

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Lucas Pires Gomes de Oliveira

**Filmes Finos de AZO/ PET depositados por *Magnetron Sputtering*: Comparação entre
RF e fonte pulsada**

SOROCABA

2020

Lucas Pires Gomes de Oliveira

**Filmes Finos de AZO/ PET depositados por Magnetron Sputtering: Comparação entre
RF e fonte pulsada**

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, área de concentração em ciência e engenharia de interfaces, sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

Sorocaba

2020

Oliveira, Lucas Pires Gomes.

Filmes finos de AZO/ PET depositados por Magnetron Sputtering: Comparação entre RF e Fonte Pulsada / Lucas Pires Gomes de Oliveira, 2020.
58 f. : il.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, 2020.

1. AZO. 2. PET. 3. Magnetron sputtering. 4. PMS.
I. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Ciência e Tecnologia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS PIRES GOMES DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 01 dias do mês de agosto do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Unesp - Campus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, Prof. Dr. MARCIO PERON FRANCO DE GODOY do(a) Departamento de Física / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUCAS PIRES GOMES DE OLIVEIRA, intitulada **Filmes Finos de AZO/PET depositados por Magnetron Sputtering: Comparação entre RF e fonte pulsada**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. 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. MARCIO PERON FRANCO DE GODOY
 Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem me dado e proporcionado;

À minha Avó Valmira e aos meus pais Aurélio e Rosana, por todo apoio e carinho;

Ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto R. Bortoleto, pela paciência, disposição, confiança e pelos ensinamentos;

A Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, pela paciência e conhecimentos transmitidos;

Aos Profs. Drs. Nilson Cristino da Cruz e Steven Frederick Durrant, pelos ensinamentos transmitidos;

À Profa. Dra. Maria Lúcia Pereira Antunes, pelo apoio e orientação no estágio docência;

Ao Me. Raul Ramos, pela paciência, apoio e dedicação, fundamentais para a realização deste trabalho;

Ao Me. Rafael Parra Ribeiro, pelos ensinamentos, apoio, amizade e auxílio no meu desenvolvimento na jornada científica;

Aos meus amigos do LaPTec (Lívia, Fábio, Thaís, Michel, Diego, Michel, Daniela, Laís, Thamires, Ricardo) por todos os ensinamentos transmitidos e companheirismo;

Aos alunos de IC, Caio, Robson, Felipe, César e Nilson pela ajuda e amizade;

Aos técnicos do LaPTec, Sandro, Luan, Larissa e Jamile, pelas ajudas nas análises;

A todas as pessoas que aqui não estão citadas, mas que contribuíram de forma direta ou indireta não apenas para a realização deste trabalho, mas durante essa jornada científica;

Às agências financiadoras CNPq, CAPES processo 1754231/2017.

“A vida não é sobre quão duro você é capaz de bater,
mas sobre quão duro você é capaz de apanhar e
continuar indo em frente”. Balboa, R.

OLIVEIRA, L.P.G. **Filmes finos de AZO/ PET depositados por Magnetron Sputtering: Comparação entre RF e Fonte Pulsada**. 2020. 58f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2020.

RESUMO

Atualmente, tem-se pesquisado óxidos alternativos ao ITO (óxido de índio dopado com estanho) e um potencial candidato é o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), pois é atóxico e deriva de fontes de materiais com baixo custo de produção. Nesse trabalho, filmes finos de AZO (~200 nm de espessura) foram depositados em polietileno tereftalato (PET) à temperatura próxima a ambiente, pela técnica de *magnetron sputtering*. O plasma foi ativado usando uma fonte de radiofrequência (RF) de 13,56 MHz e uma fonte pulsada de 15 kHz (PMS, do inglês, *pulsed magnetron sputtering*). As propriedades ópticas dos filmes foram analisadas por meio de um espectrômetro UV-Vis-NIR (190 nm a 2500 nm). Todos os filmes apontaram transmitância média superior a 80% na região visível. A resistividade elétrica dos filmes foi determinada pelo método linear de quatro pontos, alcançando valores em torno de 0,001 Ω .cm para filmes AZO de 200 nm de espessura depositados por PMS. A difratometria de raios-X (DRX) comprovou a cristalinidade dos filmes, apresentando orientação preferencial no plano (002) como o ZnO. A espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para análise da composição química dos filmes, além da composição das trincas em alguns filmes. A morfologia superficial dos filmes finos de AZO foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo avaliada a formação de trincas e imperfeições. Nenhuma trinca foi observada nos filmes crescidos por PMS, além de apresentarem baixos valores de resistividade elétrica, mostrando adequação para serem aplicados em células fotovoltaicas flexíveis.

Palavras-chave: AZO, PET, Magnetron sputtering, Caracterização, PMS.

ABSTRACT

Nowadays, as an alternative for ITO films, many research groups point out that Al-doped ZnO film (AZO) is a suitable substitute, considering that it is non-toxic and derived from low cost and easily available materials. In the present work, AZO thin films (about 200 nm) were deposited on polyethylene terephthalate (PET) substrate, at room temperature. For the plasma activation, a radiofrequency (RF) of 13.56 MHz and a middle frequency pulsed ac magnetron sputtering (PMS) of 15 kHz were used as the power source. Optical properties were analyzed by UV-Vis-NIR spectroscopy in a wavelength (190 to 2,500 nm). All films presented transmittance values higher than 80% at the visible region. Electrical resistivity was obtained by a four-point probe method. For AZO film produced by PMS, the resistivity was about 0.001 Ω .cm. Morphology of AZO thin films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), being analyzed the cracks and imperfections in some films. X-rays diffractometry (XRD), proved the crystallinity of the films, having preferred orientation in the plane (002) as the ZnO. X-rays-energy dispersive spectroscopy (EDS), to analyze the chemical composition of the films, besides the composition of the cracks in some films. No micro-cracks were observed in the thin films deposited by PMS, besides presenting low values of resistivity, showing to be a potential film used in confection in flexible photovoltaic cells.

Key-words: AZO, PET, Magnetron sputtering, PMS.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das características dos materiais poliméricos utilizados como substratos em células orgânicas flexíveis.....	11
Tabela 2: Propriedades de barreira dos filmes de acordo com sua composição.	11
Tabela 3: Parâmetros variados, nomenclatura das amostras, distância entre alvo e amostra, e fonte utilizada nas deposições.....	37
Tabela 4: Características estruturais obtidas por análise de DRX dos filmes de AZO sobre PET por RF e PMS em comparação com a distância do alvo: posição dos picos 002 (2θ), tamanhos dos cristalitos (D) extraído usando a equação de Scherer e tensão residual do filme ϵ	42
Tabela 5: Propriedades ópticas, espessura, resistência de folha e resistividade dos filmes de AZO/PET, obtidos por RF e PMS em relação da distância do alvo com a amostra.	44
Tabela 6: Imagens de MEV do filme fino de ZnO dopados com 2% at de Al em substratos de PET, analisando três pontos diferentes.	46
Tabela 7: Composição química determinada por EDS dos filmes finos de ZnO dopados com Al em substratos de PET.....	46
Tabela 8: Resultados das medidas de resistividade e espessura dos filmes depositados por PMS a distância de 4 cm do alvo, usando alvo de ZnO com 2 m% de Al_2O_3	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de comparação entre taxa de deposição, resistividade e temperatura do substrato em filmes depositados por RF e <i>magnetron sputtering</i> pulsado, para mesma potência.	13
Figura 2: a)- Representação da estrutura wurtzita do ZnO. b)- Níveis de impureza e dopante.	16
Figura 3: Composição relativa da produção nacional de polímeros termoplásticos, geração e variação relativa do índice de reciclagem dos polímeros pós-consumo encontrados no RSU Brasileiro em 2005.	18
Figura 4: Estrutura química do PET	19
Figura 5: Representação do processo físico de <i>sputtering</i>	20
Figura 6: Processo de <i>sputtering</i> utilizando DC.	21
Figura 7: Esquema do sistema de deposição por <i>magnetron sputtering</i> para formação de filme fino.	22
Figura 8: Ilustração do sinal gerado durante a deposição de <i>magnetron sputtering</i> utilizando fonte de RF.....	24
Figura 09: Comportamento dos pulsos elétricos na técnica de <i>magnetron sputtering</i> com fonte pulsada, com um e com dois <i>magnetrons</i>	25
Figura 10: Esquema de interações decorrentes da colisão do feixe de elétrons primários com a amostra.	29
Figura 11: Representação esquemática do método de quatro pontas.	32
Figura 12: Representação esquemática do reator empregado na deposição dos filmes. a) Visão externa da câmara (b) corte transversal da câmara com detalhamento dos componentes.	35
Figura 13: Sistema utilizado para deposição dos filmes.	36
Figura 14: Difratograma do bulk de ZnO e dos filmes de AZO depositado sobre PET em função da fonte de excitação e distância do alvo.	41
Figura 15: Transmitância e reflectância óptica do substrato de PET e dos conjuntos AZO/PET obtidos por RF e PMS.	43
Figura 16: Micrografias obtidas por MEV dos filmes de AZO/PET depositados por RF e PMS, com distância de 4 e 5 cm do alvo/amostra.	45
Figura 17: Amostras depositadas com 30 e 5 minutos e uma distância de 4 cm do alvo, para avaliar o envelhecimento e reprodutibilidade dos filmes feitos por PMS usando alvo de ZnO com at 2% de Al ₂ O ₃	47
Figura 18: Amostras depositadas com 30 e 5 minutos e uma distância de 4 cm do alvo, tendência do efeito de envelhecimento dos filmes feitos por PMS usando alvo de ZnO com at 2% de Al ₂ O ₃	49

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. ÓXIDO DE ZINCO.....	15
2.2. POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)	17
2.3. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	19
2.3.1 Processos Físicos de Sputtering.....	20
2.3.2 Magnetron Sputtering	21
2.3.3 Fonte de Radio-Frequência (RF) e Pulsada.....	22
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	27
3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	27
3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	28
3.3. PERFILOMETRIA	31
3.4. MÉTODO DE QUATRO PONTAS	31
4 EXPERIMENTAL	34
4.1. APARATO EXPERIMENTAL	34
4.2. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	36
4.3. PARÂMETROS DE SÍNTESE	36
4.4. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES.....	37
4.4.1. Espessura	37
4.4.2. Morfologia e Composição Química.....	37
4.4.3. Estrutura Cristalina	38
4.4.4 Propriedades Ópticas	38
4.4.5. Resistividade Elétrica	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1. ESTRUTURA CRISTALINA E TAMANHO DE CRISTALITOS.....	40

5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS E RESISTIVIDADE DOS FILMES AZO/PET	43
5.3. MORFOLOGIA DOS FILMES AZO/PET	45
5.4. EFEITO DO ENVELHECIMENTO	47
6 CONCLUSÕES	50
7 REFERÊNCIAS	52

1

INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia, o estudo do comportamento dos materiais em seu nível fundamental tem sido mais comum, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais. Os nanomateriais, incluindo os filmes finos, podem ser de diversos materiais, sendo divididos em três classes: metal, semi-metal e óxido; e diversos tipos de substratos podem ser empregados, tais como, vidro, silício e polímeros, de acordo com as características desejadas (CHAVES, 2014). Os filmes finos são materiais com espessura da ordem de um micrômetro (10^{-6} m). Os filmes finos vêm ganhando destaque em diversas aplicações tais como, proteção de superfícies, criação de dispositivos eletrocrômicos e optoeletrônicos, aumento da dureza na superfície de peças metálicas, produção de transistores e filmes ferromagnéticos (CHAVES, 2014; RIBEIRO, 2017; SCHILLER, Nicolas *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2011).

Dentre os diversos tipos de filmes finos, os filmes óxidos apresentam uma excelente combinação de transparência óptica e condutividade elétrica. Os filmes com estas características são chamados de TCO (do inglês, *transparent conducting oxides*). Para ser classificado como um TCO, o filme deve apresentar resistividade elétrica da ordem de 10^{-3} Ω .cm e transparência óptica acima de 80% na faixa visível do espectro eletromagnético (CARCIA *et al.*, 2003; ELLMER, Klaus, 2000). Os filmes finos de óxidos transparentes condutivos (TCO's) têm se destacado, devido as suas aplicações em células fotovoltaicas, *smart windows*, *displays*, barreira de gases, células solares orgânicas, entre outras (ALFONSO; OLAYA; CUBILLOS, 2012; FORTUNATO *et al.*, 2009; GHORANNEVIS *et al.*, 2016).

Dentre os materiais usados como TCO's, o óxido de índio dopado com estanho (ITO do inglês, *indium tin oxide*) é o material mais utilizado nos dias atuais na fabricação de painéis flexíveis e monitores de tela plana, por apresentar excelente condutividade elétrica e propriedades ópticas (KAO *et al.*, 2012; LEE, Chongmu *et al.*, 2008; LYUBCHYK *et al.*, 2016). Entretanto, o índio é um elemento escasso na natureza, o que aumenta seu valor de mercado, além de ser tóxico. Por isso, outros materiais têm sido estudados e aplicados, como o SnO₂ (dióxido de estanho) dopados com flúor (FTO, do inglês, *fluorine tin oxide*), In₂O₃ (trióxido de índio) dopado de zinco (IZO, do inglês, *indium zinc oxide*), óxido de zinco dopado com gálio (GZO, do inglês, *galium zinc oxide*). Porém, alguns destes ainda apresentam um custo elevado de produção ou não exibem propriedades equiparáveis ao ITO (BESLEAGA; ION; ANTOHE, 2014; ELLMER, K. *et al.*, 1994; G-BERASATEGUI *et al.*, 2015).

O filme ZnO (óxido de zinco) dopado com alumínio (Al), AZO, é um dos mais promissores TCO's para a substituição do ITO, devido sua alta transmitância óptica, resistividade relativamente baixa, não-toxicidade, baixo custo, abundância na natureza e boa estabilidade em plasmas contendo hidrogênio, quando comparado ao ITO e a filmes de FTO (SHEN *et al.*, 2010). O AZO apresenta um largo *band gap* (3,3 eV) e alto valor de energia de ligação (60 meV), viabilizando sua aplicação para dispositivos opto-eletrônicos (KIM *et al.*, 2008).

Hoje em dia, filmes TCO's depositados em substratos flexíveis têm atraído cada vez mais atenção, pois podem suprir às necessidades crescentes de dispositivos opto-eletrônicos modernos, devido a seus méritos, incluindo leveza, sofrer pouca ação de agentes externos (por exemplo atrito) e baixo volume. Devido a sua flexibilidade, e a possibilidade de produção de dispositivos dobráveis, o transporte destes materiais torna-se mais fácil (GIRTAN *et al.*, 2013; SHEN *et al.*, 2010). Dentre os substratos flexíveis, os polímeros são o principal material de escolha, pois permite compensações razoáveis em seu desempenho mecânico, óptico e químico (AMORIM, 2012). Na Tabela 1 são mostrados valores qualitativos para as propriedades de diversos polímeros: PET, polinaftalato de etileno (PEN), policarbonato (PC), poliarilamida (PAR), polietersulfona (PES) e poliimida (PI), que têm sido empregados como substratos para fabricação de células orgânicas flexíveis. Entre os polímeros, os poliésteres, como o politereftalato de etileno (PET) têm vantagens em termos de transparência, resistência mecânica, química, absorção de umidade e custo. Entretanto, sua temperatura de operação e rugosidade superficial não são tão vantajosas quando comparadas a outros polímeros (CHOI, Myeon-cheon; KIM; HA, 2008) como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação das características de diversos polímeros que têm sido empregados como substratos em células orgânicas flexíveis.

Propriedades	PET	PEN	PC	PAR	PES	PI
Transparência óptica	3	3	4	3	3	1
Temperatura de operação	2	3	2	4	3	4
Estabilidade dimensional	3	3	2	2	2	3
Rigidez superficial	1	1	3	3	3	3
Resistencia ao solvente	3	3	1	1	1	3
Absorção de umidade	3	3	2	2	1	1
Deformação	3	3	2	2	2	2

Fonte: Adaptado de CHOI; KIM; HA, 2008 Escala: 4: Excelente, 3:Bom, 2:Razoável, 1: Péssimo (KIM *et al.*, 2008).

