

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

*Nilton Francelosi A. Neto*

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES  
DE ÓXIDO DE COBALTO USANDO MAGNETRON  
SPUTTERING REATIVO**

Bauru

2018

**NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE  
COBALTO USANDO MAGNETRON SPUTTERING REATIVO**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru  
2018

Azevedo Neto, Nilton Francelosi.

Otimização do Processo de Deposição de Filmes de Óxido de Cobalto Usando *Magnetron Sputtering* Reativo / Nilton Francelosi, 2018  
97 f.

Orientador: José Humberto Dias da Silva

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 2.  $\text{CoO}$ . 3. *Sputtering*. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 24 dias do mês de setembro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Sala 01 da Pós-Graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, Dr. MÁRCIO MEDEIROS SOARES do(a) Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais(CNPEM) / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais(CNPEM), Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, Prof. Dr. ANDRE LUIS DE JESUS PEREIRA do(a) Universidade Federal da Grande Dourados, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO, intitulada **Otimização do Processo de Crescimento do Óxido de Cobalto pela Técnica de Magnetron Sputtering Reativo**. 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. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

  
Dr. MÁRCIO MEDEIROS SOARES

  
Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA

  
Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

  
Prof. Dr. ANDRE LUIS DE JESUS PEREIRA

*Dedico este trabalho às minhas sobrinhas Maria Clara e Maria Julia.*

## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador professor Dr. José Humberto Dias da Silva, pela presença constante durante todo o desenvolvimento deste trabalho, supervisão dos experimentos realizados e escrita da tese.

A minha família e minha namorada pela companhia durante todo o período da pós-graduação.

Aos amigos do Laboratório de Filmes Semicondutores João Carlos Angélico, Patrícia Corrêa, João Saccoman, Orisson Ponce e Lucas Jorge Affonço pela agradável companhia dentro e fora do laboratório.

Aos pesquisadores do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron Marcio Medeiros Soares e Douglas Roca Santo pelo suporte durante as medidas na linha de luz XRD2 para o desenvolvimento da proposta 20160103.

Ao professor Antônio Ricardo Zanatta da Universidade de São Paulo pelas medidas de espalhamento Raman.

Aos pesquisadores Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite e Dra. Cristiane Stegeann do Instituto Tecnológico de Aeronáutica pelas medidas de difração de raios X e pelas frutíferas discussões científicas.

Ao professor Kleper de Oliveira Rocha da Faculdade de Ciências de Bauru pelos testes de fotocatalise.

Ao professor Dr. André Luis de Jesus Pereira da Universidade Federal da Grande Dourados pelas discussões científicas e sugestões durante toda minha jornada na pós graduação.

À CAPES pela bolsa concedida, a qual permitiu minha dedicação exclusiva neste trabalho.

À FAPESP (processos: 2012/21147-7 e 2017/18916-2) pelo suporte financeiro do laboratório.

Azevedo Neto, N. F. **OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE COBALTO USANDO *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO.** 97f.

Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

## Resumo

A motivação para este trabalho foi buscar uma melhor compreensão sobre o processo de crescimento dos filmes de óxido de cobalto pela técnica de DC *magnetron sputtering* reativo. Os filmes de interesse foram depositados sobre substratos de sílica amorfa ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$ ) e safira-c ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$ ) usando diferentes valores de potência de deposição e fluxo de oxigênio. As condições de crescimento dos filmes foram analisadas utilizando simulação computacional do processo de *sputtering* reativo baseada no modelo de Depla, medidas da emissão óptica das espécies presentes no plasma e monitoramento da taxa de crescimento através de uma microbalança de quartzo. Os resultados de difração de raios X mostraram que em baixa potência é obtida a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  espinélio, enquanto que em alta potência os filmes apresentaram a fase  $\text{CoO}$  cúbica. As simulações computacionais do processo de *sputtering* reativo indicaram que, quando as potências de deposição são baixas, o processo de crescimento dos filmes ocorre com o alvo no regime “envenenado”. Em contraste, altas potências favorecem o regime metálico do alvo. Medidas de emissão do plasma de deposição mostraram que em baixa potência de deposição a intensidade da linha de emissão do oxigênio é alta, porém com o aumento da potência sua intensidade diminui e a da linha do cobalto aumenta. Os filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositados sobre substratos cristalinos apresentaram resultados promissores. Medidas de difração de raios X de alta resolução, utilizando radiação síncrotron, indicaram que a deposição do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$  resultou em crescimento epitaxial na qual a direção [111] do cristal de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é perpendicular à superfície do substrato de safira-c (0001). Enquanto que a deposição sobre  $\text{LaAlO}_3$  resultou em crescimento com forte textura de orientação, com as direções [220] e [400] perpendiculares à superfície dos substratos. Os espectros Raman dessas amostras apresentaram picos de vibração bem definidos e característicos da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e a análise do Raman polarizado dos filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c concordam com as regras de seleção para a orientação [111]. Para os filmes com fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , medidas de transmitância na região do UV-Vis-NIR mostraram alta absorção na região do visível e bandas de absorção no infravermelho próximo relacionadas a transições eletrônicas dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ . Para esse crescimento observou-se também resposta intensa de fotocondutividade com excitação em 405 nm e 532 nm em 10 K. Testes preliminares de fotocatalise indicaram que os filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  produzidos possuem uma pequena atividade fotocatalítica para degradação do corante Rodamina B. Neste trabalho uma correlação direta entre as condições de crescimento e as mudanças de fase dos filmes foi obtida, demonstrando a versatilidade da técnica de *sputtering* para crescimento de filmes de óxido de cobalto para estudos científicos e aplicações tecnológicas.

**Palavras chave:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ , *sputtering reativo*, crescimento de filmes, estrutura.

Azevedo Neto, N. F. **OPTIMIZATION OF THE DEPOSITION PROCESS OF COBALT OXIDE FILMS USING MAGNETRON REACTIVE SPUTTERING.** 97p. Thesis (Phd. in Material Science and Technology) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

### **Abstract**

The motivation for this work was to obtain a better understanding of the growth process of cobalt oxides by the DC magnetron reactive sputtering technique. The films were deposited on amorphous silica ( $a\text{-SiO}_2$ ), lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3$ ) and sapphire-c ( $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) substrates using different values of deposition power and oxygen flow. The conditions of growth of the films were analyzed using the optical analysis of the species present in the plasma and the monitoring of the growth rate through a quartz microbalance. The X-ray diffraction results showed that at lower powers the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase was obtained, while at higher powers the films presented the CoO cubic phase. The computational simulations of the reactive sputtering process indicated that, at low deposition power, the growth process of the films occurs with the target in the "poisoned" regime, while in high powers it favors the metallic regime of the target. Plasma emission measurements showed that at low deposition power the oxygen intensity is high while at high power its intensity decreases and that of cobalt increases. The  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films deposited on crystalline substrates showed promising results. High-resolution X-ray diffraction measurements using synchrotron radiation indicated that the deposition of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  on  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  resulted in epitaxial growth, in which the direction [111] is perpendicular to the surface of the c-sapphire (0001) substrates. However, the deposition on  $\text{LaAlO}_3$  resulted in growth with strong texture in the directions [220] and [400]. The Raman spectra of these samples showed well-defined vibration peaks characteristic of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase. The polarized Raman analysis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  deposited on  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  agrees with the selection rules for the [111] orientation, in agreement with the high resolution X-ray diffraction analysis. In the optical transmittance measurements, the films with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase displayed high absorption bands in the region of the visible and near-infrared. These bands are related to electronic transitions of the  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  ions. For these films, strong photoconductivity responses were observed for excitations at 405 nm and 532

nm at 10 K. Preliminary photocatalysis tests indicated that the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films produced by sputtering have a small photocatalytic activity for Rhodamine B (RhB) dye degradation. Concluding, a direct correlation between the growth conditions and the phase changes of the films was obtained, demonstrating the versatility of the sputtering technique for the growth of cobalt oxide films for scientific studies and technological applications.

