografias de MEV foram obtidos no Laboratório de Multiusuários do Departamento de Física da Universidade Estadual Paulista - Bauru, com a colaboração do prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho. A análise da composição química e a densidade superficial foram feitas pela técnica de RBS no Laboratório de Análise de Materiais com Feixes Iônicos no Instituto de Física da Universidade de São Paulo com a colaboração do Dr. Tiago Fiorini da Silva.

3.2.1 Caracterizações estruturais e químicas

A caracterização estrutural visa identificar a estrutura, a cristalinidade e a determinação do tamanho de grão presentes nos filmes finos de ZnO, demonstrando a orientação preferencial de crescimento dos grãos. Além disso, é possível calcular a tensão residual dos filmes. Para isto, utiliza-se a técnica de difratometria de raios-X (DRX) e a fórmula de *Scherrer* que são descritas nas próximas seções.

A caracterização química visa analisar a composição química dos filmes finos de ZnO através da técnica de RBS. Além disso, por esta técnica também é possível determinar a densidade superficial das amostras que serão descritas nas próximas seções.

3.2.1.1 Difractometria de raios-X (DRX)

A difração de raios-X ocorre quando há uma interferência construtiva no espalhamento da radiação eletromagnética pelos átomos de uma estrutura cristalina ^[31] como ilustra a Figura 14. Para isto, esquematizando a estrutura periódica por planos cristalinos, as condições de difração ou reflexão de Bragg (θ_B) devem estar de acordo com a relação mostrada na Equação (15) e a relação apresentada na Equação (16), sendo chamada de lei de Bragg:

$$\theta_B = \theta_I = \theta_R, \quad (15)$$

θ_I e θ_R correspondem aos ângulos de incidência e de espalhamento, respectivamente.

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (16)$$

n é a ordem de difração (representada por números inteiros: 1, 2, 3...), λ comprimento de onda da radiação, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência. Nas direções que não satisfazem a lei de Bragg, a interferência entre as ondas espalhadas é destrutiva, por isso não se observa intensidade de espalhamento ^[44].

A técnica de difratometria de raios-X consiste na detecção dos fótons difratados, que compõem o feixe difratado, por um cristal posicionado de maneira tal para satisfazer a Equação (15). Este cristal atua como um filtro que reflete apenas o feixe com comprimento de onda que satisfaz a lei de Bragg, representada na Equação (16).

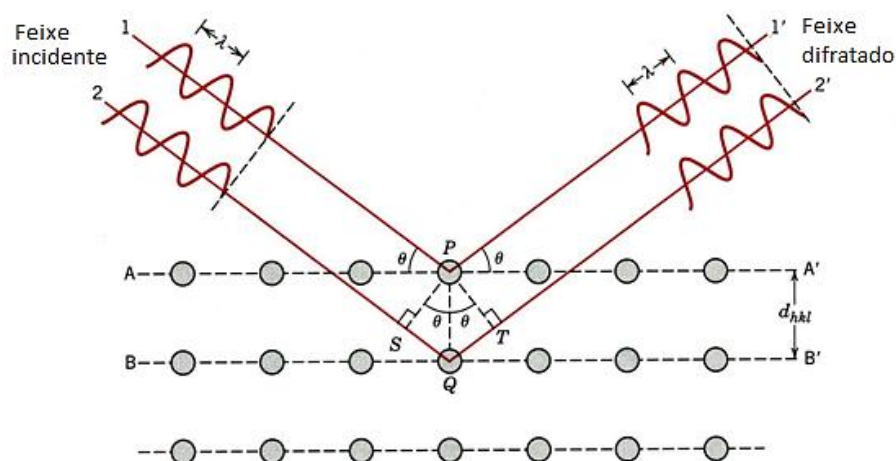


Figura 14. Ilustração da interferência construtiva no espalhamento da radiação eletromagnética pelos átomos de uma estrutura cristalina caracterizando a difração de raios-X ^[44].

O software que opera o difratômetro gera o gráfico de intensidade em função do ângulo 2θ . A partir disso, pode-se identificar a estrutura, a cristalinidade e a orientação preferencial de crescimento dos filmes finos de ZnO. Neste trabalho foi utilizado o difratômetro Ultima 2000+, da *Rigaku*, que utiliza radiação de $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram adquiridos num intervalo de 2θ variando-se de 20 a 80 ° com intervalo de 0,02 ° e tempo de integração de 1,6 segundos/ponto.

3.2.1.2 Determinação do tamanho de grãos

O tamanho médio dos grãos (D) pode ser determinado pela fórmula de *Scherrer* usando o pico mais intenso do padrão de difração de raios-X. Esta fórmula é representada pela Equação (17) ^[18]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (17)$$

λ é o comprimento de onda eletromagnética, neste caso $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, θ é o ângulo de difração de Bragg, β representa a largura na metade da altura do pico de difração (FWHM) em radianos e K corresponde a um fator de forma que normalmente vale 0,9^[18].

3.2.1.3 Tensão residual

A presença de tensão residual nos filmes pode ser identificada pela análise dos picos difratados no padrão de DRX. Esta tensão pode ser denominada de tensão de esforço uniforme (macrotensão) ou de esforço não-uniforme (microtensão) dependendo do comportamento apresentado pelos picos difratados^[45]. Dessa forma, a tensão uniforme corresponde a um esforço compressivo ou distensivo responsável por aumentar ou diminuir a distância entre as células unitárias dos cristais, resultando num deslocamento na posição dos picos difratados em relação à posição do material em pó (material de referência sem tensão). Por outro lado, a tensão não-uniforme apresenta simultaneamente o esforço compressivo e distensivo, levando ao alargamento do pico difratado sem que haja o deslocamento^[45].

Neste trabalho, baseando-se no modelo biaxial de tensão proposto por Maniv e Westwood^[46], a tensão uniforme dos filmes foi determinada usando a constante de rede c através da Equação (18)^[46, 47]:

$$\varepsilon = \frac{c_{\text{filme}} - c_{\text{volume}}}{c_{\text{volume}}} \quad (18)$$

3.2.1.4 Espectrometria de retro espalhamento Rutherford

A técnica de espectroscopia de retro espalhamento Rutherford (RBS) consiste em medir a energia de partículas de um feixe monoenergético, normalmente H^+ , He^+ ou He^{++} , que sofreram colisões com átomos da amostra e foram retro espalhados ^[48]. Dessa forma, durante as colisões, os íons incidentes perdem energia. Isto resulta na taxa de redução de energia da partícula espalhada ou retro espalhada. Esta taxa depende da razão entre as massas da partícula e do átomo do material. Isto permite identificar a massa dos átomos da amostra e, portanto, o elemento químico correspondente ^[48]. Na Figura 15 está representado o esquema de um experimento de RBS.

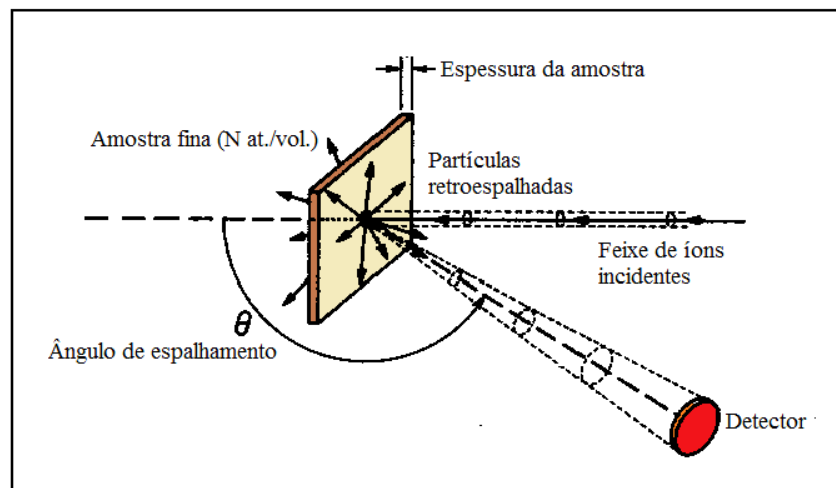


Figura 15. Esquema adaptado de um experimento de RBS ^[48].

A densidade em átomos/cm² pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do material, medindo-se o número total de partículas detectadas para um certo número de partículas incidentes ^[48].

A partir da análise deste método, pode-se determinar a composição química ou perfil elementar de filmes finos com algumas limitações. Assim, é comum o aparecimento de elementos estranhos e contaminantes, por isso, é preciso saber o que está se analisando ^[48].

Em uma configuração padrão, o espectrômetro de RBS é composto de um detector de partículas de estado sólido, por um pré-amplificador sensível a carga elétrica, um amplificador de sinal e um analisador multicanal.

Para analisar as amostras de ZnO foi utilizado um espectrômetro do LAMFI – USP. Assim, os filmes foram depositados sobre substratos de silício. O feixe de íons utilizado foi de He⁺ de energia de 2,2 MeV.

3.2.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica corresponde a aquisição das imagens topográficas da superfície dos filmes finos de ZnO por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). A partir da análise dessas imagens, dados como rugosidade superficial, expoentes de escala e evolução temporal dos filmes podem ser obtidos.

Para complementar a análise da morfologia superficial dos filmes finos de ZnO, além das imagens de AFM, foram feitas as micrografias da superfície das amostras através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Assim, em primeiro lugar, são apresentadas as características gerais da técnica de AFM e, posteriormente, a descrição da metodologia empregada para caracterizar a superfície através dos expoentes de escala. Estes expoentes são determinados experimentalmente a partir das imagens de AFM e estão relacionados ao comprimento de correlação lateral ζ e

rugosidade superficial σ , como foram discutidos em seções anteriores. Para finalizar, são apresentadas resumidamente as características gerais da técnica de MEV.

3.2.2.1 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de AFM consiste da interação atômica entre uma ponta situada na extremidade de uma alavanca e uma determinada superfície para o mapeamento da mesma, segundo o movimento de um elemento piezoeletrico *scanner*. Com a interação e o movimento do *scanner*, a alavanca sofre deflexões, resultando na alteração da posição do feixe de laser que incide num fotodetector PSPD, conforme ilustra a Figura 16.

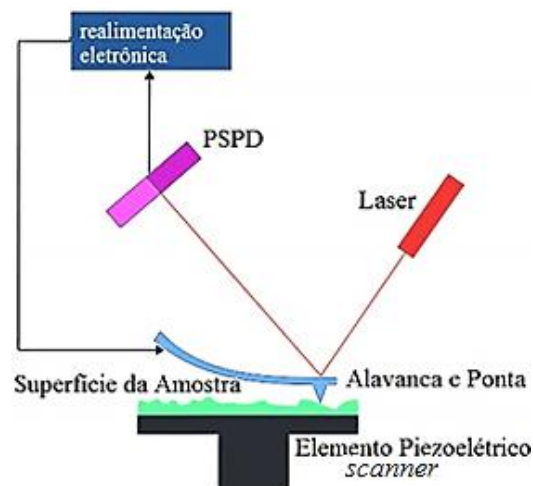


Figura 16. Esquema geral de funcionamento de um microscópio de força atômica

Este fotodetector emite um sinal de saída que é recebido por um amplificador diferencial que, por sua vez, mede as variações na direção e na intensidade de luz do feixe de laser resultante

da deflexão. Dessa forma, as variações nanométricas no movimento podem ser detectadas e geram sinais elétricos que são processados por um computador. A partir disso, estes sinais são convertidos em imagens topográficas, bi ou tridimensionais da superfície do material ^[36].

Neste trabalho foi utilizado o microscópio de força atômica XE-100, da *Park Systems* no LaPTec, ilustrado na Figura 17, operando em ar e em modo de não-contato (NC-AFM), pois assim diminui a presença de ruídos nas imagens ^[36].

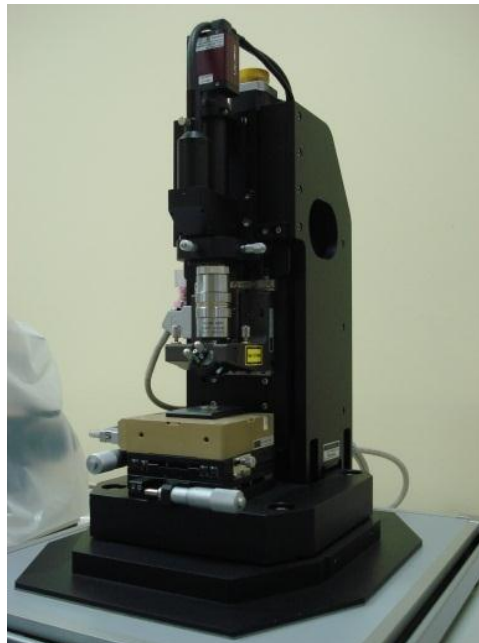


Figura 17. Fotografia do microscópio de força atômica XE-100 da *Park Systems*.