Como visto na Tabela 1, cada polímero apresenta vantagens e desvantagens. Porém, certas propriedades podem ser melhoradas como, por exemplo, a rigidez superficial do PET, quando revestido por uma película ou filme fino, diminuindo sua elasticidade e aumentando a rigidez. Em particular, na confecção de células solares orgânicas flexíveis, alguns dos substratos mostrados na tabela 1 podem comprometer o funcionamento destes dispositivos, por conta da absorção de umidade. Porém, alguns filmes TCO podem diminuir a absorção da umidade, formando uma barreira protetiva contra a permeação de gás oxigênio e vapor d'água. As propriedades de barreira de alguns filmes de TCO's são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades, incluindo permeação de vapor d'água, de alguns filmes óxidos.

Propriedades (camadas de 300 nm de espessura):	ZTO	Al₂O₃	ZnO	SiO₂	TiO₂
Taxa de deposição (nm·m/min)	95	50	90	40	26
Fase estrutural	denso, amorfo	denso, amorfo	colunar, policristalino	denso, amorfo	colunar, policristalino
Índice de refração a 500 nm	1,95	1,65	1,93	1,48	2,4
Rugosidade superficial (nm)	0,9	0,9	5,3	1,5	1,7
Taxa de transmissão de vapor de água [(g/(m²dia))]	0,01	0,03	0,035	0,15	0,3

Fonte: (Adaptado de: SCHILLER *et al.*, 2012 (SCHILLER, Nicolas *et al.*, 2012))

A permeação de oxigênio e vapor d'água da atmosfera pelos substratos, geralmente diminui o tempo de vida útil dos dispositivos. Dessa forma, os filmes óxidos aumentam o tempo de vida útil, uma vez que dificultam a permeação de gases e vapores atmosféricos. Os filmes de óxidos transparentes também podem ser utilizados para aprimorar a adesão com o substrato (SUN *et al.*, 2010). Por outro lado, devido às limitações do polímero, como por exemplo degradação térmica, a deposição dos filmes óxidos precisa ser realizada em condições bem específicas, como por exemplo a baixas temperaturas (BANERJEE *et al.*, 2006).

Há diversas técnicas de deposições de filmes finos, podendo ser classificadas por um conjunto de técnicas físicas ou químicas, onde cada técnica leva em consideração o substrato a ser utilizado e sua aplicação tecnológica (CHAVES, 2014). Para deposição de filmes de óxidos metálicos, os processos mais utilizados são: evaporação por feixe de elétrons, *magnetron sputtering*, sol-gel, métodos físicos de deposição de vapor, deposição de vapor químico assistido a plasma, camada por camada e feixes de elétrons de alta energia. Todavia, uma das características da deposição por *magnetron sputtering* é permitir o processo a baixas temperaturas, inclusive a temperatura ambiente. Além disso, é uma técnica de fácil operação e oferece mínimos danos ao meio-ambiente (LIN, M. C. *et al.*, 2007).

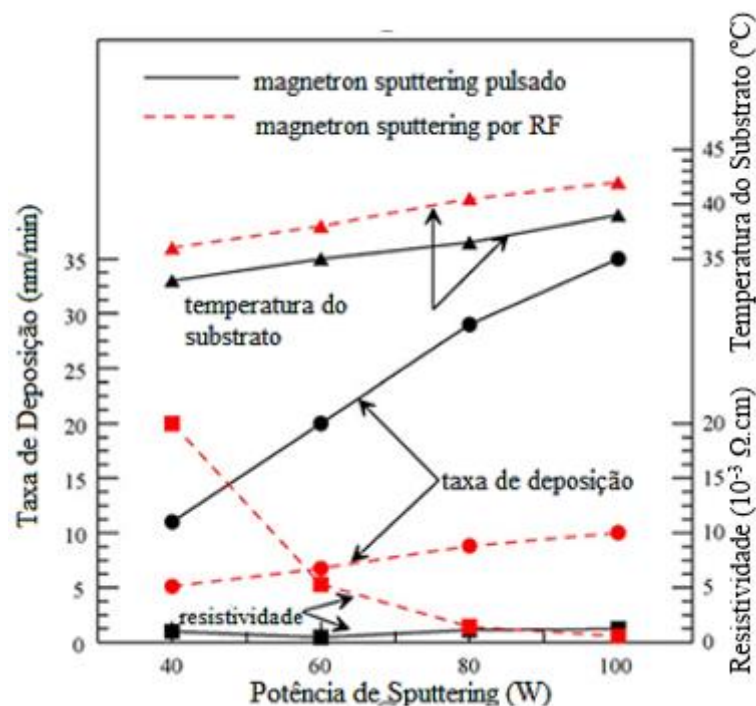
No entanto, as propriedades dos filmes produzidos pela técnica de *magnetron sputtering* dependem dos parâmetros de deposição: pressão total do sistema, potência de excitação do plasma, temperatura de deposição, distância entre o alvo e amostra, bem como da fonte de energia utilizada na geração do plasma (ARAKELOVA *et al.*, 2016; ELLMER, K. *et al.*, 1994; ELLMER, K.; WENDT, 1997; RAHMANE *et al.*, 2010; WANG; CHANG, 2016). Por exemplo, a distância entre alvo e a amostra pode influenciar na espessura e na uniformidade do filme, além do número de íons de alta energia que colidem com a superfície do filme/substrato (ARAKELOVA *et al.*, 2016). Outro fator importante é a fonte utilizada na geração do plasma. De acordo com Ellmer *et al.* (ELLMER, K.; WENDT, 1997), a energia de ionização nas deposições com fontes RF é mais alta do que em plasmas com fonte DC.

Para filmes de AZO sobre substratos poliméricos depositados por *magnetron sputtering*, as características da fonte e potência utilizada são críticas, uma vez que o impacto de íons de alta energia podem gerar defeitos na matriz polimérica. Como apontado no estudo de Akin *et al.* (AKIN *et al.*, 2015) é muito importante a otimização da potência utilizada na fonte, pois com a variação da potência pode-se aumentar ou diminuir a energia das partículas que deixam o alvo e colidem com o substrato. A potência utilizada durante a deposição pode também afetar a adesão dos filmes, devido à presença de tensões residuais, levando ao seu deslocamento.

Fortunato et al. (FORTUNATO; NUNES; MARQUES; COSTA; ÁGUAS; *et al.*, 2002) sintetizaram filmes de AZO/PET por RF *magnetron sputtering*, obtendo resistência elétrica de $3,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Contudo, tais filmes desenvolveram micro-trincas decorrente da tensão mecânica (em torno de 72MPa). Por sua vez, o surgimento das trincas aumentou a resistividade elétrica do filme. Assim, concluíram que filmes com alto teor de tensões residuais e defeitos estruturais não são ideias para a produção de dispositivos opto-eletrônicos flexíveis.

Uma maneira de minimizar a formação de tensões residuais e micro-trincas dos filmes é a substituição da fonte de RF por uma fonte de frequência pulsada, PMS. De acordo com o trabalho de Lin et al. (LIN, Y C; LI; YEN, 2007), foi empregada uma fonte pulsada e uma fonte RF na deposição por *magnetron sputtering* de filmes de ITO/PES. Em particular, na Figura 1 é apresentado um gráfico dos resultados dos filmes obtidos por fonte RF e PMS. Os valores em linha tracejada representam os resultados obtidos nos filmes utilizando RF. Já os valores representados com linhas contínuas são dos filmes obtidos por PMS. Pode-se verificar que os filmes de PMS apresentaram menor aquecimento do substrato, maior taxa de deposição e valores mais baixos de resistividade elétrica, principalmente potências abaixo de 70 W. Portanto, a deposição com fonte de PMS gerou menos tensões residuais no filme de ITO, além de permitir a formação de filmes com alta transparência e baixos valores de resistividade elétrica.

Figura 1: Gráfico de comparação entre taxa de deposição, resistividade e temperatura do substrato em filmes depositados por RF e *magnetron sputtering* pulsado, para mesma potência.



Fonte: Adaptado da referência (LIN, Y C; LI; YEN, 2007).

Diante do exposto, neste trabalho foram produzidos filmes finos de AZO (ZnO com 2w.t% de Al_2O_3) depositados pela técnica de *magnetron sputtering* com fonte de RF (13,56 MHz) e fonte pulsada (15 kHz), sobre substratos de PET. Adicionalmente, variou-se a distância do alvo com a amostra. Foi analisado o efeito desses parâmetros nas propriedades morfológica, estrutural e composicional, bem como na formação de imperfeições e defeitos superficiais. A espessura, propriedades óticas e elétricas foram caracterizadas, averiguando-se as características dos filmes como TCO e que tenham simultaneamente uma boa aderência com o PET. Por fim, as propriedades elétricas dos filmes foram analisadas em função do tempo de envelhecimento em exposição ao ar ambiente.

2

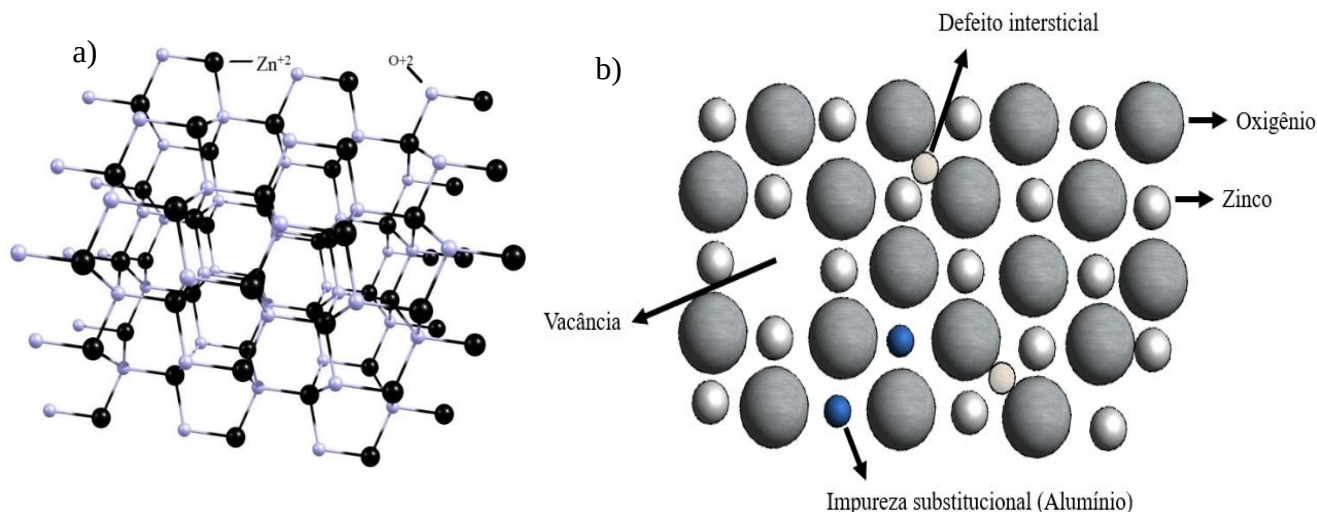
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor que possui *band gap* largo ($\sim 3,3$ eV a temperatura ambiente), além de várias propriedades favoráveis para confecção de dispositivos opto-eletrônicos (DAVE *et al.*, 2016). O ZnO tem potencial em diversas aplicações industriais, se destacando na confecção de células solares do tipo CIGS, onde filmes finos de ZnO são utilizados como eletrodo de contato elétrico (CHANG *et al.*, 2013; LEE, Dong Won *et al.*, 2012). Por outro lado, o ZnO apresenta as vantagens de ter baixo custo de produção, ser abundante na natureza e não tóxico (FREY; KHAN, 2015).

O ZnO tem uma estrutura cristalina hexagonal, tipicamente podendo ser encontrado em três formas *rocksalt*, *zinc blend* e wurtzita, sendo esta última a mais comum (DAVE *et al.*, 2016). A wurtzita é representada na Figura 2(a), e seus parâmetros de rede são $a = 0,325$ nm, e, $c = 0,521$ nm, tendo uma razão $c/a = 1,633$, sendo este valor próximo ao de uma célula hexagonal, que tem o valor teórico de 1,60.

Figura 2: (a) Representação da estrutura cristalina wurtzita do ZnO. (b) Representação de alguns tipos de impureza e defeitos na rede cristalina do ZnO.



Fonte: O autor.

Em consequência de sua estrutura aberta, o ZnO apresenta facilidade em adsorver impurezas e elementos dopantes, levando à formação de defeitos em seu retículo cristalino. Estes defeitos podem ocorrer por meio do deslocamento de átomos do próprio material para os interstícios da estrutura cristalina (impureza intersticial) ou por meio da substituição do próprio átomo hospedeiro (impureza substitucional) (CALLISTER, 2008). Por conta desta característica, o ZnO pode atuar como um semicondutor do tipo-*n*, uma vez que o oxigênio (O) pode ser facilmente substituído sem distorções em sua rede cristalina (FORTUNATO *et al.*, 2009). Defeitos intrínsecos presentes na rede cristalina podem causar a formação de ZnO não-estequiométrico, resultante da perda de oxigênio acarretando em uma vacância de oxigênio (V_O) ou por meio do movimento de átomos de zinco para interstícios do retículo cristalino (Zn_i). Estes defeitos intrínsecos caracterizam o ZnO como semicondutor do tipo-*n* (DIAS, 2014). Os defeitos de vacância e interstícios decorrentes na estrutura do ZnO é esquematizada na figura 2 b).

Para a dopagem intersticial do ZnO, o Zn pode ser substituído por Al (Alumínio), Ga (Gálio) e In (Índio), os quais são considerados como dopantes do tipo-*n*. (DIAS, 2014). Em particular, a dopagem de ZnO com Al se dá pela substituição de um íon de Zn^{2+} por um íon de alumínio Al^{3+} em sua rede hexagonal. Portanto a maioria das espécies de Al^{3+} pode substituir o Zn^{2+} , gerando um elétron livre na banda de condução para cada íon de Al^{3+} devido à compensação de carga. Através dessa dopagem é possível obter o óxido de zinco dopado com

alumínio (AZO), sendo este um material muito utilizado como TCO, em células solares do tipo CIGS, como eletrodo de contato entre o substrato e as demais camadas da célula (G-BERASATEGUI *et al.*, 2015; LEE, Dong Won *et al.*, 2012).