**Keywords:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CoO, reactive sputtering, film growth, structure.

## Sumário

1. Introdução .....	13
2. Fundamentação .....	15
2.1 Óxido de Cobalto .....	15
2.1 Crescimento de filmes.....	17
3. Métodos e Técnicas.....	19
3.1 Sputtering.....	19
3.2 Simulação do Regime de Deposição: Modelos de Berg e Depla.....	21
3.3 TRIM-Transporte de íons na Matéria .....	23
3.4 Transmitância no UV/Vis/NIR.....	24
3.5 Transporte elétrico .....	25
3.6 Difração de raios X .....	26
3.7 Introdução à radiação Síncrotron .....	29
3.8 Espalhamento Raman.....	31
3.9 Fotocatálise Heterogênea.....	32
4. Procedimentos Experimentais.....	34
4.1 Preparação das amostras.....	34
4.2 Simulação Computacional do Regime de Deposição.....	37
4.3 Medidas de emissão do plasma .....	38
4.4 Taxa de crescimento .....	38
4.5 Medidas de Perfilometria .....	39
4.6 Medidas de Difração de Raios X .....	40
4.7 Difração de Raios X de alta resolução utilizando radiação Síncrotron.....	40
4.8 Microscopia de Força Atômica.....	42
4.9 Espalhamento Raman.....	42
4.10 Transmitância e Refletância no UV/Vis/NIR .....	42
4.11 Medidas de transporte elétrico.....	42
4.12 Testes Fotocatalíticos .....	43
5. Resultados .....	44
5.1 Simulação Computacional RSD.....	44
5.2 Medidas de taxa de deposição .....	48
5.3 Emissão do plasma .....	50
5.4 Morfologia Superficial.....	53
5.5 Difração de Raios X.....	55

5.6	Difração de Raios X de Alta Resolução usando Radiação Síncrotron.....	60
5.7	Espalhamento Raman.....	68
5.8	Transmitância na região do UV/Vis/NIR.....	72
5.9	Transporte elétrico.....	74
6.	Discussão.....	79
6.1	Otimização do crescimento do óxido de cobalto por <i>sputtering</i> reativo.....	79
6.2	Propriedades ópticas do $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	84
7.	Conclusões.....	87
8.	Referências.....	89
9.	Apêndice.....	95

## 1. Introdução

A deposição de filmes por *magnetron sputtering* tem importância tanto na indústria como na pesquisa científica devido a sua versatilidade em preparar diferentes materiais, como por exemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{GaN}$  (BRANDT, 2018; GRÜGER, 2004; JUNG, 2003; SCHIABER, 2013). Apesar de ser uma técnica versátil, a relação entre os parâmetros de deposição muitas vezes não são lineares, especialmente quando gases reativos são utilizados no processo de deposição (BERG, 2005). Portanto, aperfeiçoar o processo de crescimento de filmes utilizando *sputtering* reativo pode contribuir para deposições com altas taxas de crescimento e melhor controle da composição do filme.

Algumas das características da técnica de *sputtering* é possibilidade de obter filmes com boa aderência e depositados em grandes áreas, o que pode ser um atrativo para desenvolvimento de filmes para aplicação em fotocatalise. Devido a necessidade de tratamento de efluentes contaminados com resíduos, existe uma grande demanda para o desenvolvimento catalisadores que sejam eficazes para degradação de diversos corantes. O uso de catalisadores na forma de micro e nanoestruturas tem sido muito explorado e demonstrado resultados promissores (HUANG, 2014), entretanto após o processo fotocatalítico o catalizador e a solução precisam passar pelo processo de centrifugação. Devido à boa aderência dos filmes por *sputtering*, obter um fotocatalizador crescido por essa técnica permite eliminar o processo de centrifugação possibilitando o desenvolvimento de processos menos dispendiosos no tratamento de efluentes.