O *scanner* move a superfície da amostra em relação à ponta para a varredura ao longo das direções de x e y . Em particular, este movimento ocorre através do número estabelecido de passos em duas direções. A primeira é chamada de direção de varredura rápida e a segunda é conhecida como direção de varredura lenta, sendo esta perpendicular à primeira, conforme ilustra a Figura 18. Desta forma, o movimento acontece por passos nas

duas direções e este procedimento é repetido até completar uma área quadrada da superfície. Então é durante a varredura rápida que o mapeamento da topografia é gerado.

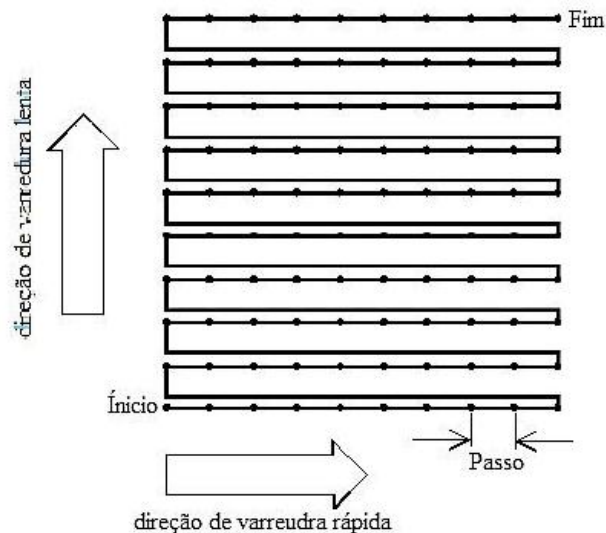


Figura 18. Esquema das direções de varredura durante as aquisições de dados pelo AFM.

No modo de NC-AFM, a ponta vibra próxima à superfície com frequência de ressonância igual ao da alavanca ^[36]. Neste modo, a imagem da topografia é resultado do mecanismo de realimentação, relacionado às variações na direção e na intensidade do feixe de luz do laser geradas pela variação da amplitude de vibração da alavanca (deflexão), e o movimento vertical do *scanner*.

Para a aquisição das imagens topográficas dos filmes finos de ZnO foram empregadas pontas de silício com raios típicos de ~ 10 nm. Para cada filme, foram feitas imagens com tamanho lateral de 1,0 e 2,0, μm numa mesma região, sendo a resolução de 512 x 512 pontos.

3.2.2.2 Análise topográfica

A evolução topográfica do crescimento dos filmes finos de ZnO foi analisada usando as grandezas rugosidade superficial σ e comprimento de correlação lateral ζ através das imagens de AFM. Além disso, a partir da análise dos gráficos dessas grandezas foram determinados os expoentes de escala.

A rugosidade superficial σ é caracterizada em termo da rugosidade *rms* que corresponde ao valor quadrático médio das alturas em vários pontos em relação à altura média e é matematicamente definida pela Equação (19) ^[21]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2}, \quad (19)$$

sendo N o número de pontos, h_i a altura do ponto e \bar{h} a altura média da superfície.

O comprimento lateral ζ_{PSD} corresponde ao desenvolvimento lateral da estrutura do filme depositado. Assim, juntamente com a rugosidade σ , o comprimento lateral ζ_{PSD} define o mecanismo de superfície dominante envolvido na evolução morfológica durante o crescimento do filme. Dessa forma, ambas as grandezas são calculadas em função da espessura dos filmes.

Os valores de σ foram obtidos diretamente das imagens de AFM usando o software XEI, da *Park Systems*. Já os valores médios de comprimento lateral ζ_{PSD} foram calculados pelo ajuste de Lorentziano das curvas de densidade do espectro de potência (PSD) em 2D gerados pelas imagens de AFM no software XEI. Os picos das curvas de PSD de cada espessura foram usados para seleccionar o comprimento lateral ζ_{PSD} da superfície ^[39].

Assim, as grandezas rugosidade σ e comprimento lateral ζ_{PSD} evoluem com o tempo de crescimento t se as leis de potência (6) e (13) forem obedecidas, respectivamente. A partir das análises dos gráficos de rugosidade σ e comprimento ζ_{PSD} em função da espessura é possível determinar os valores dos expoentes de crescimento β e o expoente que define a evolução do comprimento de onda característico da superfície p , conforme foi apresentado na seção 2.4.1. Desse modo, os expoentes são os resultados da inclinação dos gráficos log-log de rugosidade σ e comprimento ζ_{PSD} .

3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para as caracterizações morfológica e microestrutural de materiais sólidos através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Esta técnica consiste basicamente na interação entre os elétrons primários provenientes do feixe do MEV e os átomos do material a ser analisado ^[49]. Estas interações podem ser de dois tipos: inelásticas ou elásticas que resultam na emissão de elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons de Auger e quanta de raios-X dos átomos da amostra ^[49]. Para a formação das micrografias da superfície das amostras, usualmente é utilizado o sinal dos elétrons secundários ^[49].

O MEV é composto basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem ^[49]. Neste trabalho, as micrografias foram feitas no MEV modelo EVO LS15 da *Zeiss*.

3.2.3 Caracterização óptica

A caracterização óptica visa analisar o comportamento óptico dos filmes finos de ZnO em diferentes parâmetros de deposição através dos espectros ópticos de transmitância e refletância. A partir das franjas de interferências encontradas nos espectros de transmitância é possível determinar a espessura e o índice de refração n dos filmes. A seguir serão descritos os procedimentos de obtenção e análise dos parâmetros ópticos dos filmes.

3.2.3.1 Espectroscopia de transmissão na região do UV-Vís-NIR

A técnica de espectroscopia ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vís-NIR) é uma das utilizadas para caracterização óptica dos materiais. Por esta técnica, é possível analisar a transmissão, absorção e reflexão do material em função do comprimento de onda. As transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR), conforme pode ser visto na Figura 19 que apresenta o espectro eletromagnético.

As medidas utilizadas nesta técnica se dão através de um espectrômetro composto por uma fonte de radiação, que emitem sobre a amostra ondas eletromagnéticas de comprimentos característicos; e de um fotodetector, que capta a intensidade luminosa que consegue atravessar a amostra. Desta forma, a partir do software é possível plotar o gráfico de intensidade em função do comprimento de onda λ .

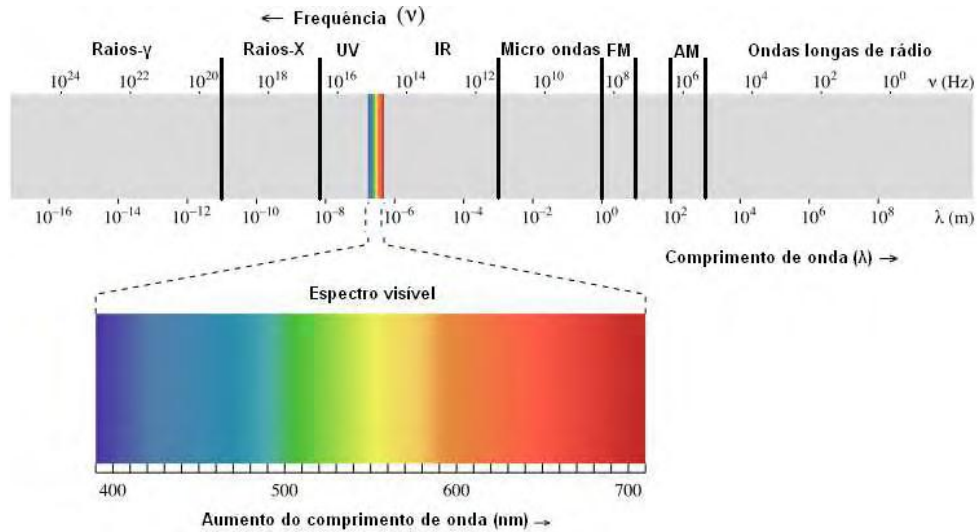


Figura 19. Espectro eletromagnético da luz com a região do visível em destaque ^[1].

O equipamento utilizado para as medidas de transmitância e refletância dos filmes foi o espectrômetro UV-Vis-NIR modelo 750 da *Perkin Elmer* no LaPTec. Este equipamento possui duas fontes de radiação sendo uma fonte de tungstênio, que emite luz de comprimento de onda de 350 a 1100 nm, e uma fonte de deutério, que emite luz de comprimento de onda entre 180 a 350 nm. O fotodetector utilizado detecta na faixa espectral de comprimento de onda 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.

3.2.3.2 Determinação da espessura e do índice de refração n

A partir do espectro de transmitância óptica em uma grande faixa de energia obtido pela análise de UV-Vis-NIR é possível determinar os parâmetros ópticos como espessura e índice de refração n em função da energia do fóton ^[50]. Neste trabalho, o método utilizado para a determinação destes parâmetros foi baseado no procedimento desenvolvido

por Torres e Cisneros *et al.* ^[51]. Neste procedimento são aplicadas rotinas computacionais a espectros de transmitância na região de baixa absorbância dos filmes, para calcular a espessura e o índice n ; e na região onde a absorbância aumenta rapidamente com a frequência, para o cálculo do *gap* óptico ^[52].

A espessura e o índice de refração n são calculados pelas franjas de interferências que aparecem na região de baixa absorção do espectro, uma vez que, o fenômeno de interferência depende do comprimento de onda λ do feixe incidente, do índice de refração do filme n , da relação n/n_0 , sendo n_0 o índice de refração do substrato, e da espessura do filme ^[50].

3.2.3.3 Energia de *gap* óptico

Outro parâmetro óptico importante para aplicações optoeletrônicas é a energia do *gap* óptico E_g ^[21]. O valor deste parâmetro pode ser calculado na região de alta absorção nos espectros de transmitância óptica, como mencionado acima. Paraguay *et al.* ^[53] relatou que o filmes de ZnO tem *gap* direto. Assim, a banda de absorção para transições diretas é dada pela Equação (22) ^[53]:

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (22)$$

α é o coeficiente de absorção óptico, $E = h\nu$ é a energia do fóton, C é a constante para transições diretas dependente do índice de refração do material, massa efetiva do elétron e a

velocidade da luz no vácuo e E_g representa a energia do *gap* óptico proibida para transições diretas permitidas.

A partir dos dados do cálculo da Equação (22) é plotado o gráfico de $(\alpha E)^2$ em função da energia do fóton E . Desta forma, pode-se determinar E_g no ponto de extrapolação $(\alpha E)^2 = 0$ através de um ajuste linear, pois nesse ponto $E = E_g$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural, morfológica e óptica de todas as séries de amostras obtidas neste trabalho.

4.1 Efeito da temperatura

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos filmes de ZnO depositados sobre substratos de vidro e silício obtidos com a variação da temperatura de 50 a 250 °C, conforme relatados na seção 3.1.3.1.

4.1.1 Caracterização estrutural

A densidade dos filmes finos de ZnO foi estimada usando os valores de densidade superficial medida por RBS e a espessura dos filmes medida a partir do espectro de transmitância respectivo, e os resultados estão resumidos na Tabela 3 em função da temperatura do substrato. No intervalo de temperatura do substrato de 50 a 150 °C, a densidade dos filmes aumenta com o aquecimento do substrato. Nas temperaturas do substrato acima de 150 °C, entretanto, a densidade começa a reduzir. A partir desse comportamento, é possível deduzir que no intervalo de temperatura de 50 a 150 °C, a

compactação da estrutura dos filmes aumenta, levando a formação de filmes com uma estrutura menos porosa e, conseqüentemente, densa. Em contraste, para as temperaturas do substrato entre 200 e 250 °C, os filmes são menos compactos, indicando um aumento na densidade de vazios na estrutura dos filmes de ZnO com o aumento da temperatura.

Tabela 3. Resultados de espessura, densidade superficial e densidade estimada dos filmes de ZnO depositados sobre substrato de vidro em função da temperatura.

| Temperatura (°C) | Espessura (nm) | Densidade superficial ($\times 10^{15}$ at./cm ²) (± 1 %) | Densidade * ($\times 10^{22}$ at./cm ³) |
|---------------------|-------------------|--|---|
| 50 | 722 | 6900 | 9,2 |
| 100 | 710 | 7480 | 9,97 |
| 150 | 653 | 6800 | 10,15 |
| 200 | 610 | 4750 | 7,98 |
| 250 | 595 | 4000 | 7,02 |

* Para o ZnO estequiométrico (Zn_{0,5}O_{0,5}), a densidade $\rho = 5,67$ g.cm⁻³ [34], sendo 81,4 g/mol. Assim, a densidade = $8,39 \times 10^{22}$ at./cm³.