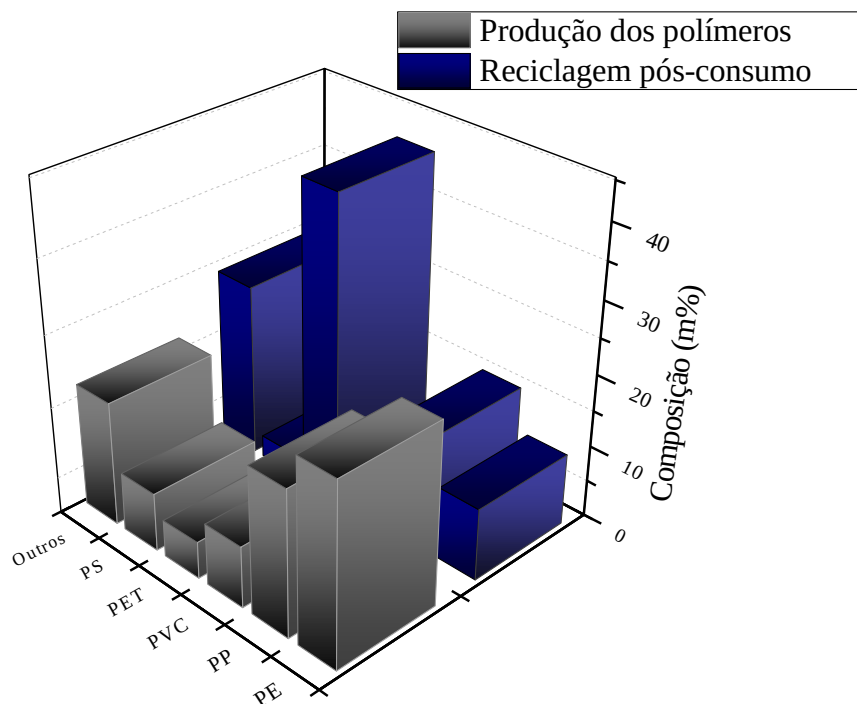
2.2. POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

Em 1930, o primeiro poliéster linear foi sintetizado por Wallace H. Carothers, proveniente de monômeros à base de trimetileno glicol e ácido dicarboxílico hexadecametileno (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Entretanto, o material apresentava baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica, comprometendo sua qualidade. No ano de 1946, Whinfield e Dickson descobriram o politereftalato de etileno, (PET), que apresenta alto ponto de fusão (~265°C) e estabilidade hidrolítica como consequência da presença de anéis aromáticos em sua cadeia principal (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

O PET é um polímero amplamente utilizado pela indústria. No Brasil, o PET também é bastante utilizado na indústria de embalagens (cerca de 71% da produção), onde 32% desta produção envolve diretamente o PET para embalagens alimentícias, sendo de alta valia para a economia do mercado nacional (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Porém, como muitos outros polímeros, o PET demanda um longo tempo para sofrer degradação na natureza, contabilizando como grande contribuição na produção de resíduos sólidos urbanos (RSU). No Brasil outros polímeros também são produzidos como: o polietileno (PE), o polietileno de alta densidade (PEAD), baixa densidade (PEBD), e baixa densidade linear (PELBD), o polipropileno (PP), o policloreto de vinila (PVC) e o poliestireno (PS). O poliéster é um termoplástico empregado, geralmente, na forma de fibras, películas e como material de moldagem (RAVINDRANATH; MASHELKAR, 1986; SULYMAN; HAPONIUK; FORMELA, 2015).

Com a produção dos polímeros são gerados resíduos e com o intuito de minimizar o impacto ambiental causado, alguns polímeros têm sido reciclados e utilizados em outras áreas de consumo. A principal reciclagem utilizada no Brasil é a reciclagem mecânica, e o índice de produção e reciclagem de polímeros no país é apontando na figura 3.

Figura 3: Composição relativa da produção nacional de polímeros termoplásticos e variação relativa do índice de reciclagem dos polímeros pós-consumo no ano de 2016.

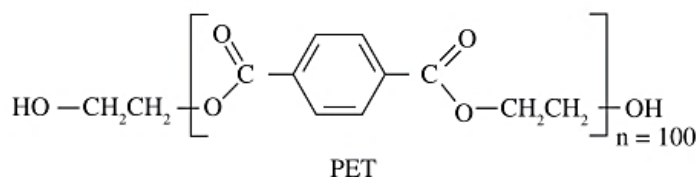


Fonte: Adaptado das referências (ABIPET, 2016; ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

Como pode ser observado na figura 4, entre os polímeros termoplásticos produzidos no Brasil, o PET é o que apresenta maior índice de reciclagem, sendo utilizado como insumo para produção de mais PET ou para outras aplicações que não sejam alimentícias. Outras aplicações do PET reciclado incluem produtos têxteis, cordas, escovas e vassouras, resinas alquídicas, laminados, fitas de arquear e dispositivos eletrônicos orgânicos (CHOI, Myeon-cheon; KIM; HA, 2008; ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

A produção do PET comercial pode ser realizada em dois ou três processos, dependendo de sua aplicação. Esses processos de produção são pré-polimerização, policondensação e polimerização de estado sólido. O PET produzido por pré-polimerização é utilizado em indústria têxtil, embalagens e revestimentos (como folhas, películas e lâminas) e é o mais utilizado pelas indústrias brasileiras. Este processo consiste na fabricação do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET. Posteriormente, esse composto sofre reação com ácido tereftálico (TPA) e com etilenoglicol (EG) (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Na figura 4 é mostrada a estrutura química do PET.

Figura 4: Estrutura química da cadeia polimérica do PET.



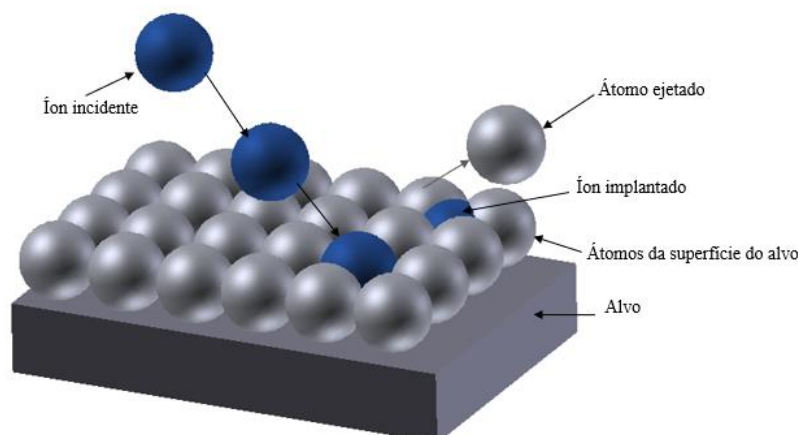
Fonte: Imagem retirada da referência (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

O PET apresenta boas propriedades mecânicas, estabilidade dimensional sobre cargas variáveis, resistência química e excelente propriedades físicas (CHOI, Myeon Cheon; KIM; HA, 2008; GESCHKE, 2011; ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009; SULYMAN; HAPONIUK; FORMELA, 2015). Além destas vantagens, o PET apresenta baixo custo de produção e pode ser transparente quando em estado amorfo, contribuindo para sua aplicação em diversas áreas da engenharia, como na confecção de células orgânicas flexíveis de baixo custo. Entretanto, para a utilização do PET como substrato para fabricação de dispositivos flexíveis são necessárias técnicas de produção que utilizem baixa temperatura de trabalho ou deposição de filmes finos, uma vez que o PET possui temperatura de transição vítrea em torno de 78°C (CHOI, Myeon Cheon; KIM; HA, 2008; MACDONALD, 2004).

2.3. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

A deposição de filmes finos por pulverização catódica, também conhecida como *sputtering*, teve sua primeira aplicação em 1877, sendo uma técnica bastante compreendida e utilizada nos dias de hoje (CHAVES, 2018; FREY; KHAN, 2015; WITTMAACK; BEHRISCH, 1991). *Sputtering* é a remoção de material da superfície de um sólido através do impacto de partículas energéticas. O material ejetado da superfície bombardeada consiste, predominantemente, de átomos simples e uma fração de aglomerados homo ou heteronucleares (WITTMAACK; BEHRISCH, 1991). O mecanismo de deposição por *sputtering* é demonstrado na figura 5, onde está representado a colisão de um íon e a ejeção de um átomo.

Figura 5: Representação do processo físico de *sputtering*.



Fonte: O autor.

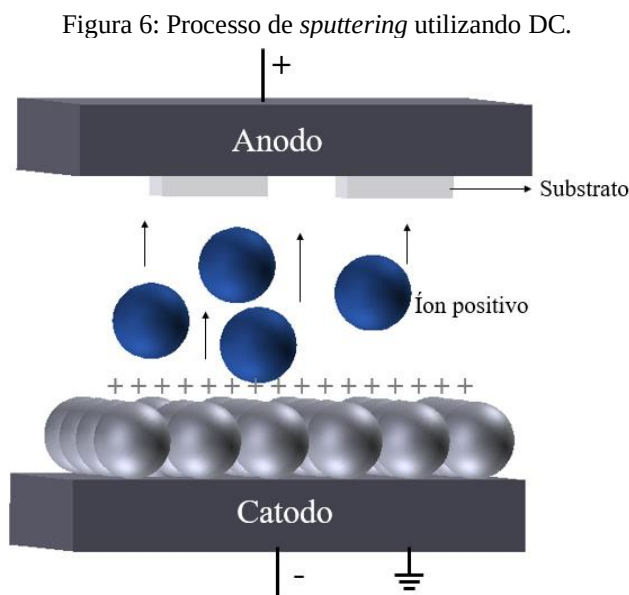
2.3.1 Processos Físicos de Sputtering

No processo de deposição são utilizados gases inertes como o argônio (Ar), que apresenta alto peso atômico de forma a favorecer o do processo de *sputtering*. O gás é inserido em uma câmara à vácuo. Uma diferença de potencial (ddp) é aplicada entre os eletrodos com o intuito de acelerar os elétrons livres que então, colidem com o alvo. Este efeito leva à ionização e, portanto, à formação de descarga luminescente (FILHO, 1991). Os íons presentes no plasma são acelerados pelo campo elétrico em direção ao eletrodo que possui polarização oposta, gerando assim uma corrente elétrica no sistema. Os íons acelerados tendem a colidir fisicamente com o alvo sólido, e devido a transferência de momento linear, os átomos são arrancados da superfície do alvo. Os átomos ejetados espalham-se pela câmara, inclusive sobre o substrato, produzindo eventualmente um filme fino dos mesmos átomos do material utilizado como alvo (CHAVES, 2018; FILHO, 1991).

Ao longo dos anos, esta técnica recebeu diversas modificações e aprimoramentos, com o intuito de aumentar sua eficiência. Dentre essas modificações a que se destaca é a utilização de campos magnéticos e a utilização de fontes de radiofrequência.

O sistema de deposição por *sputtering* utilizando RF é similar ao convencional, porém o catodo é conectado à uma fonte de corrente alternada de alta frequência, geralmente 13,56 MHz, alternando assim a polarização do alvo. Quando ocorre a polarização negativa do catodo, este atrai cátions, carregando positivamente o alvo, no meio-ciclo seguinte, ocorre a polarização

catódica, atraindo elétrons e promovendo o equilíbrio de cargas na região (BRÄUER, 2014; FILHO, 1991). Este fenômeno pode ser observado na figura 6, que representa esquematicamente o funcionamento do *sputtering* com fonte de DC.



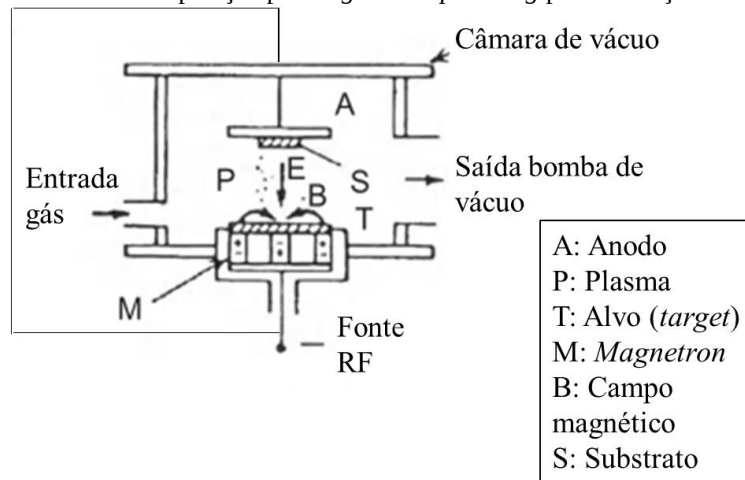
Fonte: O autor.

2.3.2 Magnetron Sputtering

A invenção da técnica de *magnetron sputtering* se deu em 1974, por Chapin, marcando uma nova era para a tecnologia de deposição de filmes finos. Atualmente é um dos principais processos de deposição de filmes finos utilizados em tecnologias inovadoras, como janelas inteligentes, dispositivos de tela plana, sensores de gás e células solares (BRÄUER, 2014). O *magnetron* combina as vantagens de ser uma deposição econômica, fácil operação e a possibilidade de deposição de filmes em substratos plásticos sensíveis à temperatura.

Nessa técnica, ímãs são acoplados no catodo, promovendo a formação de um campo eletromagnético, próximo à região onde é formado o plasma. Neste campo os elétrons são confinados pela Força de Lorenz, que maximizando a taxa a área de *sputtering* na superfície do alvo (BRÄUER, 2014). Na figura 7 é mostrado o esquema de funcionamento do sistema de deposição pela técnica de *Magnetron sputtering*.

Figura 7: Esquema do sistema de deposição por *magnetron sputtering* para formação de filme fino.



Fonte: O autor.

No campo magnético do magnetron os elétrons formam uma corrente em forma de espiral na superfície do alvo, chamada de "pista de corrida" (do inglês, *race track*). Devido ao aprisionamento dos elétrons nesta área, a formação de íons aumenta, resultando na queda de tensão no alvo (menor impedância de plasma) e no aumento da taxa de deposição dos átomos do alvo na superfície do substrato. Quando ocorrem estas colisões os elétrons perdem velocidade, porém a força do campo elétrico os acelera novamente antes de atingirem o alvo, desta forma, o elétron retorna para seu percurso em espiral.

A deposição por *magnetron sputtering* apresenta diversas vantagens, entre elas estão: deposição em praticamente qualquer substrato, filmes com a mesma densidade do alvo utilizado na deposição, boa aderência e baixas temperaturas de deposição (i.e temperatura ambiente). No *sputtering* convencional ocorrem algumas perdas de ionização por conta de eventos como: espalhamento dos elétrons, recombinações químicas, colisões com o substratos, entre outras (FILHO, 1991). O aprimoramento da técnica de deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* permite a utilização de diversos tipos de fonte de excitação do plasma, como por exemplo: RF, corrente contínua (DC), corrente contínua pulsada, radiofrequência pulsada, e a recentemente estudada, por impulso de alta potência (HIPIMS)(MARTIN, 2010).

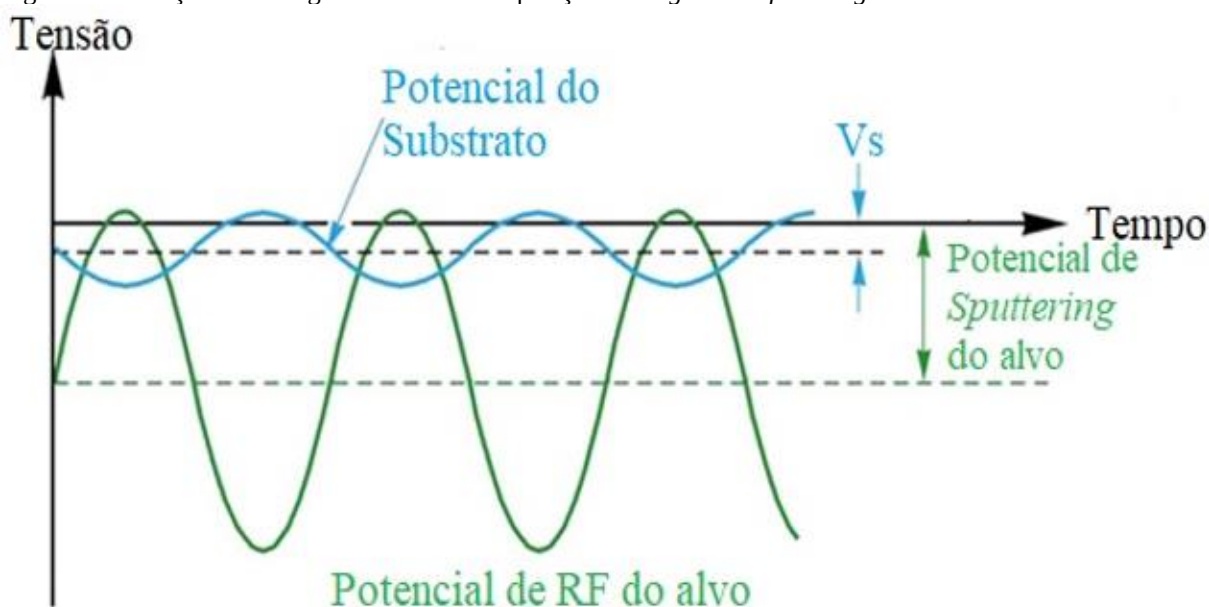
2.3.3 Fonte de Radio-Frequência (RF) e Pulsada

A técnica de deposição por *magnetron sputtering* utilizando radiofrequência para excitação do plasma é proveniente da combinação da técnica de *magnetron sputtering* e

sputtering com radiofrequência, unindo a eficiência da ionização e altas taxa de deposição do *sputtering*, com a fonte de corrente alternada, melhorando a eficiência da deposição com o aumento da energia fornecida pela fonte de radiofrequência. Para alvos não-condutores, esta técnica seria a única opção de deposição de filmes finos (MARTIN, 2010). Considerando as rápidas oscilações do campo elétrico, a distribuição dos elétrons no sistema é modificada, onde os elétrons são acelerados e sofrem colisão antes da mudança da direção do campo elétrico, o que leva ao aumento da energia de ionização, sob pressão constante. Através deste mecanismo, a distribuição global de elétrons aumenta em energia e, portanto, a concentração de elétrons que têm energias acima do potencial de ionização do gás aumenta, diminuindo assim a impedância de descarga total (MARTIN, 2010).