Diferentes semicondutores têm sido empregados na fotocatalise, entre eles destacam-se: óxido de zinco, óxido de níquel e dióxido de titânio (LITTER, 1999). Sendo que o  $\text{TiO}_2$  tem sido considerado o material mais promissor por apresentar foto estabilidade, baixo custo e ter atividade catalítica considerável (LINSEBIGLER, 1995). Apesar de todas essas qualidades, o  $\text{TiO}_2$ , na fase cristalina anatase tem energia do *gap* da ordem de 3,2 eV e na fase rutilo de aproximadamente 3,0 eV, com esses valores somente radiações que tenham comprimento de onda inferior a 380 nm são capazes de excitar os elétrons da banda de valência para banda de condução para ativar o fotocatalizador (LINSEBIGLER, 1995). Infelizmente o espectro de radiação solar natural tem menos de 5 % da intensidade total das

regiões abaixo deste comprimento de onda, limitando o aproveitamento da radiação solar incidente nos processos fotocatalíticos.

Diante deste cenário, vários trabalhos têm sido realizados para o desenvolvimento de uma fotocatalise eficiente utilizando fonte de luz visível. O espectro óptico do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta alta absorção na região do visível e têm demonstrado ser um material promissor na área de catálise, devido a sua eficiência na degradação de corantes como a Rodamina B e o azul de metileno (RAVI, 2015, 2017). Entretanto, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no interior do *band gap* apresenta uma possível banda de estados do  $\text{Co}^{3+}$  que tem gerado discrepância entre os valores de *band gap*, tendo valores atribuídos entre 0,9-2,95 eV (HOSNY, 2014; QIAO, 2013; THOTA, 2009). Portanto uma melhor compreensão sobre o espectro de absorção do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na região do visível e infravermelho próximo pode otimizar sua aplicação como um fotocatalizador.

Visando obter filmes com boas qualidades estruturais, deposições de filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre substratos cristalinos de safira-c ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c) e aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$ ) tem resultado em crescimentos epitaxiais através das técnicas de deposição por camada atômica (KLEPPER, 2007), deposição por laser pulsado (MATSUDA, 2015), epitaxia por feixe molecular (VAZ, 2009) e MOCVD (SHALINI, 2001). Porém, até o momento não existem relatos sobre crescimento epitaxial do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  utilizando a técnica de *magnetron sputtering* reativo. A motivação para o crescimento deste óxido com determinadas orientações cristalinas está relacionado com o fato do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  orientado no plano (220) ter demonstrado alta atividade catalítica para oxidação do monóxido de carbono, devido à exposição dos sítios ativos do  $\text{Co}^{3+}$  (XIAO, 2013). Já o crescimento orientado do plano (111) tem demonstrado resultados promissores em testes de eletrocatalise, onde o aumento da eficiência do catalisador é atribuída a orientação dos planos (111) que melhora a capacidade de adsorção-desorção de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ) (LIU, 2017) e tem mostrado interessantes propriedades elétricas para aplicações em dispositivos spintronicos (OLANIPEKUN, 2017).

As propriedades ópticas do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  também tem motivado estudos para aplicações em heterojunções de células fotovoltaicas (KUPFER, 2015; LOHAUS, 2016) e fotodetectores com junções  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  (PATEL, 2018).

O CoO tem demonstrado ser um material promissor para atuar como fotocatalisador em testes de hidrólise (LIAO, 2014), dispositivos *memristor* (NAGASHIMA, 2010) e a interface entre multicamadas ferromagnéticas e antiferromagnéticas do Co/CoO tem resultado no efeito de *exchange bias*, demonstrando que o material possui potencial para aplicações em dispositivos baseados em spintrônica (ÖZTÜRK, 2012).