A Figura 20 apresenta o padrão de DRX dos filmes de ZnO produzidos em diferentes temperaturas do substrato. A partir da Figura 20, é possível observar que todos os picos característicos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO estão presentes, de acordo com a ficha JCPDS (do inglês Joint Committee on Powder Diffraction Standards): 36-1451. Além disso, os picos indicam que os filmes são policristalinos [9]. De fato observa-se um pico intenso correspondente ao plano (002) em todas as amostras. Estas características indicam que a estrutura destes filmes cresce com uma orientação preferencial ao longo do eixo-*c*, perpendicular a superfície do substrato [9]. Esta orientação preferencial em filmes de ZnO crescidos por *sputtering* é justificada por Fujimura *et al.* [25] que relatam que o eixo-*c* é a direção de menor energia livre no plano (002) como foi citado na seção 2.1.1.

A partir do difratograma de raios-X, os filmes crescidos com temperatura do substrato em 200 e 250 °C exibem reflexões múltiplas no pico do plano (002) que correspondem aos picos (100) e (101), embora o pico (002) continue sendo dominante como mostra a Figura 20. Essas reflexões no pico indicam que os grãos não estão bem alinhados ao

longo de um único plano ^[54]. Singh *et. al.* ^[54] estudaram a influência da temperatura do substrato nas propriedades estruturais dos filmes finos de ZnO, relatando o mesmo comportamento para os filmes depositados na temperatura do substrato entre 150 e 250 °C.

A Figura 20 exibe também a variação da intensidade do pico do plano (002) em função da temperatura do substrato. O comportamento na variação indica que o grau de cristalinidade dos filmes diminui com aumento da temperatura do substrato ^[55]. Isto pode acontecer devido à desorientação dos planos (002) com a superfície do substrato como descreveram Singh *et. al.* ^[54]. Logo, a desorientação dos planos tende a aumentar a presença de vazios na estrutura dos filmes. Esta tendência está de acordo com os resultados de densidade dos filmes de ZnO discutidos anteriormente.

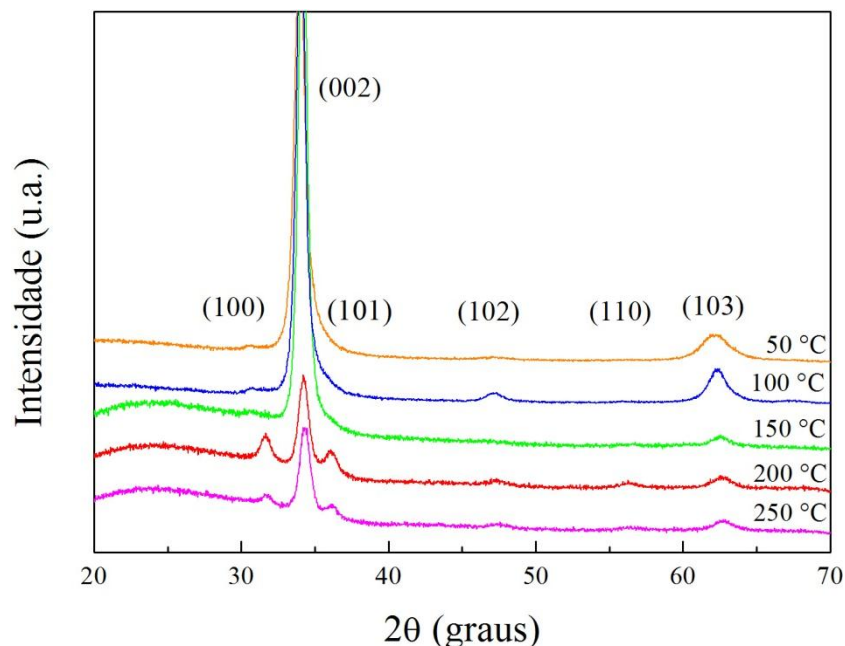


Figura 20. Gráfico da difração de raios-X dos filmes de ZnO variando com a temperatura do substrato.

De acordo com os padrões de DRX dos filmes, há um deslocamento das posições angulares dos picos do plano (002) com o aumento da temperatura. A posição angular do pico

(002) muda de $\approx 34^\circ$, no filme depositado em 50°C , para $34,32^\circ$, no filme depositado em 250°C , estando esse último muito próximo do valor do material em pó de $34,42^\circ$ para o ZnO (JCPDS: 65-3411) como mostra a Tabela 4. Assim, para todos os filmes, na Tabela 4 observa-se que com o aumento da temperatura do substrato as posições dos picos deslocam-se em direção ao valor do pó. Esse deslocamento na posição ocorre devido ao estado de tensão em que se encontram os filmes ^[32, 45].

Os valores da distância interplanar d_{002} e da constante de rede c dos filmes de ZnO foram estimados, utilizando a Equação (16), apresentada na seção 3.2.1.1, e (23). Os valores são mostrados na Tabela 4. A partir dos valores das constantes de rede dos filmes e comparando-os ao valor do volume (material sem tensão), fica evidente que a célula unitária está distendida ao longo do eixo- c e que forças compressivas atuam no plano dos filmes ^[32].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}, \quad h = k = 0, l = 2 \quad (23)$$

Tabela 4. Dados obtidos a partir dos padrões de DRX para os filmes de ZnO depositados sobre vidro com variação na temperatura do substrato.

| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 2θ (graus) pico (002) | FWHM (graus) pico (002) | Distância d_{002} (nm) | Constante- c (nm) | Tensão ε (10^{-3}) | Tamanho de grão (nm) |
|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 50 | 33,980 | 0,907 | 0,2636 | 0,5272 | 13 | 9,2 |
| 100 | 34,052 | 0,793 | 0,2631 | 0,5262 | 11 | 11,5 |
| 150 | 34,176 | 0,759 | 0,2621 | 0,5242 | 7 | 10,9 |
| 200 | 34,233 | 0,784 | 0,2617 | 0,5234 | 5 | 10,6 |
| 250 | 34,320 | 0,808 | 0,2612 | 0,5224 | 3 | 10,3 |
| Volume ^[56] | 34,420 | - | 0,2603 | 0,5207 | 0 | - |

A tensão uniforme ε dos filmes ao longo do eixo- c , apresentada na Tabela 4, foi estimada utilizando os valores das constantes c de cada filme através da Equação (18), mencionada na seção 3.2.1.3. De fato nota-se que a tensão de compressão dos filmes diminui com o aumento da temperatura do substrato. Esse comportamento acontece devido a

mudanças na cristalinidade ^[32], como foi discutido anteriormente em relação à diminuição da intensidade dos picos referentes ao plano (002). Por essa razão, a estrutura dos filmes tende a apresentar discordâncias para liberar a tensão compressiva ^[32].

A largura na metade da altura (FWHM) do pico (002) foi usada para estimar o tamanho de grão ao longo do eixo-*c* (direção de crescimento) pela fórmula Scherrer ^[17], mencionada na seção 3.2.1.2. A variação no tamanho de grão pode ser vista na Tabela 4 em função da temperatura. Mediante esses dados, os filmes depositados em 50 e 100°C apresentam um aumento no tamanho de grão de 9 para ≈ 12 nm em função da temperatura. Uma diminuição sucinta em torno de 10 nm é vista no tamanho de grão para os filmes depositados no intervalo de temperatura de 150 a 250 °C. Esse declínio está de acordo com a redução da intensidade do pico (002) ao longo do eixo-*c* ^[54].

4.1.2 Caracterização morfológica

Na Tabela 5 estão apresentadas a rugosidade σ , o comprimento de correlação ζ , a taxa de crescimento e a composição dos filmes de ZnO em função da temperatura do substrato, variando de 50 a 250 °C. Segundo a Tabela 3, a espessura variou de 722 a 595 nm. Nesse caso, como esperado, a taxa de crescimento apresentou uma correlação negativa com a temperatura do substrato, uma vez que, a dessorção do Zn na superfície de crescimento aumenta com o aquecimento do substrato, resultando numa menor taxa de crescimento. Isto ocorre devido ao ponto de fusão do Zn ser de 420 °C ^[21].

Tabela 5. Resultados de rugosidade σ , comprimento ξ , taxa de crescimento e porcentagem atômica do Zn e O para o substrato de vidro e para os filmes de ZnO variando a temperatura do substrato de 50-250 °C.

| Temperatura (°C) | Rugosidade σ (nm) | Comprimento ξ (nm) | Taxa de crescimento (nm/min.) | Zn (at.%) | O (at.%) | O/Zn |
|------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------|-----------|----------|------|
| Vidro | 0,5 | - | - | - | - | - |
| 50 | 12 | 63,7 | 12,04 | 50,6 | 49,4 | 0,98 |
| 100 | 14,1 | 67,6 | 11,84 | 50,1 | 49,9 | 1,00 |
| 150 | 23,2 | 70 | 10,89 | 51,2 | 48,8 | 0,95 |
| 200 | 27,1 | 87,7 | 10,17 | 51,4 | 48,6 | 0,95 |
| 250 | 31,6 | 96,1 | 9,92 | 51,6 | 48,4 | 0,94 |

A composição dos filmes foi determinada por RBS e os resultados estão na Tabela 5. De fato pode-se observar que a porcentagem atômica do Zn foi maior do que a porcentagem atômica do O independente da temperatura do substrato e todos os filmes são praticamente estequiométricos (taxa atômica O/Zn \approx 1,00). Na realidade, no intervalo de temperatura entre 100 e 250 °C ocorre uma ligeira diminuição da taxa atômica O/Zn. Assim, estes resultados indicam que as condições de *sputtering* usadas nesta série foram no modo de transição metal-óxido ^[21]. A dessorção do Zn é contrabalanceada pela pressão parcial do O₂, mantendo a estequiometria do ZnO praticamente inalterada.

A morfologia superficial dos filmes finos de ZnO foi investigada usando as imagens de AFM de 2 x 2 μm^2 mostradas na Figura 21(a)-(f). Essa imagem mostra as micrografias de AFM bidimensionais do substrato de vidro e dos filmes finos de ZnO crescidos nas temperaturas do substrato de 50 à 250 °C, respectivamente.

Todos os filmes apresentam uma superfície formada por uma estrutura policristalina, na qual os comprimentos laterais ξ_{PSD} , estimados através das imagens de AFM, aumentam com o aumento da temperatura do substrato como ilustra a Figura 22(a). Na Figura 21(b)-(c), que correspondem às temperaturas do substrato de 50 e 100 °C, respectivamente, a morfologia superficial é formada por pequenos grãos de formatos regulares com comprimento ξ médio entre 60 a 70 nm. Em contraste, com o aumento da temperatura do substrato, há a formação de uma estrutura superficial distinta como pode ser visto na Figura 21(e)-(f). O

filme depositado em 150 °C (Figura 21(d)) mostra uma morfologia superficial texturizada formada por grãos com tamanho irregulares de comprimento ζ_{PSD} médio de 70 nm. Uma morfologia superficial texturizada semelhante também foi formada em filmes finos de ZnO crescidos na mesma temperatura do substrato (150 °C) como relatam Lin *et. al.* [55] que estudaram a potência RF e a temperatura do substrato nas propriedades dos filmes. Os filmes depositados em 200 e 250 °C possuem características superficiais semelhantes, exibindo grãos com formatos irregulares e maiores do que aqueles observados no filme de 150 °C (com o comprimento ζ_{PSD} médio entre 85 a 95 nm).

A morfologia texturizada dos filmes, que pode ser vista na imagem de AFM (Figura 21(d)), pode ser consequência da nucleação dos grãos orientados ao longo do eixo-c que crescem geometricamente e colidem lateralmente como relatam Verghese e Clarke [57]. Esse processo é resultado da competição durante a deposição entre a taxa de chegada de novos átomos à superfície do substrato e a redistribuição simultânea sobre a superfície por difusão, acarretando um crescimento fora do equilíbrio [55]. Assim, a superfície texturizada pode ser devido ao crescimento instável que resulta no aumento da rugosidade superficial como pode ser visto na Figura 22(b).

Singh *et. al.* [54] relataram um comportamento semelhante no aumento das características morfológicas com o aquecimento do substrato para filmes de ZnO depositados por *magnetron sputtering* reativo via RF. Eles atribuem essa tendência ao aumento do tamanho lateral dos grãos. Entretanto, os grãos, estimados por DRX e mostrados na Tabela 4, são bem menores que os grãos da superfície medidos por AFM. Esse comportamento indica que os grãos não são cristais simples e não crescem somente na direção de um único plano cristalino [32]. Além disso, com o aquecimento do substrato, a difusão dos átomos que chegam à superfície do substrato aumenta, levando ao aumento do comprimento lateral ζ_{PSD} dos grãos [32].