Quando uma fonte de alta frequência (tipicamente de 13,56 MHz) é utilizada na geração da diferencial de potencial entre os dois eletrodos, os elétrons de baixa energia respondem rapidamente à variação do campo elétrico, enquanto que os íons são confinados inercialmente. Neste contexto, o tempo de transição iônica entre os eletrodos é menor do que o período de RF, carregando negativamente os eletrodos. Para que as cargas sejam neutralizadas durante o ciclo, a polarização da RF se altera com o intuito de que cada eletrodo seja positivo de maneira a atrair os elétrons e ânions. Geralmente as cargas respondem a uma média de tensão que equivalem a metade do potencial de pico a pico de RF aproximadamente (MARTIN, 2010). Para sistemas alimentados por fonte de RF, geralmente o eletrodo (porta-amostra) é maior que o outro alvo, e o eletrodo porta-amostra conectado eletricamente a todo o sistema. Na figura 8 é mostrada a representação esquemática do sinal gerado utilizando fonte de RF.

Figura 8: Ilustração do sinal gerado durante a deposição de *magnetron sputtering* utilizando fonte de RF.



Fonte: Imagem adaptada da referência (WASA *et al.*, 2012).

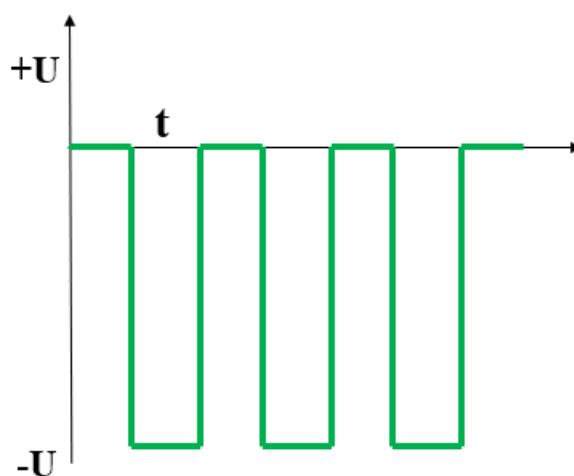
Entretanto esta técnica apresenta algumas desvantagens, tais como: custo elevado e baixa taxa de deposição; consequências do confinamento dos elétrons em uma armadilha eletromagnética (MARTIN, 2010). Devido a alternância de polarização das fontes de RF, o confinamento dos elétrons intercala entre aberto e fechado, possibilitando que alguns elétrons escapem. Dessa forma, os elétrons são forçados a cruzarem as linhas do campo magnético, perdendo energia antes da colisão com o alvo, limitando a taxa de deposição dos filmes (MARTIN, 2010). Portanto, mesmo esta técnica tendo diversas aplicações, existem certas restrições e aprimoramentos que devem ser feitos para aumentar a taxa de deposição e melhorar a confiabilidade do processo.

Uma das necessidades da utilização de fonte pulsada para o *magnetron sputtering* é que as fontes de RF tem um alto valor agregado (BRÄUER *et al.*, 2010). A técnica de deposição utilizando fonte pulsada evita a formação de arcos durante a deposição e a frequência utilizada neste tipo de deposição é bem menor quando comparado à RF, geralmente na faixa de 10 a 100 kHz, dependendo da sua aplicação (BRÄUER, 2014).

Para o *sputtering* pulsado, PMS, a tensão de descarga no plasma oscila entre uma tensão negativa alta e uma tensão positiva baixa. O meio-ciclo de tensão negativo é utilizado para realizar o *sputtering*, visto que os íons bombardeiam o cátodo. A tensão positiva baixa do meio-período é empregada na atração de elétrons, evitando o acúmulo de carga. Devido a maior mobilidade dos elétrons, o meio-ciclo positivo pode ser parcialmente curto se comparado com o tempo do ciclo total. Como pode ser observado na Figura 9, a aplicação de um pulso

retangular, sendo o arco notavelmente reduzido no pulso negativo, uma vez que muitos arcos são extintos durante o tempo de desligamento do pulso. Existem outros modos de aprimoramento da técnica de deposição pulsada, como a utilização de dois *magnetrons*, sendo muito utilizado para aplicação em ligas. A composição do filme pode ser praticamente controlada simplesmente através da seleção do fator de pulso (MARTIN, 2010; SCHILLER, S. *et al.*, 1993).

Figura 9: Comportamento dos pulsos elétricos na técnica de *magnetron sputtering* com fonte pulsada, com um e com dois *magnetrons*.



Fonte: O autor

Através deste processo é possível obter uma estabilidade do plasma por um tempo maior se comparado com deposições utilizando fontes DC e RF. A forma do pulso é um parâmetro importante para a descarga no *magnetron*. Geralmente as formas de tensão mais comuns na prática são senoidais ou retangulares, sendo que para altas frequências as ondas senoidais são mais vantajosas, pois apresentam relação com o casador de impedância e eficiência do gerador utilizado. Entretanto, a utilização do pulso quadrado permite o controle do fator de serviço do pulso (em inglês, *pulse duty factor*) e tempo de atraso. Este tipo de pulso é mais utilizado em aplicações a baixas frequências (10 a 100 kHz) (SCHILLER, S. *et al.*, 1993). A tensão de polarização pulsada tem alcançado sucesso em revestimentos sensíveis à temperatura, como por exemplo, os substratos poliméricos, estes avanços são vistos na literatura (KOHOUT *et al.*, 2016; KOIDIS *et al.*, 2010; OLBRICH *et al.*, 1991; PEI *et al.*, 2006).

No PMS a estabilidade do processo é substancialmente melhor para deposição de materiais que utilizam *sputtering* reativo, como o SiO_2 , Si_3N_4 ou TiO_2 , até em áreas maiores e com densidades de potência mais altas. Comparado com a técnica de pulverização catódica

reativa, a deposição por *magnetron* com fonte pulsada tem a taxa de deposição de 2-5 vezes maior (BRÄUER, 2014).

3

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda curto (entre 0,01 a 10 nm). Como qualquer outro tipo de radiação, os raios-X podem ser polarizados, difratados e sofrerem interferência (GONÇALVES, 2012; LIMA, 2006). Este tipo de onda é gerado quando um feixe de elétrons de alta energia é acelerado por uma diferença de potencial de milhares de volts (LIMA, 2006), e então, colide com um anteparo metálico (anodo) (BLEICHER; SASAKI, 2000; GONÇALVES, 2012). Assim como diversos tipos de ondas eletromagnéticas, os raios-X também podem ser empregados na caracterização e estudo de materiais, sendo a difratometria de Raios-X (DRX) um exemplo. Tal técnica é capaz de fornecer dados sobre a estrutura cristalina, composição química e fases presentes em um determinado material. O método de DRX é um dos mais utilizados no estudo da estrutura e composição de materiais. Quando incidido sobre uma amostra, os raios-X podem ser elasticamente espalhados, ou seja, sem perda de energia dos elétrons de um átomo, mas com mudança de trajetória do fóton de raios-X com mesma energia e fase (GONÇALVES, 2012; KAHN, [s. d.]).

Quando dois feixes incidem sobre a amostra, eles podem produzir interferências construtivas ou destrutivas. Assim, uma interferência construtiva é proveniente de dois feixes com o mesmo comprimento de onda que permanecem em fase após a colisão, ocorrendo uma somatória de amplitude, ou seja, um aumento no sinal gerado. Em contrapartida, a interferência é destrutiva quando dois feixes de mesmo comprimento de onda ficam fora de fase após a

colisão com a amostra, as amplitudes se aniquilam e o sinal é eliminado (CALLISTER, 2008; GONÇALVES, 2012).

Uma estrutura cristalina apresenta grupos de átomos dispostos em padrões perfeitos na forma de unidades que se repetem por todo seu volume (CALLISTER, 2008; GONÇALVES, 2012). Quando um feixe de raios-X incide sobre uma estrutura cristalina, o espalhamento observado é periódico, permitindo que os efeitos da difração sejam vistos de ângulos distintos (KAHN, [s. d.]). De acordo com Lei de Bragg, para que raios refletidos de dois planos cristalinos apresentem interferência construtiva, a diferença entre os dois feixes eletromagnéticos deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda (LIMA, 2006),

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

onde, λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é o espaçamento interplanar, θ , é o ângulo de incidência do feixe e, n , é um número inteiro (CALLISTER, 2008). Desta forma, é possível compreender que para que a difração seja possível, $\lambda \leq 2d$ (LIMA, 2006).

A distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos é uma grandeza em função dos índices de Miller (h,k,l) e dos parâmetros de rede, a , (comprimento da aresta da célula unitária), dada por (CALLISTER, 2008),

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2)$$

Alguns estudos utilizando DRX visam a determinação de características de um material, tais como: (i) indexação das fases presentes, (ii) refinamento de células unitárias, (iii) obtenção do tamanho dos cristais, (iv) quantificação de fases, (v) conhecimento das fases do material, (vi) o refinamento de tais fases, e (vii) a determinação da orientação preferencial (GONÇALVES, 2012; SANTOS, 2009).

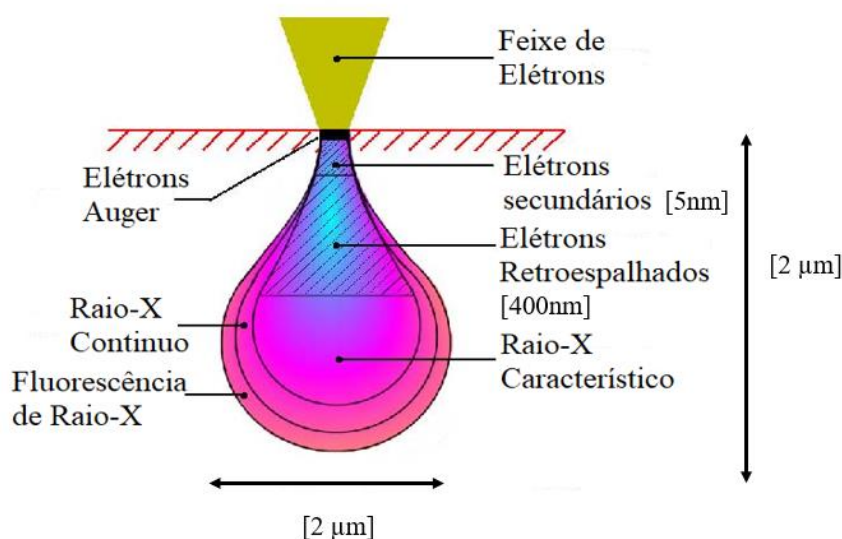
3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

O microscópio eletrônico de varredura, MEV, utiliza um feixe de elétrons para irradiar a amostra, aumentando, assim, a resolução das imagens obtidas em até 300.000 vezes. O MEV é um equipamento comumente utilizado na análise morfológica de materiais, potencial eletrostático, campo magnético local entre outras propriedades. E estendendo suas funções através da espectroscopia de energia dispersiva, EDS, (do inglês, *Energy-Dispersive Spectroscopy*) é possível identificar e quantificar a composição elemental do material [53,54].

Uma análise por MEV consiste na varredura da amostra, que é realizada por um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, ponto a ponto, cujo sinal de interação é transmitido a um detector, permitindo a formação da imagem na tela do computador (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; GONÇALVES, 2012).

Os elétrons e as radiações eletromagnéticas produzidas pela interação entre o feixe de elétrons e os átomos da amostra, são responsáveis pela formação da imagem e pela identificação atômica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). A Figura 10 representa os diversos sinais vindos da colisão do feixe de elétrons primários com a amostra.

Figura 10: Esquema de interações decorrentes da colisão do feixe de elétrons primários com a amostra.



Fonte: O Autor.

É possível identificar que, dependendo da profundidade em que o feixe de elétrons atinge o material, diferentes tipos de sinais são produzidos, tais como, elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, elétrons Auger e raios-X característicos. Dentre os possíveis sinais emitidos, os elétrons secundários e os retro-espalhados são os mais utilizados na análise morfológica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; GONÇALVES, 2012; MALISCA, 2006).

Os elétrons secundários (ES) são ejetados dos átomos da amostra devido às interações inelásticas dos elétrons primários com os elétrons de menor energia da banda de condução dos metais ou das camadas de valência para materiais isolantes ou semicondutores (GONÇALVES, 2012; MALISCA, 2006). Os ES além de serem gerados a partir da interação feixe de elétrons-amostra também podem surgir quando os elétrons retro-espalhados (ERE) deixam o substrato (GONÇALVES, 2012; MALISCA, 2006).

Os sinais de ERE são provenientes de colisões elásticas e inelásticas, e sua energia pode variar de 50 eV até valores próximos à energia dos elétrons primários. Os sinais de ERE de baixa energia são formados no interior da amostra, e são provenientes da região de interação cujo diâmetro é superior ao diâmetro do feixe de elétrons. Devido a este fator, a resolução da imagem produzida por este sinal, é inferior à resolução de imagens formadas por ES. Para o ERE, o número atômico dos elementos constituintes da amostra é um fator bastante impactante, portanto, quanto maior o número atômico do componente, menor será o volume de interação, o que resulta em uma imagem de alta resolução (GONÇALVES, 2012; MALISCA, 2006).

Os raios-X emitidos durante a interação dos elétrons primários com a amostra permitem a identificação dos elementos químicos presentes no material. Considerando que os níveis de energia de um átomo são fixos e, as transições eletrônicas permitidas são determinadas de acordo com as leis da mecânica quântica, a energia dos raios-X pode ser considerada como uma “impressão digital” de cada elemento (GONÇALVES, 2012; MALISCA, 2006). Os raios-X podem ser produzidos em qualquer região do substrato e, estes têm energia o suficiente para remover elétron de uma camada interna de outro átomo com quem haja interação. Em seu trajeto, do ponto de origem à superfície, sendo absorvido por outro átomo. Através das interações inelásticas dos elétrons primários com a amostra, os raios-X podem ser produzidos de duas formas: excitação de raios-X Bremsstrahlung e ionização de camadas internas, sendo este último, o responsável pela identificação dos componentes químicos da amostra.

Quando um átomo recebe energia através da colisão com os elétrons primários, um elétron de uma camada interna pode ser ejetado da estrutura atômica, e o átomo passa a um modo transitório de excitação. Como tendência natural, o átomo tende a retornar ao seu estado fundamental, de menor energia. Desta forma, um elétron da camada de valência externa pode saltar para a vacância deixada pelo elétron ejetado. Assim, a energia excedente, correspondente à colisão inelástica é eliminada para fora do átomo. Desta maneira, como a energia dos elétrons de cada camada de valência, a diferença de energia na transição entre camadas, são altamente definidas e características de cada átomo (GONÇALVES, 2012; MALISCA, 2006).

Como o espectro total de raios-X coletado é formado pela radiação característica e de Bremsstrahlung, a separação da radiação contínua é fundamental para a quantificação dos átomos da amostra (MALISCA, 2006).