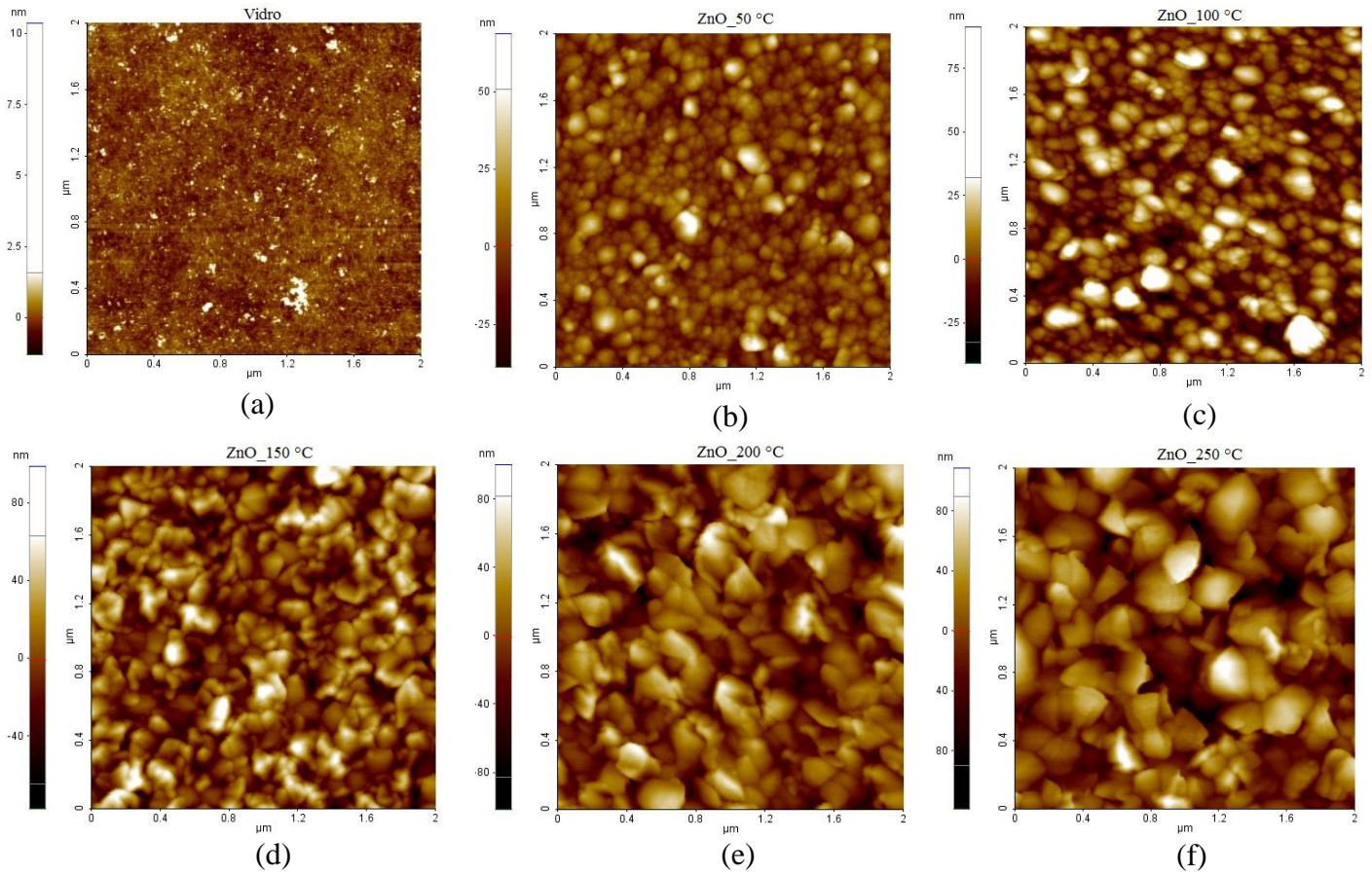


Figura 21. As imagens de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ em função da temperatura do substrato. (a) Substrato de vidro, (b) $50 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $100 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $150 \text{ }^\circ\text{C}$, (e) $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e (f) $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 22(b) mostra a rugosidade superficial $rms \sigma$ dos filmes de ZnO em função da temperatura do substrato. Segundo o gráfico, a rugosidade σ aumenta de 12 para 31,5 nm com o aumento da temperatura do substrato, indicando que há o crescimento dos grãos ao longo da direção vertical.

Nas Figuras 22(a) e (b), duas regiões descontínuas podem ser distinguidas entre as temperaturas do substrato de $150\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, sendo a estrutura I e a estrutura II. Estas descontinuidades indicam a presença de duas estruturas superficiais distintas em função da temperatura do substrato como discutido anteriormente, e podem ser observadas nas micrografias de AFM (Figura 21). De fato, observa-se que a temperatura do substrato de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a uma temperatura intermediária, na qual ocorre a formação

de uma estrutura superficial texturizada (Figura 21(d)) que parece ser uma estrutura mista entre grãos de formatos regulares (50-100 °C) e grãos de formatos irregulares (200-250 °C). Esse comportamento sugere a atuação de um mecanismo de superfície dominante responsável pela formação de grãos nas temperaturas de 50 e 100 °C (Figura 21(b)-(c)). Por outro lado, um mecanismo distinto atua no crescimento dos filmes nas temperaturas de 200 e 250 °C, uma vez que, grãos de formatos irregulares são vistos na superfície desses filmes (Figura 21(e)-(f)). Logo, na temperatura de 150 °C indica que mecanismos de superfície atuam simultaneamente no crescimento do filme.

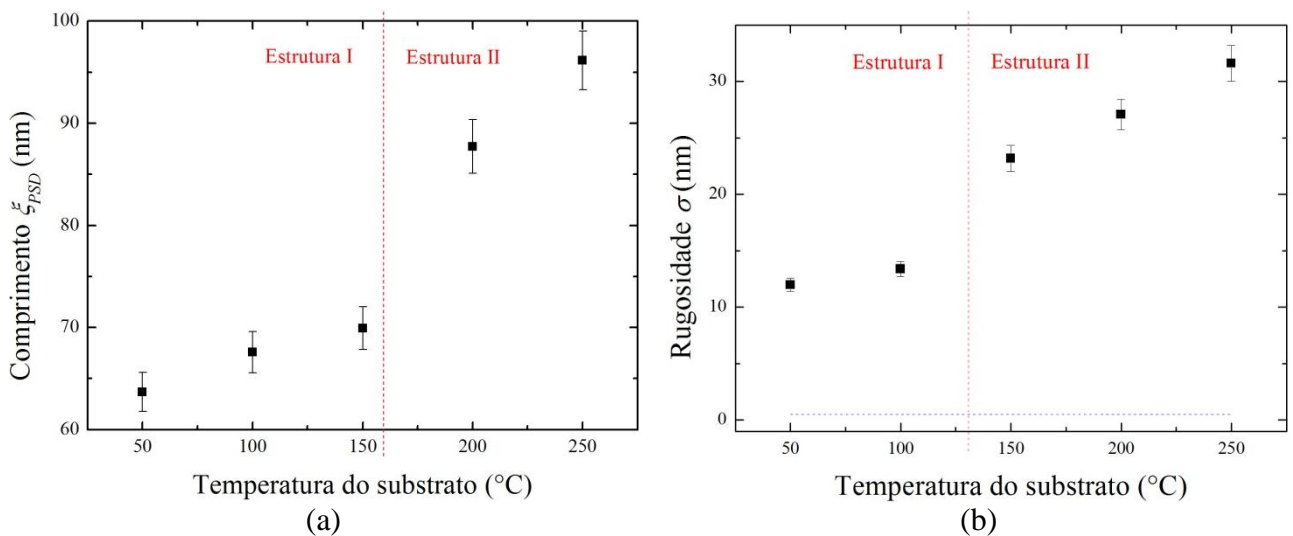


Figura 22. (a) O comprimento de correlação lateral ξ_{PSD} calculado a partir das imagens de AFM dos filmes de ZnO, que corresponde ao tamanho lateral médio dos grãos, em função da temperatura do substrato de 50 a 250 °C. (b) A rugosidade superficial σ em função da temperatura do substrato, tal como determinada através das imagens de AFM dos filmes de ZnO. A linha azul tracejada é a rugosidade σ do substrato de vidro de $\approx 0,5$ nm.

Para melhor visualização da morfologia superficial dos filmes de ZnO, a partir das imagens de AFM mostradas na Figura 21, os perfis de suas alturas ao longo da posição lateral estão ilustrados na Figura 23. Logo, fica evidente o aumento tanto lateral como vertical dos grãos com o aquecimento do substrato.

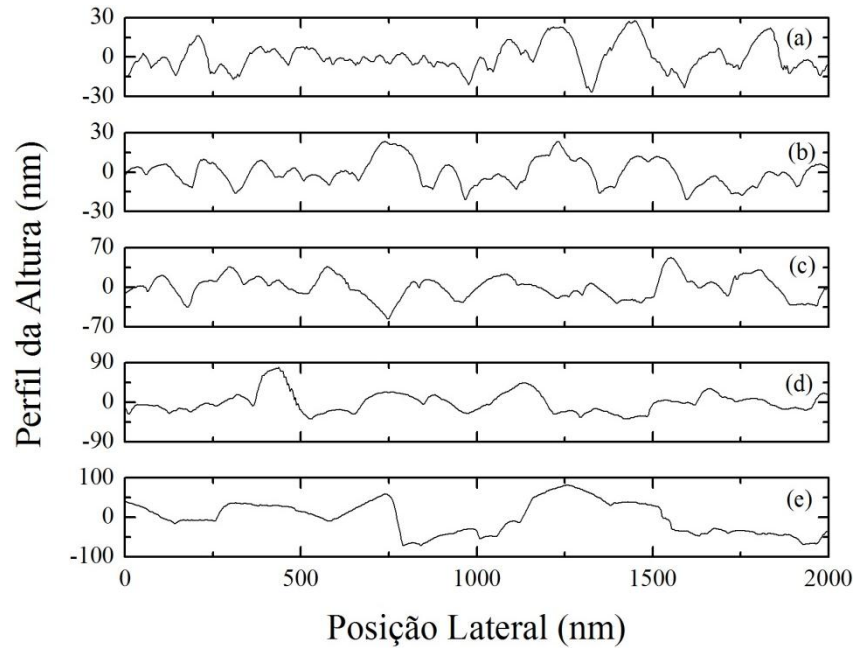


Figura 23. Topografia dos filmes de ZnO crescidos nas temperaturas do substrato de (a) 50, (b) 100, (c) 150, (d) 200 e (e) 250 °C.

A Figura 24(a)-(b) mostra as microscopias eletrônicas de varredura das superfícies dos filmes de ZnO depositados em 100 e 250 °C, respectivamente. A partir das micrografias, estruturas superficiais distintas entre os dois filmes são evidentes. Para o filme crescido em 100 °C, a superfície é formada por pequenos grãos arredondados de formatos regulares de tamanho médio estimado em $\approx (176 \pm 0,2)$ nm. Por outro lado, o filme crescido em 250 °C apresenta grãos maiores de formatos irregulares de tamanho médio estimado em $\approx (351 \pm 0,4)$ nm. Logo, essas micrografias estão de acordo com as imagens de AFM apresentadas nas Figuras 21(c) e (f).

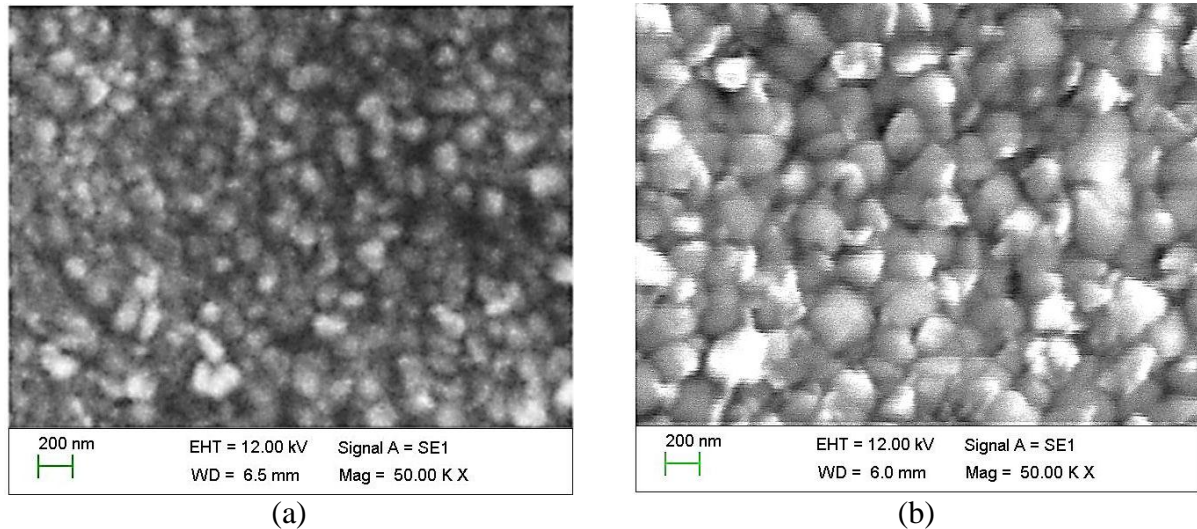


Figura 24. Microscopias eletrônicas de varredura das superfícies dos filmes de ZnO crescidos com temperatura do substrato de (a) 100 e (b) 250 °C.

4.1.3 Caracterização óptica

As medidas de transmitância óptica do substrato de vidro e dos filmes de ZnO depositados neste substrato obtidos a diferentes temperaturas estão ilustradas na Figura 25. A partir desta figura, nota-se claramente que os filmes apresentam alta transmitância e picos característicos de franjas de interferência, usados para calcular a espessura, a transmitância média e o índice de refração dos filmes como mencionada na seção 3.2.3.2. A presença de franjas de interferência indica que todos os filmes possuem uniformidade na sua morfologia [1].

A partir do espectro óptico, foi calculada a transmitância média dos filmes na região do visível, que corresponde ao comprimento de onda λ na faixa de 400 a 700 nm, como pode ser vista na Tabela 6. Assim, a transmitância média dos filmes nas temperaturas de 50 a 200 °C foi de $\approx 80\%$, sendo considerável alta e aplicável para filmes TCOs ^[58]. Esta alta transmitância é devido, teoricamente, pela possibilidade que os fótons com energia na faixa

do visível atravessarem o material sem serem absorvidos, uma vez que, λ entre 400 a 700 nm corresponde a fótons com energia entre 1,7 a 3,1 eV, e o *gap* óptico do ZnO encontra-se numa faixa maior (3,1 a 3,3 eV) [1]. Porém para o filme depositado em 250 °C nota-se que a transmitância diminuiu notavelmente e ficou em torno de 70 %. Esta diminuição na transmitância óptica pode estar relacionada com a presença de defeitos intrínsecos como, por exemplo, a presença de Zn intersticial, mesmo no filme puro de ZnO [1].

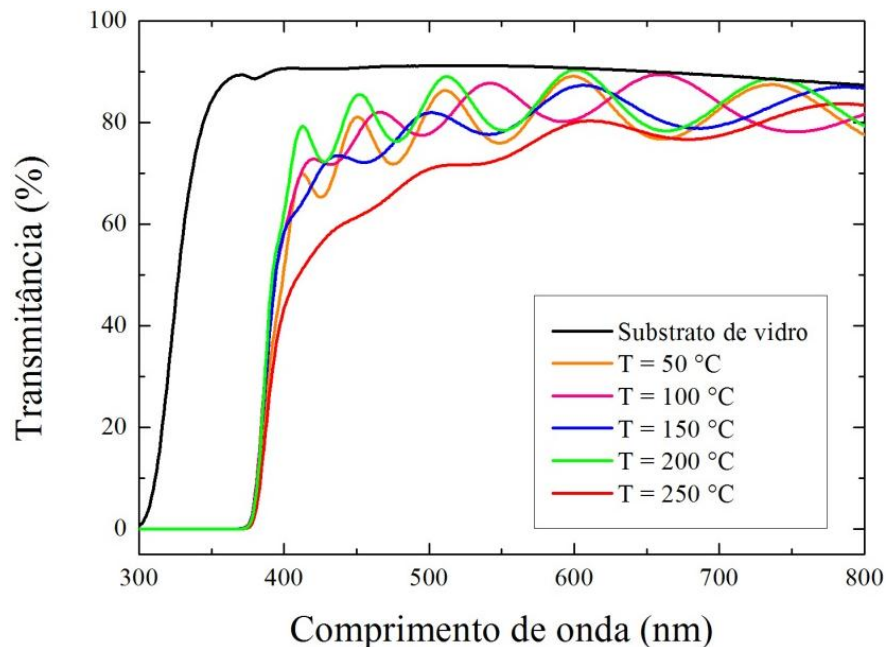


Figura 25. Espectro de transmitância óptica do substrato de vidro e dos filmes de ZnO depositados nas temperatura do substrato de 50 a 250 °C.

A energia de *gap* óptico E_g foi obtida para todas as amostras pelos procedimentos descritos na seção 3.2.3.3 e os resultados estão na Tabela 6 para melhor visualização. A Figura 26 mostra o gráfico de $(\alpha E)^2$ em função da energia do fóton $h\nu$ de todos os filmes de ZnO depositados em diferentes temperaturas; e a extrapolação dos dados deste gráfico para o valor $(\alpha E)^2 = 0$ resulta na energia E_g , como descrito anteriormente. Os valores de E_g variam sucintamente com a temperatura do substrato, entretanto, todas as amostras apresentam um

valor próximo de 3,3 eV. Assim, estes valores estão de acordo com os resultados encontrados na literatura para filmes finos de ZnO [40, 53, 55].

Tabela 6. A transmitância média na faixa do visível ($\lambda = 400$ a 700 nm), a energia de *gap* óptico (E_g) e o índice de refração dos filmes de ZnO em função da temperatura do substrato.

| Temperatura (°C) | Transmitância média (%) | E_g (eV) | Índice de refração n |
|--------------------|-------------------------|------------|------------------------|
| Substrato de vidro | ≈ 92 | - | 1,64 |
| 50 | 80,8 | 3,28 | 1,99 |
| 100 | 79,9 | 3,28 | 1,93 |
| 150 | 81,9 | 3,29 | 1,95 |
| 200 | 79,8 | 3,27 | 1,98 |
| 250 | 70,0 | 3,27 | 1,93 |

A partir dos procedimentos descritos na seção 3.2.3.2, foram determinados os valores experimentais dos índices de refração n para todas as amostras e estão apresentados na Tabela 6. Todos os filmes de ZnO apresentam uma pequena variação nos valores de índices n independente da temperatura do substrato. Entretanto, todos os valores ficaram próximos ao da literatura, onde para filmes de ZnO são encontrados índices n em torno de 2,0 [21].

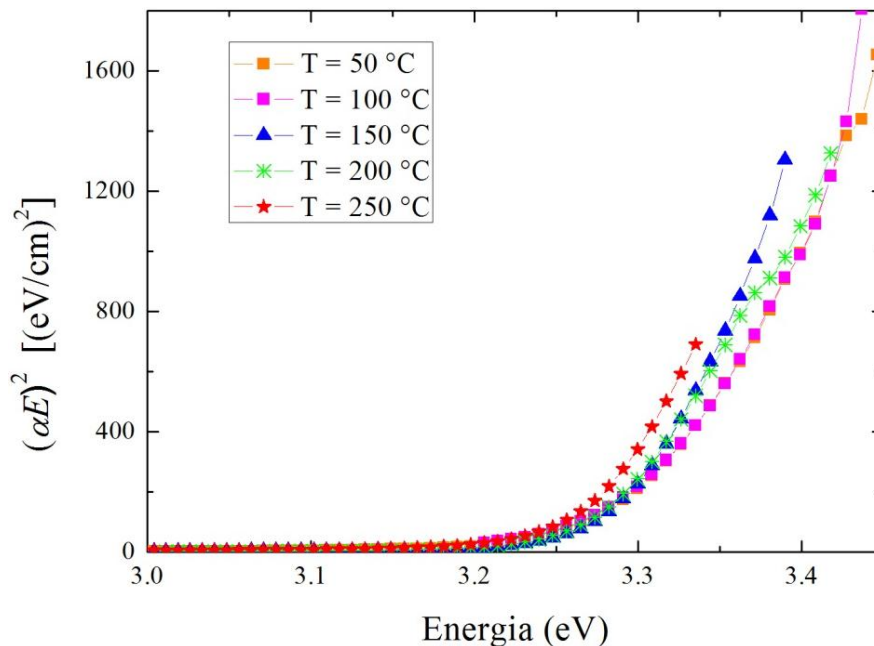


Figura 26. Gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton para todos os filmes. A partir destes dados foram obtidos os valores experimentais da energia E_g .

4.2 Evolução com a espessura

Nesta seção são discutidos os resultados de caracterização estrutural, morfológica e óptica dos filmes de ZnO depositados sobre vidro obtidos com a variação no tempo de deposição de 0 a 120 minutos, conforme relatado na seção 3.1.3.2. Entretanto, os resultados são analisados em função das espessuras dos filmes, sendo estimadas através dos espectros de transmitância óptica pelo procedimento mencionado na seção 3.2.3.2. Os dados de espessura em função do tempo de deposição foram plotados no gráfico como mostra a Figura 27.

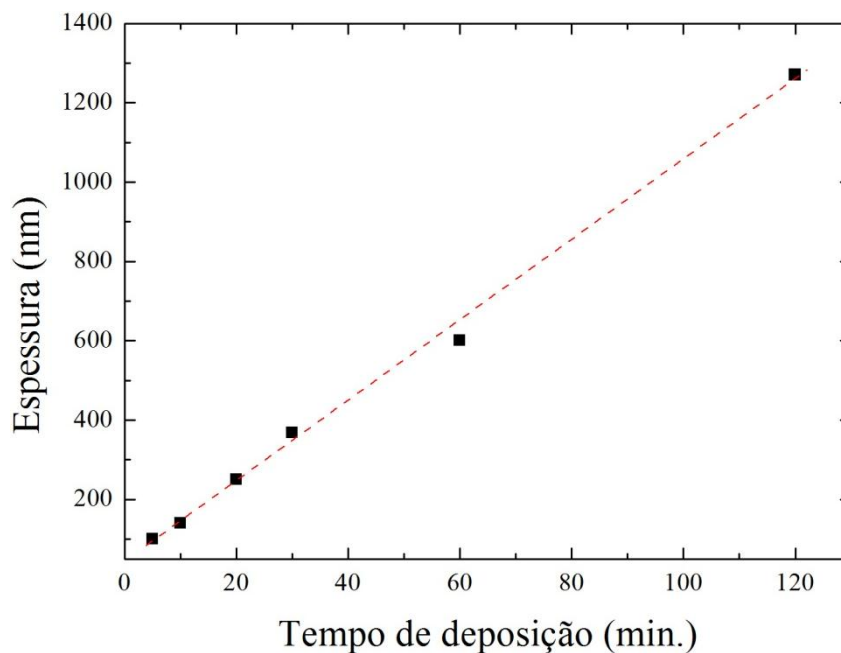


Figura 27. Gráfico da espessura dos filmes em função do tempo de deposição. A linha vermelha tracejada é o ajuste linear com $y = a*x+b$.

A partir dos dados plotados na Figura 27, foi realizado o ajuste linear com $y = a*x+b$ (a linha vermelha tracejada). O ajuste R^2 obtido foi de 0,995, indicando que de fato a taxa de crescimento manteve-se praticamente constante ao longo da deposição. O coeficiente

angular a foi de $(10,2 \pm 0,3)$ nm/min que representa a taxa de crescimento dos filmes, e o coeficiente linear b foi de (43 ± 16) nm, que está relacionado à espessura adicional devido aos 10 min. de desoxidação.

A partir do gráfico apresentado na Figura 27, conforme esperado, ocorre à evolução praticamente linear da espessura com o aumento do tempo de deposição, pois aumenta-se o tempo de exposição do alvo de Zn ao plasma de Ar.

4.2.1 Caracterização estrutural

O gráfico de intensidade em função do ângulo 2θ obtidos pela análise de difração de raios-X é mostrado na Figura 28 em função da espessura dos filmes de ZnO. Desta forma, analisando o espectro é possível identificar os picos correspondentes aos planos característicos do ZnO de estrutura hexagonal wurtzita, indicando que os filmes são todos policristalinos ^[9]. Nota-se que em todas as amostras, o pico correspondente ao plano (002) é o mais intenso, caracterizando o crescimento preferencial da estrutura dos filmes ao longo do eixo- c , perpendicular à superfície do substrato ^[9].