3.3. PERFILOMETRIA

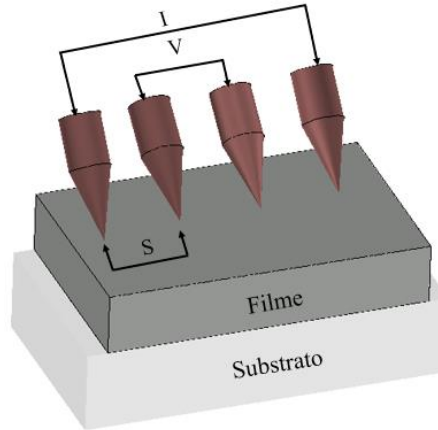
A técnica de perfilometria é geralmente utilizada na determinação da espessura e rugosidade superficial de filmes finos. O equipamento utilizado é o perfilômetro, que basicamente é formado por uma ponteira de diamante (com raio em torno de $10\mu\text{m}$) conectado a um Transformador Diferencial Variável Linear (LVDT). O equipamento contém partes móveis que movimenta o dispositivo horizontalmente sobre a superfície analisada. Durante as medições, a ponteira desliza sobre a amostra, gerando um deslocamento vertical da ponteira em resposta aos desníveis da superfície. Os deslocamentos são monitorados pelo LVDT; o sinal elétrico de saída é amplificado e digitalizado, sendo fornecido na forma de um perfil para o computador ligado junto ao equipamento ^[69].

Para a determinação da espessura, os filmes são depositados em substratos parcialmente revestidos com máscaras. Assim, após a deposição, retira-se a máscara e tem-se uma parte do substrato sem o filme; criando-se um degrau bem definido entre o substrato e o filme. Durante a análise a ponteira do perfilômetro se desloca horizontalmente pelo filme, quando atinge o degrau entre as regiões com e sem o filme, o deslocamento vertical gera o sinal elétrico. Selecionando determinadas áreas, obtém-se a espessura do filme depositado (GONÇALVES, 2012; RANGEL, 1999).

3.4. MÉTODO DE QUATRO PONTAS

Nesta técnica quatro pontas são distribuídas igualmente, de forma linear sobre a amostra, com o intuito de determinar a resistividade elétrica do material. Geralmente, é utilizada uma fonte de tensão contínua (dc), onde as pontas externas são conectadas. Ao aplicar a tensão, uma corrente elétrica (i) circula entre as pontas, a qual é medida através de um amperímetro em série com a fonte de tensão. Simultaneamente, as pontas internas são conectadas a um voltímetro que mede a tensão (V) gerada entre as pontas. Este é um método muito utilizado, pois apresenta facilidade na medição, rapidez, precisão e não é destrutivo. Ele permite analisar amostras de materiais metálicos, semicondutores e filmes finos depositados sobre substratos isolantes (CHAVES, 2018). Na figura 11 é representado esquematicamente como são as interações das pontas e distâncias, quando realizada a caracterização de um filme fino.

Figura 11: Representação esquemática do método de quatro pontas.



Fonte: O autor.

Entretanto, para análises em superfícies semi-infinitas, onde as pontas de prova tem variação de espaço entre elas, a resistividade pode ser calculada conforme a equação 3 (CHAVES, 2018).

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_2+s_3}} \quad (3)$$

As pontas de prova são distribuídas de forma iguais, a equação de resistividade é representada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (4)$$

Em casos de amostras que apresentem dimensões que não são semi- infinitas um fator de correção deve ser aplicado na equação 5 (CHAVES, 2018). Este fator, F, serve para a correção do efeito de ponta da amostra, dando origem a uma nova equação dada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad (5)$$

No entanto como os filmes de AZO são depositados sobre substratos isolantes (polímeros) com dimensões retangulares foi necessário a aplicação de outro fator de correção utilizando a seguinte equação 6(CHAVES, 2018).

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

onde, w, representa a largura e, L, é o comprimento do substrato. Sendo assim, os valores de resistência superficial dos filmes também podem ser calculados por meio da seguinte equação 7 (CHAVES, 2018):

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (7)$$

sendo, R_s , o valor de resistência elétrica da superfície e, t, é a medida de espessura do filme.

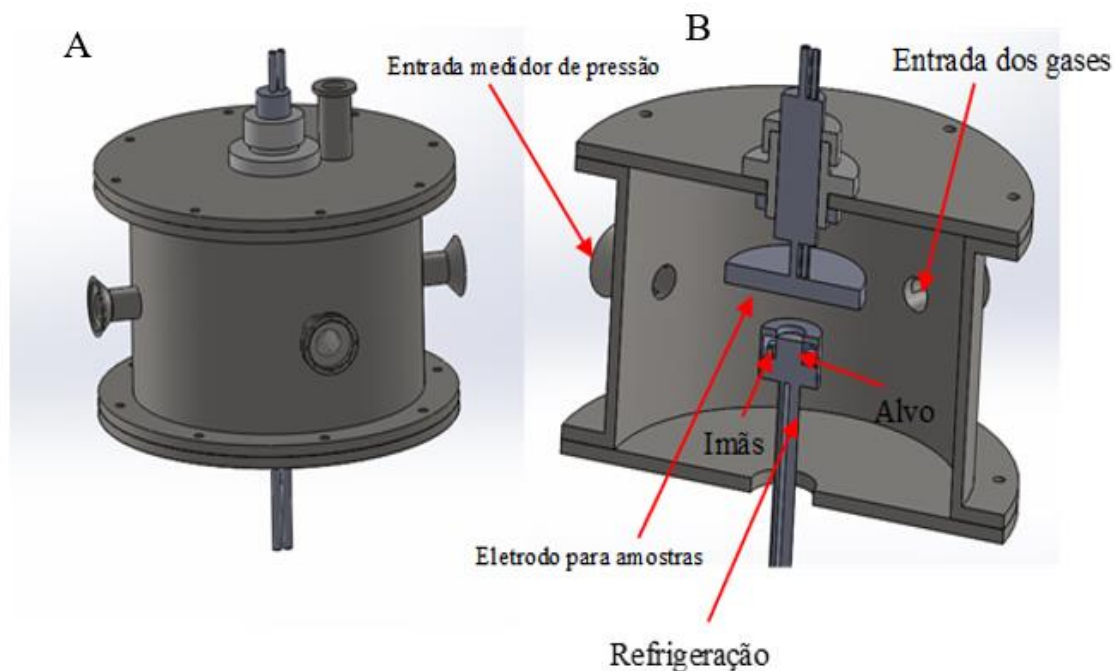
4

EXPERIMENTAL

4.1. APARATO EXPERIMENTAL

A deposição dos filmes foi realizada um reator cilíndrico, de aço inoxidável AISI 304, com 200 mm de diâmetro por 200 mm de altura, similar ao apresentado na figura 12 a). Internamente, o reator é constituído de dois eletrodos paralelos, sendo o eletrodo superior o porta-amostra (de 75 mm de diâmetro) e o eletrodo inferior o porta-alvo (100 mm de diâmetro). Os eletrodos são separados por uma distância ajustável, variando de 40 e 50 mm. O porta alvo foi refrigerado com água corrente, por um sistema de refrigeração como mostrado na figura 12. b).

Figura 12: Representação esquemática do reator empregado na deposição dos filmes. a) Visão externa da câmara (b) corte transversal da câmara com detalhamento dos componentes.



Fonte: O autor

O reator foi evacuado com o auxílio de uma bomba mecânica de palhetas rotativas (*Leybold D25B*) e a pressão foi monitorada por um sensor de membrana capacitiva (*Edwards Barocel 600*) e exibida no *display* de um controlador (*Edwards Active Gauge*). A inserção do gás foi controlada por fluxômetro de massa (*MKS1179A*) ajustando-se o fluxo e monitorando a pressão dos gases pelo sensor de membrana capacitiva. O sistema utilizado neste trabalho pode ser observado na Figura 13.

Para a excitação do plasma foram empregadas duas fontes, sendo uma geradora de radiofrequência (13,56 MHz) *Tokyo Hy-Power* modelo *RF-300*, acoplada a um casador de impedância *Tokyo Hy-Power* *MB-300*. A outra fonte utilizada foi uma fonte amplificadora de potência pulsada (15 kHz).

Figura 13: Sistema utilizado para deposição dos filmes.



Fonte: Acervo pessoal.

4.2. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

O substrato utilizado foi o politereftalato de etileno (PET), adquiridos na forma de lâminas com dimensões de folha A4 (210 mm x 297 mm x 0,1 mm). Posteriormente, as lâminas foram recortadas nas dimensões de 35 mm x 25 mm x 0,1 mm para serem inseridas na câmara de deposição de maneira compatível com as técnicas de caracterização utilizadas.

Os substratos foram limpos seguindo os passos: lavagem com detergente e com o auxílio de uma esponja macia. Esta etapa foi realizada para remoção de alguns componentes orgânicos e resinas presentes no polímero; enxague em água corrente e banho de ultrassom com água deionizada por 480 segundos; banho com álcool isopropílico em ultrassom por mais 480 segundos; secagem com auxílio de um soprador térmico em baixa temperatura para não degradar o polímero. Após estas etapas de limpeza os substratos foram guardados em placas de petri higienizadas e recobertas com papel toalha dupla face.

4.3. PARÂMETROS DE SÍNTESE

A câmara foi evacuada até atingir a pressão base ($\sim 1.10^{-5}$ Torr) e a pressão total do sistema com gás argônio foi de 3 mTorr. Foi utilizado um alvo cerâmico de óxido de zinco dopado de alumínio (AZO) com (2%) de alumínio em sua composição. O tempo de deposição foi de 30 minutos.

Duas fontes de excitação do plasma foram utilizadas sendo uma fonte pulsada com potência de 60 W e 15 kHz de frequência e outra fonte de radiofrequência (RF) com potência de 60 W e 13,56 MHz de frequência. Em ambas configurações, o porta amostra ficou em potencial flutuante. Os parâmetros variados nos experimentos, assim como a nomenclatura das amostras, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros variados, nomenclatura das amostras, distância entre alvo e amostra, e fonte utilizada nas deposições.

PARÂMETROS DOS EXPERIMENTOS				
Nomenclatura da Amostra	R.5	R.4	P.5	P.4
Distância alvo/substrato (cm)	5	4	5	4
Fonte de Excitação	RF (13,56 MHz)		PMS (15 kHz)	

4.4. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES

4.4.1. Espessura

A espessura dos filmes (t) foi obtida pela técnica de perfilometria. Para a medida de espessura, o método de degrau foi aplicado, com o auxílio de uma fita *kapton*. Neste procedimento um pedaço de fita é colocado sobre o substrato, de modo a agir como máscara, cobrindo parcialmente a amostra. Após a deposição do filme, a máscara é retirada e a diferença de altura revela a espessura do filme depositado. Para a medida de espessura foi utilizado um perfilômetro Veeco Dektak 150, instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba. Foram adquiridas 5 medidas, divididas entre o comprimento do degrau do filme e depois tirada a média aritmética simples dos valores obtidos.

4.4.2. Morfologia e Composição Química

Os filmes tiveram sua morfologia superficial analisada, por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), no modo de elétrons secundários, utilizando ampliações de 200x, diâmetro do feixe de 30 mm, distância de trabalho de 10 mm e tensão de 3 kV. Além da morfologia dos filmes esta técnica possibilitou à análise da tensão do filme após a sua deposição, sendo assim, verificando a aderência da camada ao substrato.

A composição química das amostras foi analisada por espectros de energia dispersiva (EDS). Por meio de um detector de raios-X característicos (*X Dry SD Hyper EX-94410T1L11*) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura que foi utilizado para obtenção da morfologia superficial dos filmes. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o *JEOL JSM610LA* pertencente ao LaPTec.

4.4.3. Estrutura Cristalina

Para avaliação da cristalinidade dos filmes foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX). Através dessa técnica, foi possível identificar a estrutura cristalina dos filmes, orientação cristalina e o tamanho médio dos grãos. Estas propriedades foram avaliadas por meio de um difratômetro *Panalytical X'Pert Powder XRD-6000*, utilizando a linha $K\alpha$ do Cu, com passo de 0,02 (°) por 6 segundos, numa varredura de 20 a 80°. Este equipamento encontra-se instalado no LaPTec.

4.4.4 Propriedades Ópticas

Para averiguar as propriedades ópticas dos filmes foi empregado a técnica de espectroscopia óptica. Esta técnica teve por objetivo investigar a porcentagem de luz que atravessa as amostras na faixa do Uv-Visível (Uv-Vis). Foi possível analisar as propriedades de transmitância, refletância e absorbância dos filmes em função do comprimento de onda. Estas medidas foram realizadas no equipamento *lambda 750 da Perkin Elmer* (faixa de 190 a 3300 nm), pertencente ao LaPTec. As medidas foram adquiridas forma na faixa espectral de 190 nm 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.

4.4.5. Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica (ρ) foram realizadas pelo método de quatro pontas linear. Os parâmetros para as medidas foram: tensão inicial de 0V, chegando em uma tensão máxima aplicada de 4V, com um passo de incremento de tensão aplicada de 0,2 V, com uma corrente máxima de 0,05 A e a distância entre as pontas (S) de 2,4 mm. Para esta análise foi utilizado um sistema de medição por quatro pontas desenvolvido no LabVIEW instalado no LaPTec da UNESP de Sorocaba.

5

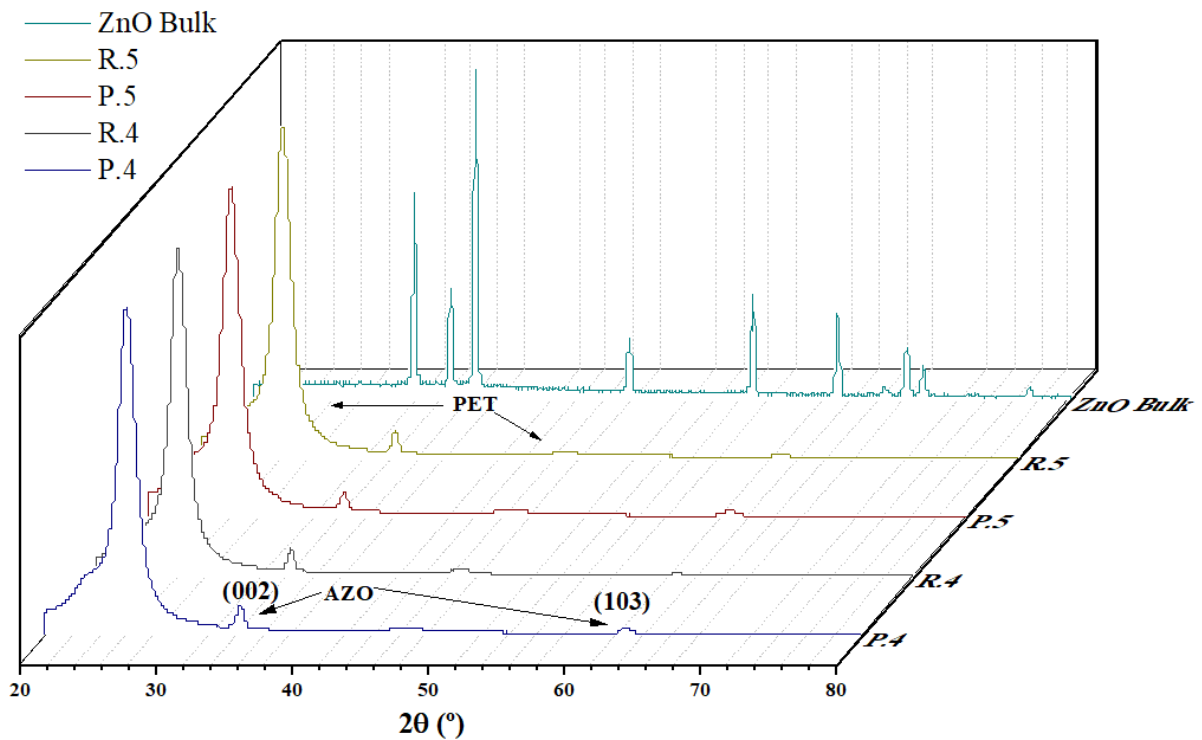
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos por meio das caracterizações estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas dos filmes, sendo apresentados conforme a fonte de excitação utilizada para deposição RF (13,56 MHz) ou PMS (15 kHz) e a distância entre alvo e substrato.