A partir do difratograma de raios-X, os filmes de espessura de 250, 600 e 1270 nm exibem reflexões múltiplas no pico do plano (002) que correspondem aos picos nos planos (100) e (101), embora o pico (002) continue sendo dominante. Estas reflexões no pico indicam que os grãos não estão bem alinhados ao longo de um único plano como foi discutido na seção anterior ^[54]. Além disso, também é possível notar que os picos dos planos (102) e (103) evoluem com a espessura dos filmes de 250 a 1270 nm. Isto pode ocorrer devido à competição de crescimento entre os cristais vizinhos de acordo com os seus tipos de

crescimento, ou seja, suas orientações segundo a cinética de crescimento de cristais ^[18]. Assim, os cristais de crescimento rápido vão crescer mais do que os de crescimento mais lento. Esta competição termina quando somente os cristais exibindo o mesmo tipo de facetas cristalinas procederem à superfície livre ^[18]. Estes resultados na Figura 28 sugerem que a propriedade estrutural dos filmes está estreitamente relacionada com a espessura.

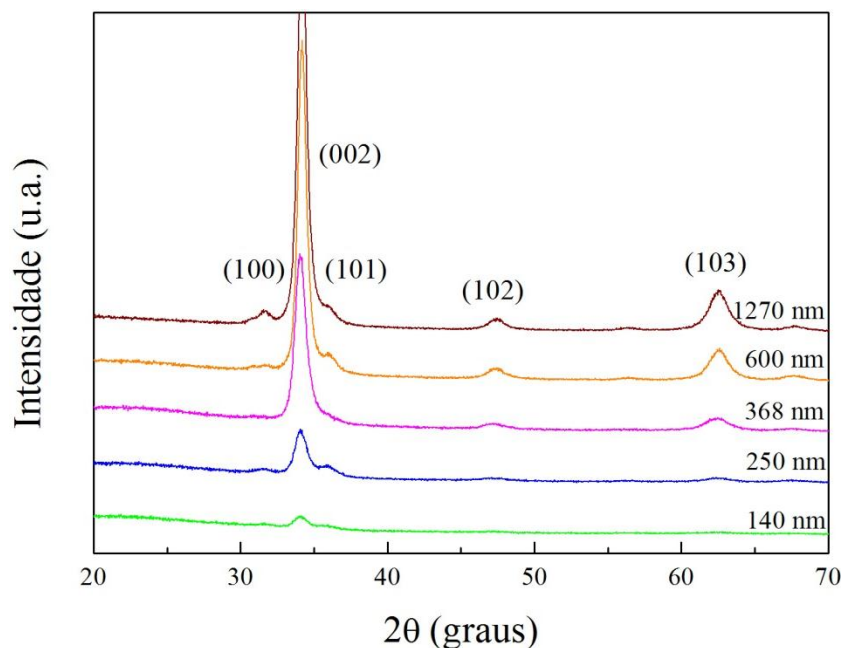


Figura 28. Gráfico de DRX dos filmes de ZnO variando com a espessura dos filmes.

A largura na metade da altura (FWHM) do pico (002) foi usada para estimar o tamanho de grão ao longo do eixo-*c* (direção de crescimento) pela fórmula Scherrer ^[18], mencionada na seção 3.2.1.2. A variação no tamanho de grão pode ser vista na Figura 29 em função da espessura. Mediante aos dados, a partir do filme de 140 nm de espessura, o tamanho de grão aumenta com a espessura dos filmes, variando de 9 até \approx 12 nm.

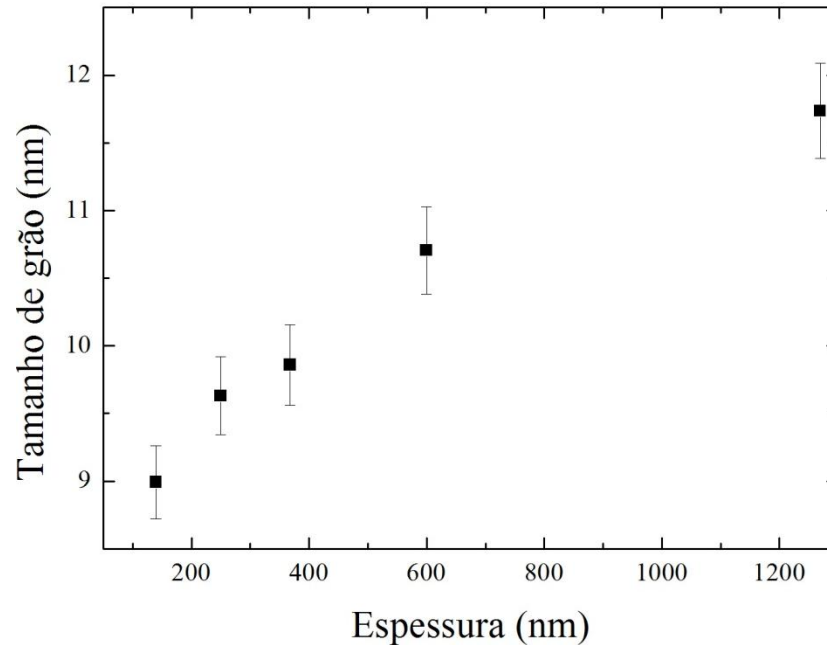


Figura 29. Gráfico da variação do tamanho de grão em função da taxa de crescimento dos filmes finos de ZnO.

4.2.2 Caracterização morfológica

A morfologia superficial dos filmes finos de ZnO foi investigada usando as imagens de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ conforme são mostradas na Figura 30(a)-(f). Ela mostra as imagens de AFM bidimensionais do substrato de vidro e dos filmes finos de ZnO em diferentes espessuras, respectivamente.

A partir da Figura 30, todos os filmes apresentam uma superfície formada por uma estrutura policristalina, na qual os comprimentos laterais ξ_{PSD} , estimados através das imagens de AFM, aumentam com a espessura dos filmes como ilustra a Figura 31(a). Na Figura 30(b)-(d), que correspondem aos filmes de espessuras de 140, 250 e 368 nm, respectivamente, a morfologia superficial é formada por pequenos grãos de formatos regulares com comprimento ξ médio entre 50 a 65 nm. Na Figura 30(e), o filme de ZnO de 600 nm de espessura possui características superficiais semelhantes aos filmes menos

espessos que é a formação de grãos com formatos regulares, porém maiores do que aqueles observados com o comprimento ζ_{PSD} médio de ≈ 110 nm. Por outro lado, com o aumento da espessura do filme de 1270 nm, há a formação de uma estrutura superficial distinta como pode ser visto na Figura 30(f). Neste caso, a morfologia superficial é formada por grãos com tamanho irregulares de comprimento ζ_{PSD} médio de ≈ 170 nm. Estes resultados indicam que os grãos evoluem em tamanho lateral (comprimento ζ_{PSD}) com a espessura dos filmes. Assim, o aumento do comprimento ζ_{PSD} das características morfológicas pode ser atribuído à evolução do tamanho lateral dos grãos apresentada na Figura 31 ^[54]. Entretanto, os grãos, estimados por DRX, são bem menores que os grãos da superfície medidos por AFM, indicando que os grãos não são cristais simples ^[32].

A partir das imagens de AFM da Figura 30 foram determinados os dados de rugosidade superficial *rms* σ . Estes dados foram plotados no gráfico log-log da rugosidade σ em função da espessura como ilustra a Figura 31(b). Segundo o gráfico, a rugosidade σ evolui com a espessura de 2,4 para 13,8 nm, indicando que há o crescimento dos grãos ao longo da direção vertical.

Além da evolução da rugosidade σ na Figura 31(b) também estão apresentados os expoentes de crescimento β_1 e β_2 com a evolução da espessura. Como discutido anteriormente na seção 3.2.2.2, o β é calculado pelo ajuste linear dos dados de rugosidade σ . Neste caso, na formação das primeiras camadas que representa no gráfico a região I, o β_1 encontrado foi de $1,02 \pm 0,11$ e durante a evolução no crescimento do filme (região II), o β_2 encontrado foi de $0,5 \pm 0,02$, indicando que há diferentes mecanismos de superfície atuando nestas etapas de crescimento dos filmes finos de ZnO. Na literatura encontram-se outros valores de β como Vasco *et. al.* ^[11] que relatam um $\beta_1 = 1,0 \pm 0,1$ e um $\beta_2 = 0,60 \pm 0,01$, Álvarez *et. al.* ^[40] que encontram um $\beta = 1,0 \pm 0,1$, Fu e Shen ^[59] encontram um $\beta = 0,56 \pm 0,03$ e Rosa *et al.* ^[60]

encontram um $\beta = 0,76 \pm 0,08$. Desta forma, o processo de crescimento dos filmes é caracterizado pelo crescimento instável, pois o $\beta \geq 0,5$ [11, 40].

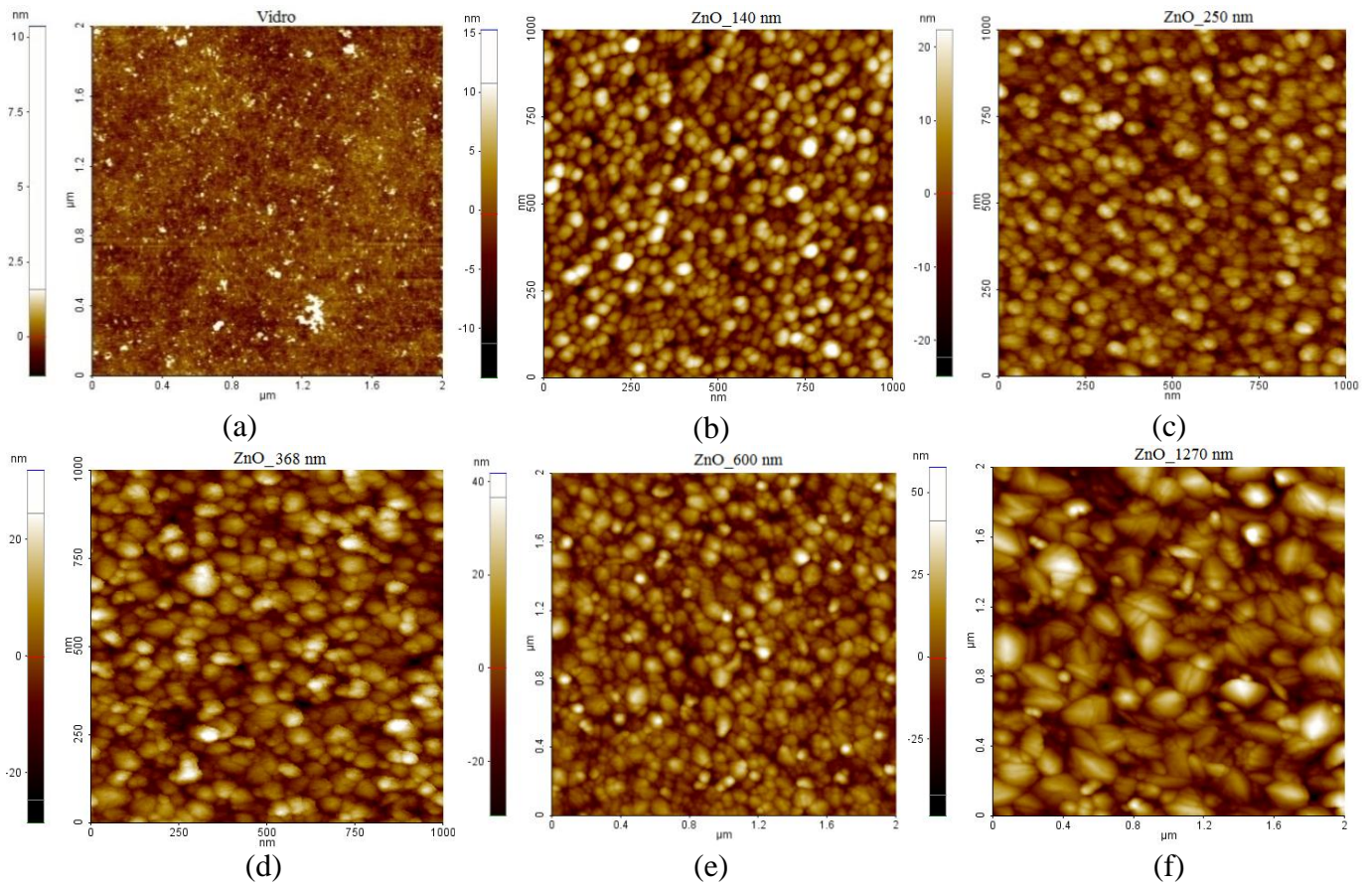


Figura 30. As imagens de AFM do substrato de vidro e dos filmes de ZnO com diferentes espessuras. (a) Substrato de vidro (2 μm x 2 μm), (b) 100 nm (1 μm x 1 μm), (c) 250 nm (1 μm x 1 μm), (d) 368 nm (1 μm x 1 μm), (e) 600 nm (2 μm x 2 μm) e (f) 1270 nm (2 μm x 2 μm).