5.1. ESTRUTURA CRISTALINA E TAMANHO DE CRISTALITOS

A análise de difração de raios-X permitiu verificar que todos os filmes são polycristalinos. Desta forma os filmes foram caracterizados de modo que pudéssemos ter uma estimativa dos picos presentes na estrutura de crescimento dos filmes. Na Figura 14 são mostrados os difratogramas dos filmes produzidos com variação de fonte de excitação e distância alvo/amostra, evidenciando os picos referentes ao substrato do PET e do AZO, tomando como referência dos picos um padrão do *bulk* de ZnO, pois este elemento estava presente no alvo utilizado durante a deposição.

Figura 14: Difratograma do bulk de ZnO e dos filmes de AZO depositado sobre PET em função da fonte de excitação e distância do alvo. As setas representam os picos de DRX referente ao PET e ao AZO nos planos 002 e 103. O bulk de ZnO foi utilizado como referência para avaliar os picos referentes aos elementos do alvo.



Na Figura 14, nota-se que os filmes AZO/PET são policristalinos, apresentando estrutura hexagonal wurtzita (LIU *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2015). Nos picos do difratograma é visto que o pico referente ao substrato PET ($\sim 22,88^\circ$) é o mais intenso e foi detectado devido a fina espessura dos filmes de AZO (AKIN *et al.*, 2015; FERNÁNDEZ; NARANJO, 2010; JEONG *et al.*, 2010). Os picos em 34° e 62° , são referentes aos planos (002) e (103) do ZnO. É observado que os cristais são preferencialmente orientados para o plano (002), uma vez que seus picos são mais intensos se comparados ao plano (103) (FERNÁNDEZ; NARANJO, 2010; GIRTAN *et al.*, 2013; LEE, Jae Hyeong, 2009). Com os valores dos dados do plano (002) de 2θ e a largura a meia-altura, FWHM, (do inglês, *full width at half maximum*) dos filmes exibidos no difratograma, o tamanho dos cristalitos (D) foi estimado, para cada filme, através da equação de Scherrer,

$$D = 0.9\lambda/\beta \cdot \cos(\theta) \quad (8)$$

onde λ (0,154056 nm), e, β são o comprimento de onda da radiação utilizada no DRX e FWHM (rad), respectivamente [70]. Os valores obtidos através dos cálculos são mostrados na tabela 4. Também a partir dos difratogramas coletados é possível analisar a tensão residual presente nos

filmes AZO/PET. Em casos em que a tensão seja um esforço uniforme, compressivo ou distensivo, é intitulada como macrotensão (*macrostress*). Este tipo de tensão pode ocasionar diminuição ou aumento entre as distâncias interplanares das células unitárias dos cristais, provocando um deslocamento nos picos difratados (ROSA *et al.*, 2013). Para a realização do cálculo de deformação de macrotensão foi utilizada a equação (ROSA *et al.*, 2013),

$$\varepsilon = (C_{film} - C_{bulk})/C_{bulk} \quad (9)$$

sendo C_{film} o parâmetro de rede referente ao plano (002), obtido a partir dos difratogramas dos filmes, o volume C_{bulk} é o parâmetro de referência para um *bulk* amostra de ZnO sem tensão [75]. Os valores obtidos a partir destes cálculos estão representados na tabela 4. Contudo, em esforços não uniformes, as forças de compressão e alongamento ocorrem simultaneamente, podendo levar ao alargamento dos picos difratados em relação à sua posição original, ou seja, não há deslocamento. Este fenômeno é intitulado microtensão (*microstress*) (ROSA *et al.*, 2013).

Tabela 4: Características estruturais obtidas por análise de DRX dos filmes de AZO sobre PET por RF e PMS em comparação com a distância do alvo: posição dos picos 002 (2θ), tamanhos dos cristalitos (D) obtidos usando a equação 8 e 9.

Amostra	2θ (°)	FWHM (°)	Cfilm	D (nm)	ε
R.5	34,26 $\pm 1,2 \times 10^{-3}$	0,55 $\pm 4,4 \times 10^{-3}$	0,52	15,1 $\pm 9,8 \times 10^{-05}$	- 1,01 $\pm 3,3 \times 10^{-2}$
R.4	34,26 $\pm 1,3 \times 10^{-3}$	0,55 $\pm 4,5 \times 10^{-3}$	0,52	15,2 $\pm 9,9 \times 10^{-05}$	- 1,01 $\pm 3,2 \times 10^{-2}$
P.5	34,28 $\pm 4,5 \times 10^{-3}$	0,61 $\pm 1,5 \times 10^{-2}$	0,52	13,6 $\pm 3,2 \times 10^{-04}$	- 0,81 $\pm 6,5 \times 10^{-2}$
P.4	34,35 $\pm 2,5 \times 10^{-3}$	0,59 $\pm 8,5 \times 10^{-3}$	0,52	14,1 $\pm 1,8 \times 10^{-04}$	- 0,48 $\pm 1,6 \times 10^{-2}$
ZnO Bulk	34,48	0,32	0,51	-	-

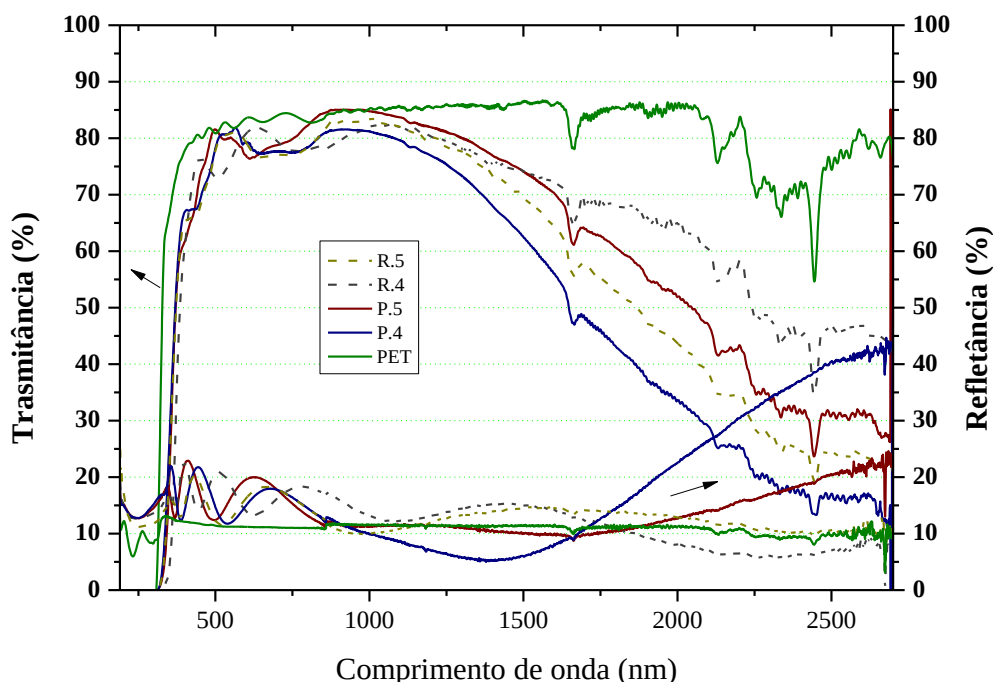
De acordo com a tabela 4 é possível perceber que os filmes produzidos com RF apresentaram menor FWHM e, conseqüentemente, maior o tamanho dos cristalitos. Podemos perceber também analisando os valores de 2θ do ZnO cerâmico utilizado como referência, que os filmes de PMS apresentam valores de 2θ mais próximos do padrão de referência. Analisando os valores de tensão, é perceptível que estas tensões são de origem compressiva, uma vez que estes valores são negativos. Para as amostras sintetizadas por PMS a deformação foi menor em

comparação com as amostras de RF, onde o menor valor de deformação encontra-se na amostra feita em PMS com 4 cm (P.4) de distância do alvo.

5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS E RESISTIVIDADE DOS FILMES AZO/PET

Os espectros obtidos por espectrometria no UV-VIS-NIR dos filmes AZO/PET e do substrato de PET são apresentados na figura 15. As análises foram realizadas em um intervalo de comprimento de onda entre 190 e 2500 nm.

Figura 15: Transmitância e refletância óptica do substrato de PET e dos conjuntos AZO/PET obtidos por RF e PMS.



Observa-se que todos os filmes apresentam uma transmitância na região do visível acima de 80%. Analisando os resultados de transmissão juntamente com o de reflexão dos filmes é visto que os filmes AZO/PET apresentam absorção próxima ao substrato de PET. As oscilações nos espectros na região do visível são franjas de interferência características de sistemas contendo filmes finos [28]. A transmitância média dos filmes, determinadas na região em 400 e 750 nm, é exibida na tabela 5. A espessura dos filmes é um fator que influencia fortemente nas propriedades óticas do material. Desta forma, a espessura determinada por perfilometria também são descritas na tabela 5.

A espessura dos filmes é importante na compreensão do crescimento do filme. Considerando que quanto maior a energia fornecida ao sistema, e consequentemente, mais

eficiente a colisão das espécies do plasma com o alvo, é evidente o aumento da taxa de deposição dos filmes [4,14]. Neste contexto, é visto que os filmes depositados utilizando RF tiveram uma espessura maior em relação às amostras depositadas por fonte pulsada. Os sistemas de RF possuem maiores taxas de ionização, devido à alta mobilidade de oscilação dos elétrons, e o efeito oposto é peculiar do PMS [15].

Outro fator que influencia a taxa de deposição, e consequentemente, a espessura dos filmes é a distância do alvo/amostra, pois variando as distâncias, podem ocorrer dissipação dos átomos de zinco. Este comportamento diminui a probabilidade de que os íons atinjam o substrato ou o alvo sem sofrer colisões que levem à diminuição de sua energia cinética, diminuindo a taxa de deposição [29].

Os valores de resistividade (ρ) dos filmes foram calculados a partir da resistência de folha (Ω/sq) e da espessura do filme em cm. Os valores de resistividade elétrica e resistência de folha são apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Propriedades ópticas, espessura, resistência de folha e resistividade dos filmes de AZO/PET, obtidos por RF e PMS em relação da distância do alvo com a amostra.

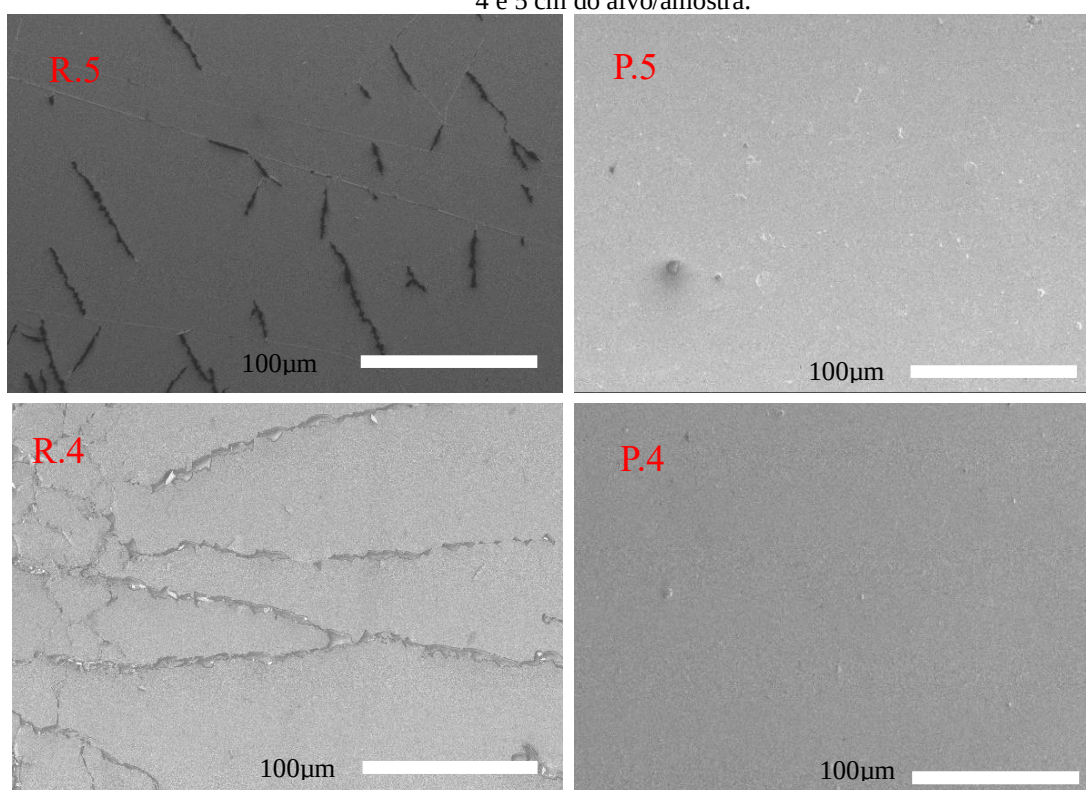
Amostra	Transmitância (%) $\pm 5\%$	t (nm)	Rs (Ω/sq)	ρ ($\Omega.\text{cm}$)
R.5	80	270 $\pm 2,3\%$	358,3 $\pm 5,8\%$	1.7×10^{-02} $\pm 3,8 \times 10^{-04}$
R.4	80	260 $\pm 3,4\%$	1464,7 $\pm 7,2\%$	3.8×10^{-02} $\pm 6,8 \times 10^{-04}$
P.5	81	193 $\pm 2,7\%$	648,7 $\pm 8,7\%$	7.0×10^{-03} $\pm 1,8 \times 10^{-05}$
P.4	83	250 $\pm 3,8\%$	100,1 $\pm 6,1\%$	2.5×10^{-03} $\pm 5,6 \times 10^{-04}$

Conforme observado na tabela 5, percebe-se que o filme depositado por fonte pulsada (PMS) com 4 cm de distância do alvo/amostra (P.4) apresentou o menor valor de resistividade elétrica. Os valores de resistividade dos filmes produzidos por PMS são próximos aos indicados na literatura (HU *et al.*, 2014; JEONG *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2010; TSENG *et al.*, 2011).

5.3. MORFOLOGIA DOS FILMES AZO/PET

Os aspectos de morfologia das amostras são fundamentais para este estudo, pois relatam a uniformidade e adesão do filme ao substrato. Alguns filmes podem apresentar trincas e tensão térmica durante o processo de deposição que afetam as propriedades elétricas (FORTUNATO; NUNES; MARQUES; COSTA; ÁGUAS; *et al.*, 2002; PARK *et al.*, 2010). A figura 16 exibe as micrografias dos filmes, com ampliações de 200x.

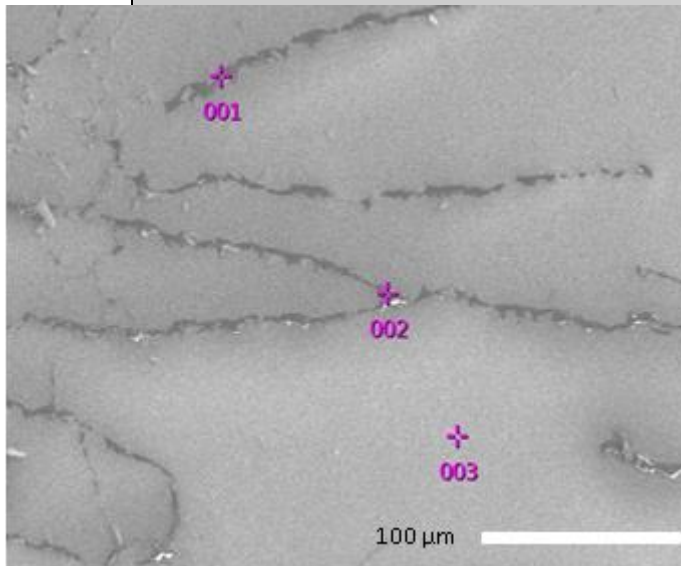
Figura 16: Micrografias obtidas por MEV dos filmes de AZO/PET depositados por RF e PMS, com distância de 4 e 5 cm do alvo/amostra.



Através das micrografias fica evidente que os filmes depositados com fonte pulsada são mais homogêneos que os filmes criados utilizando RF. Os filmes formados por RF podem apresentar espalhamento do transporte de elétrons, devido a sua alta heterogeneidade (FORTUNATO; NUNES; MARQUES; COSTA; AGUAS; *et al.*, 2002). Este comportamento acarreta no aumento da resistividade do material, empobrecendo sua condutividade em relação aos filmes de PMS. A composição química das trincas presentes no revestimento R.4 determinada por EDS é apresentada na Tabela 6. A análise foi realizada pontualmente em três posições distintas.

Tabela 6: Imagens de MEV do filme fino de ZnO dopados com 2% at de Al em substratos de PET, analisando três pontos diferentes.

Amostra R.4				
<i>Posição</i>	% Atômica dos elementos			
	C	O	Al	Zn
1	92	8	0	0
2	90	10	0	0
3	0	45	2	53



The micrograph shows a surface with several horizontal cracks. Three points are marked with purple crosses and labeled: 001 (top left), 002 (middle), and 003 (bottom right). A scale bar at the bottom right indicates 100 μm.

Nota-se que o carbono foi detectado nas regiões de trincas (pontos um e dois), proveniente do substrato de PET. No terceiro ponto, na ausência de trincas a composição química corresponde ao do filme de AZO. Isto mostra que a trinca não é apenas superficial mas atinge toda a espessura do filme. O mapeamento por EDS foi realizado em todas as amostras para avaliação composicional em uma determinada área e os resultados são exibidos na tabela 7.

Tabela 7: Composição química determinada por EDS dos filmes finos de ZnO dopados com Al em substratos de PET.

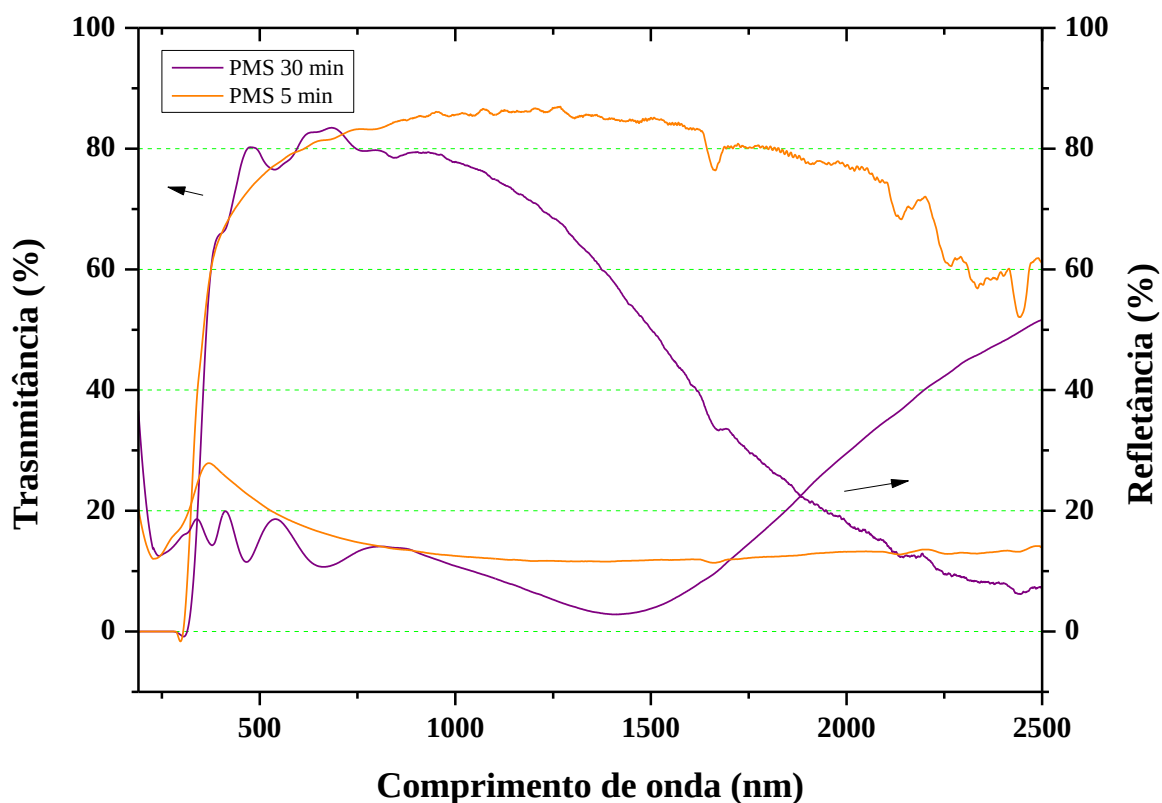
Amostra	Composição Química (at%)			
	C	O	Al	Zn
R.5	10.9	42.6	1.4	46.2
R.4	22.8	38.9	1.2	43.8
P.5	2.2	44	1.5	52.3
P.4	0	44.9	1.6	52.4

As medidas por EDS permitiram a verificação da presença de possíveis impurezas e trincas. Observa-se que foi detectado zinco, alumínio e oxigênio o que são características do alvo AZO cerâmico 2 at% de alumínio em todas as amostras. Uma pequena porcentagem de carbono também foi detectada, indicando a presença de alguns defeitos superficiais nos filmes tanto para RF e PMS. O filme P.4 não apresentou carbono em sua composição, corroborando as micrografias que indicam ausência trincas.

5.4. EFEITO DO ENVELHECIMENTO

Considerando que o filme P.4 apresentou os melhores resultados de filmes de AZO por PMS da série de comparação com os demais filmes, uma série complementar foi depositada para avaliar a espessura e envelhecimento. O tempo de deposição foi variado para 5 e 30 minutos, sendo o filme produzido com 5 minutos o mais fino. Na figura 17 são apresentados os espectros de transmitância e refletância óptica dos filmes depositados por PMS com 5 e 30 minutos deposição e com 4 cm de distância alvo/amostra.

Figura 17: Amostras depositadas com 30 e 5 minutos e uma distância de 4 cm do alvo, para avaliar o envelhecimento e reprodutibilidade dos filmes feitos por PMS usando alvo de ZnO com at 2% de Al_2O_3 .



Nota-se que o filme com 30 minutos apresenta características óticas equivalentes as da amostra (P.4), apontando a reprodutibilidade efetiva do filme. O filme reproduzido apresentou 83% de transmitância média na região do visível, assim como o filme anterior, além de apresentar o mesmo ponto de encontro com a linha de transmissão e reflexão no mesmo comprimento de onda que a amostra P.4. Para a amostra de 5 minutos, a espessura dos filmes é inferior, bem como a tensão residual destes revestimentos. Como consequência, o filme sintetizado com 5 minutos de deposição exibe bandas mais evidentes de ligação do PET na região do infravermelho se comparado ao filme de 30 minutos.

A resistividade elétrica foi avaliada, visando comparar o envelhecimento do filme em função do tempo, além de verificar se os revestimentos apresentaram características de filmes TCOs, (baixa resistividade). Os resultados de espessura e resistividade desses filmes em função do tempo são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados das medidas de resistividade e espessura dos filmes depositados por PMS a distância de 4 cm do alvo, usando alvo de ZnO com 2 m% de Al₂O₃.

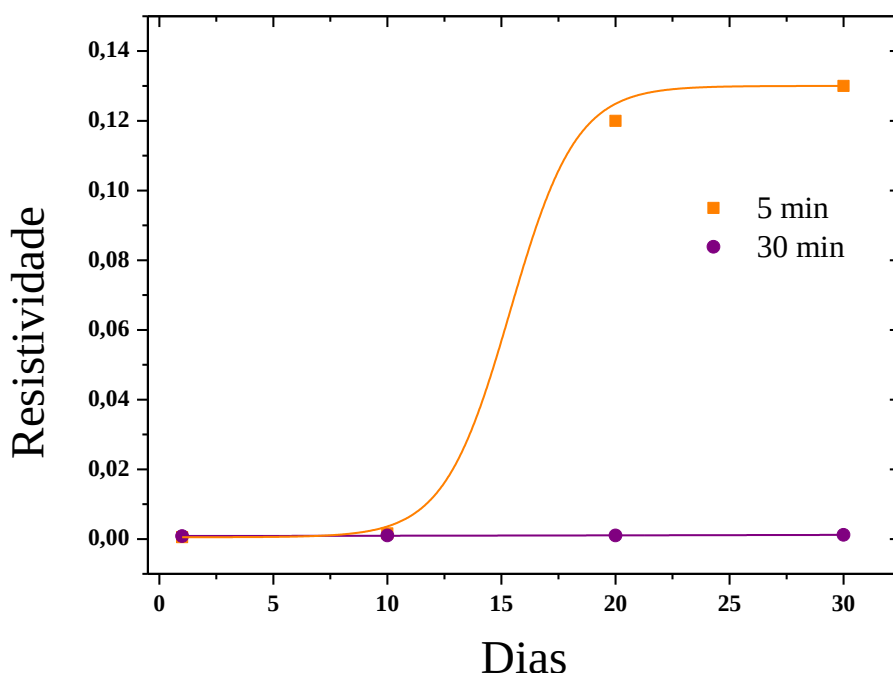
Amostra	1 dia		10 dias	20 dias	30 dias
	Espessura (nm)	ρ (Ω .cm)	ρ (Ω .cm)	ρ (Ω .cm)	ρ (Ω .cm)
PMS 5 min	57	$5,12 \times 10^{-04}$	$1,6 \times 10^{-03}$	$1,2 \times 10^{-02}$	$1,3 \times 10^{-02}$
	$\pm 12,4$	$\pm 1,9 \times 10^{-05}$	$\pm 3,1 \times 10^{-04}$	$\pm 6,8 \times 10^{-04}$	$\pm 2,7 \times 10^{-04}$
PMS 30 min	195	$8,2 \times 10^{-04}$	$9,9 \times 10^{-04}$	$1,0 \times 10^{-03}$	$1,2 \times 10^{-03}$
	$\pm 35,4$	$\pm 2,4 \times 10^{-05}$	$\pm 3,8 \times 10^{-05}$	$\pm 1,0 \times 10^{-04}$	$\pm 1,5 \times 10^{-04}$

Como visto nos resultados apresentados na tabela 8, que a espessura do filme da amostra depositado por 30 minutos está próxima as amostras anteriormente depositadas por PMS, enquanto, que para 5 minutos de deposição é vista uma redução de espessura em comparação as amostras com 30 minutos. Porém constatou-se que a espessura maior teve, a menor taxa de crescimento do filme com 6,5 nm/min de deposição, enquanto o filme de 5 minutos apresentou uma taxa de 11,4 nm/min de deposição. No entanto considerando que o filme com maior espessura apresenta uma variação de erro menor em relação a medida de espessura. Acredita-se que esse crescimento mais rápido do filme de 5 minutos também colaborou para a deterioração acelerada do filme em comparação com o filme de 30 minutos.

A partir dos dados de resistividade, pode-se avaliar o envelhecimento do filme e se o mesmo consegue manter suas características condutivas. O filme com 5 minutos apresentou resistividade inicial de $5,0 \times 10^{-04} \Omega$.cm, porém com o tempo o valor aumentou para $1,3 \times 10^{-2} \Omega$.cm. Já a amostra depositada com 30 minutos mostrou um valor de resistividade próximo ao

encontrado nas amostras anteriores produzidas por PMS, estabilizando em $1,2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Na figura 18 são apresentados os gráficos da resistividade elétrica em função do tempo de envelhecimento.

Figura 18: Amostras depositadas com 30 e 5 minutos e uma distância de 4 cm do alvo, tendência do efeito de envelhecimento dos filmes feitos por PMS usando alvo de ZnO com at 2% de Al_2O_3 .



Nota-se que a amostra depositada por 30 minutos teve uma baixa variação nos valores de resistividade elétrica, gerando uma tendência com poucos pontos de oscilação. Acredita-se que esta estabilidade é devido sua espessura e baixa densidade de defeitos. Porém a amostra depositada com 5 minutos teve uma variação de 2 ordens de grandeza no seu valor de resistividade elétrica. Acredita-se que pode ter ocorrido por conta da espessura muito fina, que afetou à adesão do filme. Outra hipótese do aumento da resistividade com o tempo seria da difusão do oxigênio da superfície com o filme, fazendo com que o oxigênio ocupe uma vacância, ou se ligando ao zinco alterando assim o número de portadores de carga.

6

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de AZO sobre o substrato de PET através da técnica de *magnetron sputtering* usando uma fonte pulsada e uma de RF. Foi investigado o efeito da distância alvo/substrato e da mudança da fonte nas propriedades ópticas, elétricas, morfológicas, composicionais e estruturais nos filmes.

A análise das características ópticas dos filmes depositados por RF e PMS mostrou que os filmes apresentam transparência em torno de 80% na região do visível, sendo que para a amostra produzida por PMS com 4 cm de distância alvo/substrato obteve-se maior transparência de 83%.

A estrutura dos filmes foram todas policristalinas, conforme observado na literatura os valores se encontram próximos ao desse trabalho. Os filmes por PMS apresentaram menor stress (-0,48) na sua estrutura e cristalitos (13,6 nm) menores em relação aos filmes de RF (15,2 nm).

Na morfologia dos filmes detectou-se que a distância entre alvo/substrato teve pouca influência na espessura dos filmes. Porém a mudança da fonte teve grande influência sobre os resultados, mostrando que os filmes depositados por RF continham mais defeitos em sua morfologia superficial que os filmes produzidos por PMS. Estes defeitos puderam ser afirmados com auxílio da composição de EDS dos filmes, mostrando que onde haviam-se trincas era possível detectar alta concentração de carbono, que revelava defeitos.

Alterando a fonte de deposição de RF para PMS houve diminuição, um decaimento nos valores de resistividade dos filmes, $3,8 \times 10^{-02} \Omega \cdot \text{cm}$ para $2,5 \times 10^{-03} \Omega \cdot \text{cm}$ respectivamente, ou

seja, até uma ordem de grandeza, além destes filmes (PMS) manterem as suas propriedades condutivas por mais tempo, conforme as análises feitas em função do tempo de exposição ao ambiente.

Com base nos melhores resultados obtidos, em resistividade de $1,2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ mantendo essa característica por 30 dias, além transmitância em torno de 83% na região do visível. Contudo comparando os filmes obtidos por RF e PMS, os resultados mostraram que a fonte pulsada proporcionou uma melhor adesão para os filmes, deixando estes com menos defeitos, além de melhor condutividade.

Portanto, diante do exposto, conclui-se que a fonte pulsada (PMS), utilizada neste estudo mostrou-se uma alternativa que proporciona menos defeitos aos filmes, além de ser um método promissor para PET de reciclagem, sendo assim de baixo custo, sendo assim, um método promissor para produção de possíveis células solares orgânicas flexíveis.

7

REFERÊNCIAS

- ABIPET. 10ª Edição. **Associação brasileira da indústria do pet**, no. 32, p. 1–12, 2016.
- AKIN, Nihan; CEREN BASKOSE, U.; KINACI, Baris; CAKMAK, Mehmet; OZCELIK, Suleyman. AZO thin film-based UV sensors: effects of RF power on the films. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, vol. 119, no. 3, p. 965–970, 2015.
- ALFONSO, Edgar; OLAYA, Jairo; CUBILLOS, Gloria. Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications. **Crystalization- Science and Technology**, vol. 23, no. 7, p. 11–12, 2012.
- AMORIM, Ellen. **ESTUDO DOS SISTEMAS INTEGRADOS DE FILMES FINOS ÓXIDOS EM SUBSTRATOS POLIMÉRICOS**. 2012. 77 f. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho,” 2012.
- ARAKELOVA, E.; KHACHATRYAN, A.; KTEYAN, A.; AVJYAN, K.; GRIGORYAN, S. ZnO film deposition by DC magnetron sputtering: Effect of target configuration on the film properties. **Thin Solid Films**, vol. 612, p. 407–413, 2016.
- BANERJEE, A. N.; GHOSH, C. K.; CHATTOPADHYAY, K. K.; MINOURA, Hideki; SARKAR, Ajay K.; AKIBA, Atsuya; KAMIYA, Atsushi; ENDO, Tamio. Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique. **Thin Solid Films**, vol. 496, no. 1, p. 112–116, 2006.
- BESLEAGA, Cristina; ION, L.; ANTOHE, S. AZO thin films synthesized by RF–magnetron sputtering: The role of deposition power. **Romanian Reports in Physics**, vol. 66, no. 4, p. 993–1001, 2014.
- BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. Introdução À Difração De Raios-X Em Cristais. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, vol. 1, no. 1, p. 1–19, 2000.