Os dados de comprimento ζ_{PSD} foram plotados no gráfico log-log em função da espessura dos filmes na Figura 31(a). Além dessas informações, o expoente que define o comprimento de onda característico da superfície p é encontrado pelo ajuste linear dos dados de comprimento ζ_{PSD} , sendo $p = 0,49 \pm 0,09$. Na literatura, Vasco *et. al.* [11] relatam que $p = 0,33 \pm 0,05$, Álvarez *et. al.* [40] um $p = 0,34 \pm 0,03$, Fu e Shen [57] encontram um $p = 0,36$ e Rosa *et. al.* [60] encontram um $p = 0,3 \pm 0,05$.

Pelos resultados experimentais obtidos para os filmes de ZnO crescidos sobre vidro é possível estimar os mecanismos dominantes no crescimento que operam durante a deposição através dos expoentes β , conforme mencionado na seção 3.2.2.2. Na literatura, Vasco *et. al.* [11] e Álvarez *et. al.* [40] encontram $\beta = 1,0$ e relatam que o mecanismo dominante é o efeito não-local do sombreamento, uma vez que este efeito resulta num crescimento instável elevando o valor de β [59]. Ainda, Vasco *et. al.* [11] encontram $\beta_2 = 0,60$ e descrevem que nesta região morfológica os efeitos da barreira de Schwoebel é o mecanismo dominante, resultando numa estrutura superficial formada por pirâmides. Porém, em alguns casos esta identificação não é possível como expõem Fu e Shen [59], que encontram um $\beta = 0,56$. Eles descrevem que o efeito não-local do sombreamento atua simultaneamente com o mecanismo de difusão presente neste caso mesmo em baixas temperaturas (temperatura ambiente), implicando na diminuição do valor do expoente β .

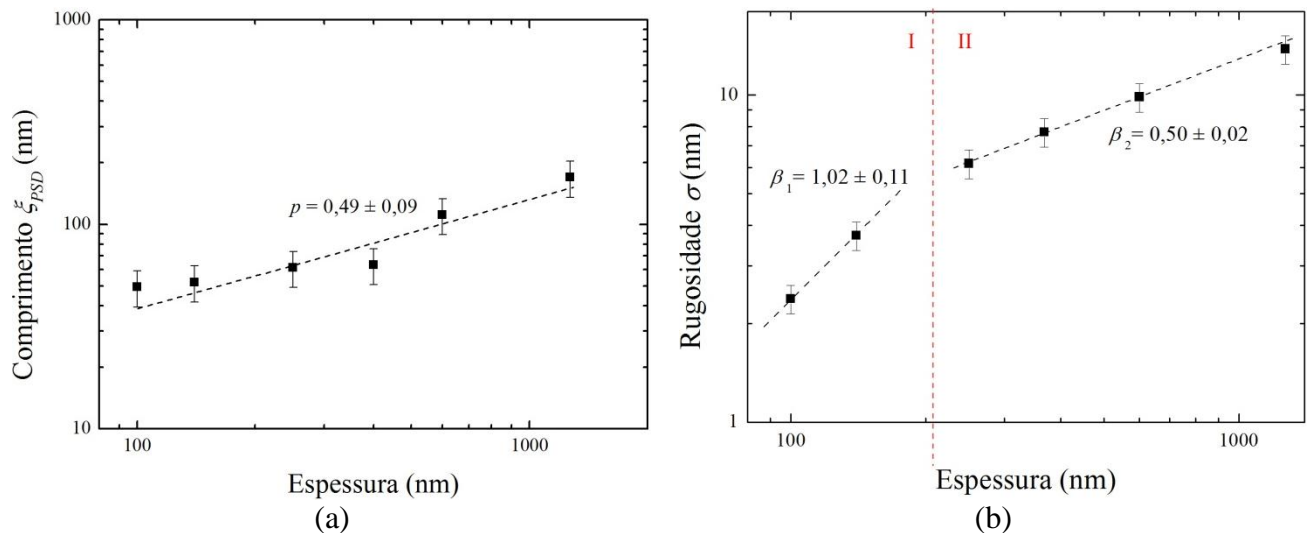


Figura 31. (a) A evolução do comprimento ξ_{PSD} calculada pelo PSD 2D das imagens de AFM e o expoente p . (b) A evolução da rugosidade σ com a espessura dos filmes de ZnO a partir das imagens de AFM e o expoente de crescimento β_1 e β_2 . A linha tracejada é a melhor inclinação obtida para o cálculo dos expoentes β e p .

Mediante estes resultados, pode-se deduzir que o comportamento dinâmico de crescimento dos filmes de ZnO estudados neste trabalho apresenta duas regiões morfológicas distintas que são caracterizadas por diferentes valores de β . Segundo a literatura, na região I, onde o $\beta = 1,02$, o mecanismo dominante é o efeito não-local de sombreamento, porém na região II o $\beta = 0,50$ indica que o mecanismo de difusão também deve estar presente durante o crescimento dos filmes juntamente com o efeito não-local de sombreamento. Estas deduções estão de acordo com a evolução da rugosidade σ e do comprimento ζ apresentada na Figura 31(a)-(b).

4.2.3 Caracterização óptica

As medidas de transmitância óptica do substrato de vidro e dos filmes de ZnO depositados neste substrato com diferentes espessuras estão ilustradas na Figura 32. A partir da figura, nota-se claramente que os filmes de 100 e 140 nm de espessura quase não apresentam os picos característicos de franjas de interferência, podendo dificultar a quantificação das espessuras dos filmes e dos parâmetros ópticos como transmitância média, índice de refração n e energia de gap óptico E_g .

A partir do espectro óptico na Figura 32, foi calculada a transmitância média dos filmes na região do visível, que corresponde ao comprimento de onda λ na faixa de 400 a 700 nm, como pode ser vista na Tabela 7. Assim, a transmitância média dos filmes com espessura de 250, 368 e 1270 nm foi menor do que 80 %, sendo abaixo da porcentagem para serem aplicados como TCOs ^[57]. A baixa transmitância óptica pode estar relacionada com a presença de defeitos intrínsecos como, por exemplo, a presença de Zn intersticial, mesmo no

filme puro de ZnO ^[1]. Entretanto, o filme de 600 nm de espessura apresentaram transmitância média elevada maior de 80 %. Esta alta transmitância é devido, teoricamente, pela possibilidade que os fótons, com energia na faixa do visível, atravessarem o semiconductor sem serem absorvidos, uma vez que λ entre 400 a 700 nm corresponde a fótons com energia entre 1,7 a 3,1 eV, e o *gap* óptico do ZnO encontra se numa faixa maior (3,1 a 3,3 eV) ^[1].

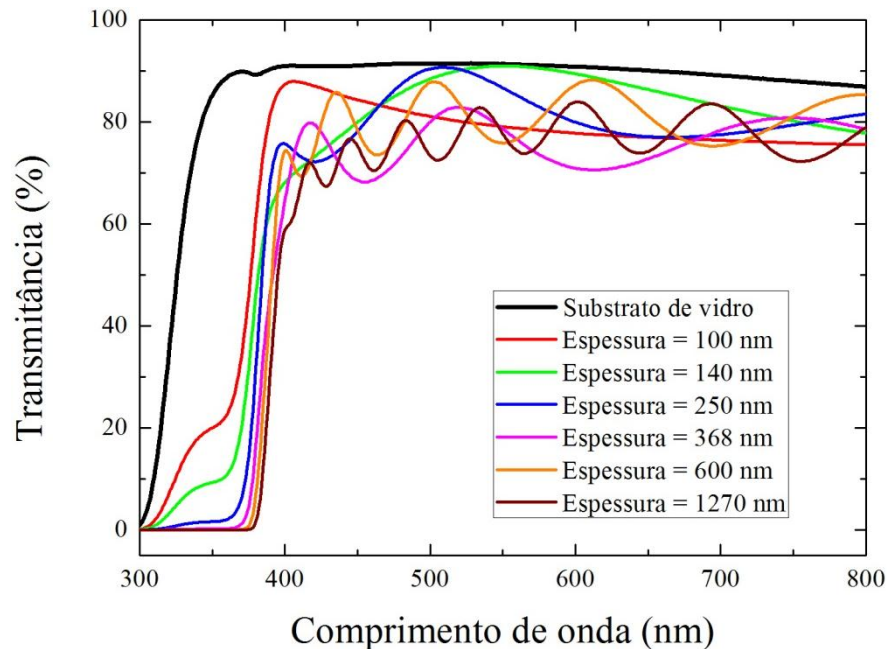


Figura 32. Espectro de transmitância óptica do substrato de vidro e dos filmes de ZnO com diferentes espessuras.

Nota-se também, a partir da Figura 31, uma sucinta transmitância menor de 20 % na região do UV para os filmes de 100 e 140 nm de espessura. Este comportamento pode indicar que o substrato de vidro está influenciando na transmitância óptica dos filmes nesta região devido à fina espessura destes filmes comparados aos demais que não apresentam esta sucinta transmitância.

A energia E_g foi obtida para todas as amostras pelos procedimentos descritos na seção 3.2.3.3 e os resultados estão na Tabela 7 para melhor visualização. A partir dos resultados, para todos filmes, os valores de E_g variam sucintamente com a espessura dos filmes, entretanto, todas as amostras apresentam um valor próximo de 3,3 eV ^[40, 53, 55]. Assim,

estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura para filmes finos de ZnO [40, 53, 55]. Lin *et al.* [18] relataram a variação nas propriedades ópticas dos filmes de ZnO em função das espessuras dos filmes e encontraram resultados semelhantes aos citados aqui. Eles concluíram que as propriedades ópticas são fortemente influenciadas pelo tamanho de grão e pela concentração de portadores. Além disso, os resultados também apresentaram uma pequena alteração nas propriedades ópticas pela variação na espessura dos filmes de 200 a 600 nm.

Tabela 7. A transmitância média na faixa do visível ($\lambda = 400$ a 700 nm), a energia de *gap* óptico (E_g) e o índice de refração dos filmes de ZnO em função da espessura.

| Espessura (nm) | Transmitância média (%) | E_g (eV) | Índice de refração n |
|----------------|-------------------------|------------|------------------------|
| Vidro | ≈ 92 | - | 1,63 |
| 250 | 78,9 | 3,27 | 1,96 |
| 368 | 75,4 | 3,27 | 1,98 |
| 600 | 81,1 | 3,28 | 2,06 |
| 1270 | 77,5 | 3,25 | 2,06 |

A partir dos procedimentos descritos na seção 3.2.3.2, foram determinados os valores experimentais dos índices de refração n para todas as amostras e estão apresentados na Tabela 7. Todos os filmes de ZnO apresentam uma variação nos valores de índices n independentes da espessura. Entretanto, todos os valores ficaram próximos aos da literatura, onde para filmes de ZnO são encontrados índices n em torno de 2,0 [21].

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivos estudar o efeito da temperatura do substrato nas propriedades estrutural, óptica e principalmente morfológica dos filmes finos de ZnO; e o efeito do tempo de deposição na dinâmica de crescimento desses filmes através da investigação morfológica, visando identificar os mecanismo de superfície presentes. Para isso, filmes de ZnO foram depositados sobre substrato de vidro pela técnica de *magnetron sputtering* reativo via RF com diferentes parâmetros de deposição.

Todos os filmes das duas séries apresentaram uma estrutura hexagonal wurtzita característica de filmes finos de ZnO e todos são policristalinos, sendo confirmado pelas imagens de AFM. Os grãos cresceram com uma orientação preferencial ao longo do eixo-*c*, perpendicular à superfície do substrato.

Entretanto, os filmes depositados nas temperaturas do substrato de 200 e 250 °C exibiram múltiplas reflexões no pico correspondente ao plano (002), indicando que ocorreu um desalinhamento dos grãos em direção ao um único plano. Este desalinhamento causou a presença de vazios na estrutura, resultando na diminuição da densidade superficial como mostraram os resultados de RBS e a diminuição na cristalinidade. Nessa série, os filmes sofreram tensão compressiva que diminuiu com o aumento da temperatura do substrato através da mudança na cristalinidade.

A temperatura também influenciou na espessura dos filmes que diminuiu com o aquecimento do substrato. Este comportamento indicou que ocorreu a dessorção do Zn, resultando numa menor taxa de crescimento. Pelas análises de composição química, os filmes são praticamente estequiométricos, indicando que as condições de *sputtering* foram realizadas no modo de transição metal-óxido.