- BRÄUER, G. Magnetron Sputtering. **Comprehensive Materials Processing**, vol. 4, p. 57–73, 2014.
- BRÄUER, G.; SZYSZKA, B.; VERGÖHL, M.; BANDORF, R. Magnetron sputtering - Milestones of 30 years. **Vacuum**, vol. 84, no. 12, p. 1354–1359, 2010.
- CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 7ª Ed. [S. l.]: LTC, 2008.
- CARCIA, P. F.; MCLEAN, R. S.; REILLY, M. H.; NUNES, G. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. **Applied Physics Letters**, vol. 82, no. 7, p. 1117–1119, 2003.
- CHANG, Jen Chuan; GUO, Jhe Wei; HSIEH, Tung Po; YANG, Ming Ru; CHIOU, Ding Wen; CHENG, Hsien Te; YEH, Chi Li; LI, Chou Cheng; CHU, Sheng Yuan. Effects of substrate temperature on the properties of transparent conducting AZO thin films and CIGS solar cells. **Surface and Coatings Technology**, vol. 231, p. 573–577, 2013.
- CHAVES, Michel. **Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF Magnetron sputtering reativo**. 2014. 90 f. f. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho,” 2014.
- CHAVES, Michel. **Estudo dos mecanismos de dopagem e eficiência de ionização em filmes finos de ZnO:Al**. 2018. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho,” 2018.
- CHOI, Myeon-cheon; KIM, Youngkyoo; HA, Chang-sik. Polymers for flexible displays : From material selection to device applications. **Progress in Natural Science: Materials International**, vol. 33, p. 581–630, 2008.
- CHOI, Myeon Cheon; KIM, Youngkyoo; HA, Chang Sik. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. **Progress in Polymer Science**, vol. 33, no. 6, p. 581–630, 2008.
- DAVE, Pranav Y.; PATEL, Kartik H.; CHAUHAN, Kamlesh V.; CHAWLA, Amit Kumar; RAWAL, Sushant K. Examination of Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering. **Procedia Technology**, vol. 23, p. 328–335, 2016.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura -Aplicação e preparação de amostras**. [S. l.: s. n.], 2007.
- DIAS, Claudio Andre Chagas Martins. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSORES DE GÁS SANDRO**. 2014. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2014.
- ELLMER, K.; KUDELLA, F.; MIENTUS, R.; SCHIECK, R.; FIECHTER, S. Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films. **Thin Solid Films**, vol. 247, no. 1, p. 15–23, 1994.

ELLMER, K.; WENDT, R. D.c. And r.f. (reactive) magnetron sputtering of ZnO:Al films from metallic and ceramic targets: A comparative study. **Surface and Coatings Technology**, vol. 93, no. 1, p. 21–26, 1997.

ELLMER, Klaus. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide relation between the sputtering parameters and the electronic properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 33, p. 17–32, 2000.

FERNÁNDEZ, S.; NARANJO, F. B. Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 94, no. 2, p. 157–163, 2010.

FILHO, Sebastiao Eleuterio. **MAGNETRON SPUTTERING PLANAR CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO**. 1991. 131 f. Universidade Estadual de Campinas, 1991.

FORTUNATO, E.; GONÇALVES, A.; PIMENTEL, A.; BARQUINHA, P.; GONÇALVES, G.; PEREIRA, L.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. Zinc oxide, a multifunctional material: From material to device applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, vol. 96, no. 1, p. 197–205, 2009.

FORTUNATO, E.; NUNES, P.; MARQUES, A.; COSTA, D.; ÁGUAS, H.; FERREIRA, I.; COSTA, M. E.V.; GODINHO, M. H.; ALMEIDA, P. L.; BORGES, J. P.; MARTINS, R. Influence of the strain on the electrical resistance of zinc oxide doped thin film deposited on polymer substrates. **Advanced Engineering Materials**, vol. 4, no. 8, p. 610–612, 2002.

FORTUNATO, E; NUNES, P; MARQUES, A; COSTA, D; AGUAS, H; FERREIRA, I; GODINHO, M H; ALMEIDA, P L; BORGES, J P; MARTINS, R. Transparent , conductive ZnO : Al thin film deposited on polymer substrates by RF magnetron sputtering. **Advanced Engineering Materials**, vol. 152, p. 247–251, 2002.

FREY, Hartmut; KHAN, Hamid R. **Handbook of Thin-Film Technology**. [S. l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2015.

G-BERASATEGUI, E.; ZUBIZARRETA, C.; BAYÓN, R.; BARRIGA, J.; BARROS, R.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E. Study of the optical, electrical and corrosion resistance properties of AZO layers deposited by DC pulsed magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, vol. 271, p. 141–147, 2015.

GESCHKE, D. **Physical Properties of Polymers Handbook**. [S. l.: s. n.], 2ª Ed: Springer, 2011.

GHORANNEVIS, Z.; AKBARNEJAD, E.; SALAR ELAHI, A.; GHORANNEVISS, M. Application of RF magnetron sputtering for growth of AZO on glass substrate. **Journal of Crystal Growth**, vol. 447, p. 62–66, 2016.

GIRTAN, M.; VLAD, A.; MALLET, R.; BODEA, M. A.; PEDARNIG, J. D.; STANCULESCU, A.; MARDARE, D.; LEONTIE, L.; ANTOHE, S. On the properties of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on plastic substrates from ceramic targets. **Applied Surface Science**, vol. 274, p. 306–313, 2013.

GONÇALVES, T. M. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA (PECVD) E DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (PIIID)**. 2012. 174 f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho,” 2012.

HU, C. C.; LU, T. W.; CHOU, C. Y.; WANG, J. T.; HUANG, H. H.; HSU, C. Y. Optimization of AZO films prepared on flexible substrates. **Bulletin of Materials Science**, vol. 37, no. 6, p. 1275–1282, 2014.

JEONG, Jin A.; SHIN, Hyun Su; CHOI, Kwang Hyuk; KIM, Han Ki. Flexible Al-doped ZnO films grown on PET substrates using linear facing target sputtering for flexible OLEDs. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 43, no. 46, 2010.

KAHN, Henrique. **Difração De Raios X**, p. 1–18, [s. d.], 2001.

KAO, J. Y.; HSU, C. Y.; CHEN, G. C.; WEN, D. C. The characteristics of transparent conducting Al-doped zinc oxide thin films deposited on polymer substrates. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 23, no. 7, p. 1352–1360, 2012.

KIM, Jong Pil; LEE, Sang A.; BAE, Jong Seong; PARK, Sung Kyun; CHOI, Ung Chan; CHO, Chae Ryong. Electric properties and surface characterization of transparent Al-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, vol. 516, no. 16, p. 5223–5226, 2008.

KOHOUT, Jiří; BOUSSER, Etienne; SCHMITT, Thomas; VERNHES, Richard; ZABEIDA, Oleg; KLEMBERG-SAPIEHA, Jolanta; MARTINU, Ludvik. Stable reactive deposition of amorphous Al₂O₃ films with low residual stress and enhanced toughness using pulsed dc magnetron sputtering with very low duty cycle. **Vacuum**, vol. 124, p. 96–100, 2016.

KOIDIS, Christos; LOGOTHETIDIS, Stergios; KASSAVETIS, Spiridon; LASKARAKIS, Argiris; HASTAS, Nikolaos A.; VALASSIADES, Odisseas. Growth mechanisms and thickness effect on the properties of Al-doped ZnO thin films grown on polymeric substrates. **Physica Status Solidi Applications and Materials Science**, vol. 207, no. 7, p. 1581–1585, 2010.

LEE, Chongmu; PARK, Anna; CHO, Youngjoon; PARK, Minwoo; LEE, Wan In; KIM, Hyoun Woo. Influence of ZnO buffer layer thickness on the electrical and optical properties of indium zinc oxide thin films deposited on PET substrates. **Ceramics International**, vol. 34, no. 4, p.

1093–1096, 2008.

LEE, Dong Won; KWON, Oh Yun; SONG, Jun Kwang; PARK, Chi Hong; PARK, Kyung Eun; NAM, Song Min; KIM, Yong Nam. Effects of ZnO:Al films on CIGS PV modules degraded under accelerated damp heat. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 105, p. 15–20, 2012.

LEE, Jae Hyeong. Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates. **Journal of Electroceramics**, vol. 23, no. 2–4, p. 512–518, 2009.

LIMA, S. **Estudo da técnica de difração de Raios X**. 69 f. 2006.

LIN, M. C.; TSENG, C. H.; CHANG, L. S.; WUU, D. S. Characterization of the silicon oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, vol. 515, no. 11, p. 4596–4602, 2007.

LIN, Y C; LI, J Y; YEN, W T. Low temperature ITO thin film deposition on PES substrate using pulse magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, vol. 254, p. 3262–3268, 2007.

LIU, Yaodong; WANG, Xinyue; HAN, Ying; CHEN, Hua. Effect of deposition times of Al₂O₃ buffer layer on the structural and optical properties of AZO film on the polyethylene terephthalate substrates. **Bulletin of Materials Science**, vol. 41, no. 4, p. 106, 2018.

LYUBCHYK, Andriy; VICENTE, António; SOULE, Bertrand; ALVES, Pedro Urbano; MATEUS, Tiago; MENDES, Manuel J.; ÁGUAS, Hugo; FORTUNATO, Elvira; MARTINS, Rodrigo. Mapping the Electrical Properties of ZnO-Based Transparent Conductive Oxides Grown at Room Temperature and Improved by Controlled Postdeposition Annealing. **Advanced Electronic Materials**, vol. 2, no. 1, p. 1–10, 2016.

MACDONALD, William A. Engineered films for display technologies. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 14, no. 1, p. 4–10, 2004.

MALISCA, Ana Maria. Microspécia electrónica de Varredura e Microanálise. **Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC**, 2006.

MARTIN, Peter M. **Deposition Technologies for Films and Coatings**. 3 ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2010.

OLBRICH, W; FESSMANN, J; KAMPSCHULTE, G; EBBERINK, J. Improved control of TiN coating properties using cathodic arc evaporation with a pulsed bias. **Surface & Coatings Technology**, vol. 49, p. 258–262, 1991. .

PARK, Jin Woo; KIM, Gyeom; LEE, Seung Ho; KIM, Eun Hye; LEE, Geon Hwan. The effect of film microstructures on cracking of transparent conductive oxide (TCO) coatings on polymer substrates. **Surface and Coatings Technology**, vol. 205, no. 3, p. 915–921, 2010.

- PEI, Z. L.; ZHANG, X. B.; ZHANG, G. P.; GONG, J.; SUN, C.; HUANG, R. F.; WEN, L. S. Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, vol. 497, no. 1–2, p. 20–23, 2006.
- RAHMANE, S.; DJOUADI, M. A.; AIDA, M. S.; BARREAU, N.; ABDALLAH, B.; HADJ ZOUBIR, N. Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties. **Thin Solid Films**, vol. 519, no. 1, p. 5–10, 2010.
- RANGEL, E.C. **Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por Pecvd**. 1999. 144 f. Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- RAVINDRANATH, K.; MASHELKAR, R. A. Polyethylene terephthalate-I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. **Chemical Engineering Science**, vol. 41, no. 9, p. 2197–2214, 1986.
- RIBEIRO, Rafael Parra. **Efeito do Tratamento de Oxidação a Plasma na Produção de uma Bicamada SiO_x/SiO_xCyHz**. 2017. Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho, Sorocaba, 2017.
- ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia A S; PAOLI, Marco-a De. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, p. 121–132, 2009. .
- ROSA, A. M.; DA SILVA, E. P.; CHAVES, M.; TRINO, L. D.; LISBOA-FILHO, P. N.; DA SILVA, T. F.; DURRANT, S. F.; BORTOLETO, J. R.R. Structural transition of ZnO thin films produced by RF magnetron sputtering at low temperatures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 24, no. 9, p. 3143–3148, 2013.
- SANTOS, Carlos Oliveira Paiva. **Aplicações do Método de Rietveld**. 2009. 42 f. 2009.
- SCHILLER, Nicolas; FAHLAND, Matthias; FAHLTEICH, John; GÜNTHER, Steffen. Vacuum roll-to-roll technologies for transparent barriers on polymer webs. 2012. **Plastic Electroncis Conference [...]**. Dresden: Fraunhofer FEP, 2012. p. 29.
- SCHILLER, Nicolas; FAHLTEICH, John; FAHLAND, Matthias; SCHÖNBERGER, Waldemar. Roll-to-roll Technology for Transparent High Barrier Films. 2008. **AIMCAL Fall Technical Conference, October 19 - 22, 2008, Myrtle Beach, SC, USA [...]**. [S. l.: s. n.], p. 1–33, 2008.
- SCHILLER, S.; GOEDICKE, K.; RESCHKE, J.; KIRCHHOFF, V.; SCHNEIDER, S.; MILDE, F. Pulsed magnetron sputter technology. **Surface and Coatings Technology**, vol. 61, no. 1–3, p. 331–337, 1993.
- SHEN, Hong-lie; ZHANG, Hui; LU, Lin-feng; JIANG, Feng; YANG, Chao. Preparation and properties of AZO thin films on different substrates. **Progress in Natural Science: Materials**

International, vol. 20, p. 44–48, 2010.

SHI, Qian; DAI, Ming Jiang; LIN, Song Sheng; HOU, Hui Jun; WEI, Chun Bei; HU, Fang. Effect of sputtering conditions on growth and properties of ZnO:Al films. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 25, no. 5, p. 1517–1524, 2015.

SULYMAN, M.; HAPONIUK, J.; FORMELA, K. Utilization of Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) in Engineering Materials: A Review. **International Journal of Environmental Science and Development**, vol. 7, no. 2, p. 100–108, 2015.

SUN, Nanhai; FANG, Guojia; QIN, Pingli; ZHENG, Qiao; WANG, Mingjun; FAN, Xi; CHENG, Fei; WAN, Jiawei; ZHAO, Xingzhong; LIU, Jiwen; CARROLL, David L.; YE, Jianming. Efficient flexible organic solar cells with room temperature sputtered and highly conductive NiO as hole-transporting layer. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 43, no. 44, 2010.

TSENG, C. H.; HUANG, C. H.; CHANG, H. C.; CHEN, D. Y.; CHOU, C. P.; HSU, C. Y. Structural and optoelectronic properties of Al-doped zinc oxide films deposited on flexible substrates by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, vol. 519, no. 22, p. 7959–7965, 2011.

WANG, Fang Hsing; CHANG, Chiao Lu. Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F co-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, vol. 370, p. 83–91, 2016.

WASA, Kiyotaka; ADACHI, Hideaki; HATA, Tomonobu; MOTOHIRO, Tomoyoshi; TOMINAGA, Kikuo. **Handbook of Sputter Deposition Technology**. Second. [S. l.]: Elsevier B.V., 2012.

WITTMACK, K; BEHRISCH, R. **Sputtering by Particle Bombardment III Characteristics of Sputtered Particles, Technical Applications**. third. [S. l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1991.

YU, Zhi-nong; ZHAO, Jian-jian; XIA, Fan; LIN, Ze-jiang; ZHANG, Dong-pu; LENG, Jian; XUE, Wei. Enhanced electrical stability of flexible indium tin oxide films prepared on stripe SiO₂ buffer layer-coated polymer substrates by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, vol. 257, no. 11, p. 4807–4810, 2011.