As imagens de AFM revelaram a presença de estruturas distintas na morfologia superficial dos filmes. Nesse caso, para as temperaturas de 50 e 100 °C, a morfologia foi formada por pequenos grãos de formatos regulares. Com o aquecimento do substrato em 150 °C, uma morfologia mista entre pequenos e médios grãos foi formada caracterizando uma estrutura texturizada. Um comportamento morfológico similar foi visto nas superfícies dos filmes crescidos com temperaturas de 200 e 250 °C que foi a formação de grãos de formatos irregulares. Através dos dados de rugosidade σ e comprimento ζ foi possível quantificar o crescimento lateral e vertical dos grãos que não são cristais simples.

Os filmes de ZnO crescidos nas temperaturas de 50 a 200 °C podem ser aplicados em filmes TCOs, uma vez que a transmitância média foi de $\approx 80\%$. Em 250 °C, o filme apresentou uma queda na transmitância média, indicando a presença de defeitos intrínsecos. Os filmes apresentaram uma variação na energia E_g com o aumento da temperatura, porém todas ficaram próximas a 3,3 eV.

Na segunda série, os filmes de ZnO com espessura de 250, 600 e 1270 nm também apresentaram as múltiplas reflexões do pico (002) devido ao desalinhamento dos grãos ao longo de um único plano. Os picos (102) e (103) evoluíram com a espessura dos filmes, deixando evidente a existência de uma competição de crescimento entre os cristais vizinhos. Isto indicou que a propriedade estrutural está estreitamente relacionada com a espessura.

As imagens de AFM apresentaram diferentes estruturas entre os filmes de ZnO. Os filmes de 140, 250 e 368 nm de espessura apresentaram uma morfologia formada por pequenos grãos de formatos regulares. O mesmo comportamento foi apresentado pelo filme com espessura de 600 nm, porém os grãos cresceram de tamanho e altura. Um comportamento distinto foi observado no filme de 1270 nm de espessura, sendo a formação

de grãos maiores de formatos irregulares. Nessa série, pelos dados de rugosidade σ e comprimento ζ , os grãos cresceram de tamanho e altura.

Os expoentes de escala encontrados foram $p = 0,49 \pm 0,09$, $\beta_1 = 1,02 \pm 0,11$ e $\beta_2 = 0,50 \pm 0,02$. Nesse caso, o crescimento foi caracterizado como instável; e diferentes mecanismos de superfície atuaram na evolução da morfologia. Nas primeiras camadas depositadas, o crescimento dos filmes foi mais acelerado do que para os filmes mais espessos, estando de acordo com os expoentes e as taxas de crescimento. O mecanismo de sombreamento foi dominante nos filmes de 100 e 140 nm de espessura com o $\beta_1 = 1,02$. Enquanto para os filmes mais espessos com $\beta_2 = 0,50$, o sombreamento atuou simultaneamente com o mecanismo de difusão superficial.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Mediante aos resultados obtidos e as conclusões apontadas, fica como sugestão para trabalhos futuros estudar a nucleação e sua evolução morfológica e estrutural de filmes finos de óxido de zinco e, a partir disso, conhecer os mecanismos superficiais presentes neste estágio de crescimento.

REFERÊNCIAS

- ¹ LUNAS, F. R. **Caracterização de filmes finos de ZnO dopados com Al e Mn depositados em substrato vítreo pelo método de Spray Pirólise**. 2009. 121f. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- ² SILVA, E. T. S. G. da. **Síntese e caracterização de ZnO dopados com enxofre para aplicação em conversão de energia solar**. 2010. 123f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- ³ SHIN, J. W. et al. Effect of different annealing atmosphere on the surface and microstructural properties of ZnO thin films grown on p-Si (100) substrates. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7516-7520, 2011.
- ⁴ LEE, Y. J. et al. ZnO nanostructures as efficient antireflection layers in solar cells. **Nano Letters** **8**, n. 5, p. 1501-1505, 2008.
- ⁵ ZANATTA, C. dos S. **Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado**. 2009. 125 f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.
- ⁶ TAMAEEKONG, N. et al. Flame-spray-made undoped zinc oxides films for gas sensing applications. **Sensors**, v. 10, p. 7863-7873, n. 8, 2010.
- ⁷ SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, v. 10, p. 40-48, n. 5, 2007.
- ⁸ JO, Y. H. et al. Structural and electrical characteristics of ZnO thin films on polycrystalline AlN substrates. **Journal American Ceramic Society**, v. 92, p. 665-670, n. 3, 2009.
- ⁹ KUCHIYAMA, T. et al. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 1488-1490, 2011.
- ¹⁰ **The Evolution of Photovoltaic Technology**. Disponível em: <
<http://www.konarka.com/index.php/technology/our-evolution/>. Acessado em: 05/01/2013.

- ¹¹ VASCO, E. et al. Growth evolution of ZnO films deposited by pulsed laser ablation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. L663-72, 2001.
- ¹² MTANGI, W. et al. A comparative study of the electrical properties of Pd/ZnO Schottky contacts fabricated using electron beam deposition and resistive/thermal evaporation techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 094504-1-5, 2011.
- ¹³ CHOI, Y. S. et al. Effect of VI/II gas ratio on the epitaxial growth of ZnO films by metalorganic chemical vapor deposition. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 105502, 2011.
- ¹⁴ SONMEZ, E. et al. Study of structural and optical properties of zinc oxide rods grown on glasses by chemical spray pyrolysis. **Journal of Nanomaterials**, n. 950793, p. 5, 2011.
- ¹⁵ LIU, H. F. et al. Effects of substrate on the structure and orientation of ZnO thin film grown by rf-magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 083529, p. 083529, 2007.
- ¹⁶ ONDO-NDONG, R. et al. Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 255, p. 130-135, 2003.
- ¹⁷ KIM, I.-S. et al. Magnetron sputtering growth and characterization of high quality single crystal ZnO thin films on sapphire substrates. **Semiconductors Science and Technology**, v. 19, p. 29-31, 2004.
- ¹⁸ LIN, S.-S.; HUANG, J.-L. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 185, p. 222-227, 2004.
- ¹⁹ YULDASHEV, S. U. et al. Electrical and optical properties of ZnO films grown on GaAs substrates. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 3333-3336, 2003.
- ²⁰ VAN DE POL, F. C. M.; BLOM, F.R.; POPMA, J.A. R.F. planar magnetron sputtered ZnO films I: structural properties. **Thin Solid Films**, v. 204, p. 349-364, 1991.
- ²¹ BARABÁSI, A.-L.; STANLEY, H.E. **Fractal Concepts in Surface Growth**, ed. Cambridge University Press, Cambridge, E.U.A, 1995.

²² LEE, B. - T. et al. Growth and characterization of device quality ZnO on Si(111) and c-sapphire using a conventional rf magnetron sputtering. **Journal of Electroceram**, v.17, p. 305-310, 2006.

²³ CHIANG, T. Y. et al. Influence of growth temperature on the optical and structural properties of ultrathin ZnO films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5623-5626, 2011.

²⁴ MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**, ed. Wiley- VCH, Weinheim, Alemanha p. 1-2, 2007.

²⁵ FUJIMURA, N. et al. Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture. **Journal of Crystal Growth**, v. 130, p. 269-279, 1993.

²⁶ ELEUTÉRIO FILHO, S. “**Magnetron sputtering**” **planar construção e aplicação**. 1991. 131f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

²⁷ SPUTTERING_PROCESS.PNG. Altura: 245 pixels. Largura: 335 pixels. 3,89 KB. Formato PNG. Disponível em: < http://www.oxford-vaccum.com/background/thin_film/sputtering.htm >. Acessado em: 05 março 2012. (b)

²⁸ IMAGES_SPUTTERING.JPG. Altura: 167 pixels. Largura: 301 pixels. 7,15 KB. Formato JPEG. Disponível em: < <http://www.cnx.org/content/m33800/lastest/> >. (a) Acessado em: 05 março 2012.

²⁹ AUFDERHEIDE, B. E. **Coatings Technology Handbook**. In.: Tracton, A. A., cap. Sputtered Thin Film Coatings. Disponível em: < <http://www.crcnetbase.com> >. Acessado em: 02 maio 2012.

³⁰ MAGNETRON_SPUTTERING.JPG. Altura: 529 pixels. Largura: 1200 pixels. 24 bits. Formato JPEG. Disponível em: < http://www.engineerlive.com/Design-Engineer/Materials_Processes/Magnetron_sputtering_cathodes/18921/ >. Acessado em: 19 março 2012.

³¹ DAMIANI, L. R. **Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering**. 2010. 112 f. Dissertação (mestrado) – Departamento de Engenharia de Sistema Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

- ³² FERREIRA, N. dos S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. 89 f. Dissertação (mestrado) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ³³ THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 666-670, 1974.
- ³⁴ KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 80-85, 2003.
- ³⁵ ELLMER, K. **Handbook of Transparent Conductors**. In.: GINLEY, D.S., cap. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, ed. Springer.
- ³⁶ BORTOLETO, J. R. R. **Estudo da dinâmica de crescimento de filmes de InP homoepitaxiais: análise das características fractais**. 2000. 88 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- ³⁷ BORTOLETO, J. R. R. **Crescimento e caracterização estrutural de nanoestruturas semicondutoras baseadas na liga InP**. 2005. 106 f. Tese (doutorado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- ³⁸ KARUNASIRI, R. P. U.; BRUINSMA, R.; RUDNICK, J. Thin-Film growth and the shadow instability. **Physical Review Letters**, v. 62, n. 7, p. 788-791, 1989.
- ³⁹ BALES, S. G. et al. Growth and Erosion of Thin Solid Films. **Science**, v. 249, p. 264-268, 1990.
- ⁴⁰ ÁLVAREZ, R. et al. Morphological evolution of pulsed laser deposited ZrO₂ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 054311: 1-10, 2010.
- ⁴¹ PELLICCIONE, M. et al. Mound formation in surface growth under shadowing. **Physical Review B**, v. 74, p. 125420: 1-10, 2006.
- ⁴² MOHANTY, B.C. et. al. Scaling of surface roughness in sputter-deposited ZnO:Al thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 054908, 2009.

⁴³ RANGEL, R. C. C. **Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas**. 2008. 87f. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2009.

⁴⁴ CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Editora: LTC. Rio de Janeiro – RJ, 2008.

⁴⁵ KAHN, H. **Difração de raios-X**. Disponível em: < http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acessado em: 12 dezembro 2012.

⁴⁶ MANIV, S. e WESTWOOD, W. D. Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers. **Journal of Vacuum and Technology**, v. 20, n. 2, p. 162-170, 1982.

⁴⁷ BACHARI, E.M. et. al. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. **Thin Solid Films**, v.348, p. 165, 1999.

⁴⁸ **RBS - Rutherford Backscattering Spectroscopy**. Disponível em: < <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/RBS.pdf>. Acessado em 29 junho 2012.

⁴⁹ MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Disponível em: < http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Acessado em: 15/12/2012.

⁵⁰ TURRI, R. G. **Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos a-C:H:Cl obtidos por deposição à vapor químico assistido por plasma e deposição e implantação iônica por imersão em plasma**. 2011. 128f. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciência, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

⁵¹ TORRES, J, CISNEROS, J. I. *et al.* A simple method to determine the optical constants and thicknesses of $Zn_xCd_{1-x}S$ thin films. **Thin Solid Films**, v. 289, p. 238–241, 1996.

⁵² CISNEROS, J. I. *et al.* A method for determination of the complex refractive index of nonmetallic thin films using photometric measurements at normal incidence. **Thin Solid Films**, v.100, p.155-167, 1983.

⁵³ PARAGUAY, F. D. *et al.* Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v.350, p.192-202, 1999.

- ⁵⁴ SINGH, S. et. al. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 8718-8722, 2007.
- ⁵⁵ LIN, S-S. et. al. The effect of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films. **Surface & Coatings Technology**, v. 176, p. 173-181, 2004.
- ⁵⁶ KISI, E. H. e ELCOMBE, M. M. **Acta Crystallogr. Sec. C**, v. 45, p. 1867, 1989.
- ⁵⁷ VERGHESE, P. M. e CLARKE, D. R. Surface textured zinc oxide films. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 3, p. 1039-1045, 1999.
- ⁵⁸ TSAY, C. Y. *et al.* Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process. **Ceramics International**, v. 36, p. 1791-1795, 2010.
- ⁵⁹ FU, T. e SHEN, Y.G. Surface growth and anomalous scaling of sputter-deposited Al films. **Physica B**, v. 403, p. 2306-2311, 2008.
- ⁶⁰ ROSA, A. M. et al. Growth evolution of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Physics: Conference Series**, , v. 370, n. 012020, 2012. Disponível em: < <http://www.iopscience.iop.org>. Acessado em: 19 junho 2012.