Neste trabalho filmes de óxido de cobalto foram depositados utilizando a técnica de *magnetron sputtering reativo*. As amostras foram crescidas utilizando diferentes valores de potências e fluxos de oxigênio. Utilizando simulações computacionais, a influência dos parâmetros de deposição no processo de crescimento dos filmes foi estudada. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas foram caracterizadas utilizando diferentes técnicas e alguns filmes foram testados como fotocatalizador do corante Rodamina B.

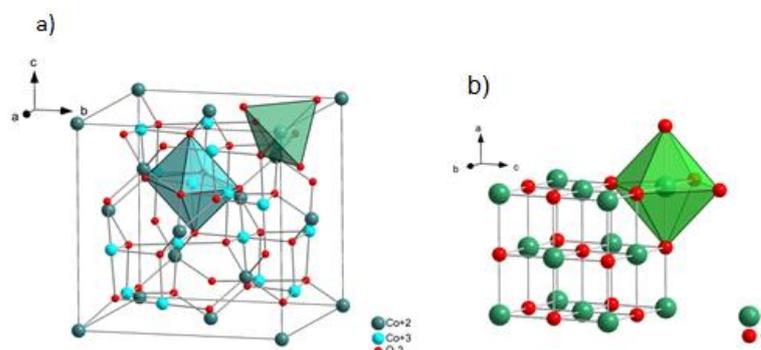
## 2. Fundamentação

### 2.1 Óxido de Cobalto

As duas fases estáveis em temperatura ambiente do óxido de cobalto são CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O monóxido de cobalto CoO cristaliza nas estruturas *rock-salt* (NaCl) (grupo espacial Fm3m) e hexagonal (grupo espacial P6<sub>3mc</sub>). A fase cúbica é a mais estável, enquanto a hexagonal sofre transição para cúbica numa temperatura de aproximadamente 340 °C (LIU, 2006). Devido a sua temperatura de Néel ser próxima a ambiente ( $T_N \sim 290$  K), o CoO apresenta grande interesse para aplicações em dispositivos magnéticos. Sendo este um material precursor no estudo da interação magnética que ocorre entre camadas ferromagnéticas e antiferromagnéticas, usando a junção Co-CoO, resultando no fenômeno *exchange bias* (MEIKLEJOHN, 1962). O interesse tecnológico deste efeito deve-se a aplicações em sensores magnéticos e cabeçotes de leitores baseados em dispositivos spintrônicos.

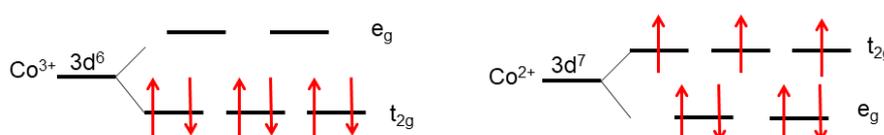
O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cristaliza na estrutura cúbica espinélio (Fd-3m) com parâmetro de rede  $a = 0,808$  nm. O material é um óxido de metal de transição com íons de cobalto com dois estados de valência, cujo espectro óptico apresenta alta absorção na região do infravermelho próximo e visível. Os íons de Co<sup>2+</sup> estão localizados nos

sítios tetraédricos e os íons de  $\text{Co}^{3+}$  estão localizados nos sítios octaédricos, como representados na figura 1.



**Figura 1:** Estruturas cristalinas do óxido de cobalto. a) Espinelio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e b) Cúbica  $\text{CoO}$ . As estruturas foram projetadas pelo Dr André L. J. Pereira.

O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é paramagnético a temperatura ambiente e sofre uma transição para o estado antiferromagnético em  $T_N = 40 \text{ K}$  (ROTH, 1964). A figura 2 apresenta de forma simplificada o diagrama da teoria de Campo Cristalino para a distribuição dos elétrons desemparelhados no  $\text{Co}^{2+}$  e emparelhados no  $\text{Co}^{3+}$  (CHEN, 2011).



**Figura 2:** Diagrama esquemático dos elétrons de acordo com a teoria do Campo Cristalino para  $\text{Co}^{3+}$  octaédrico e  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico.

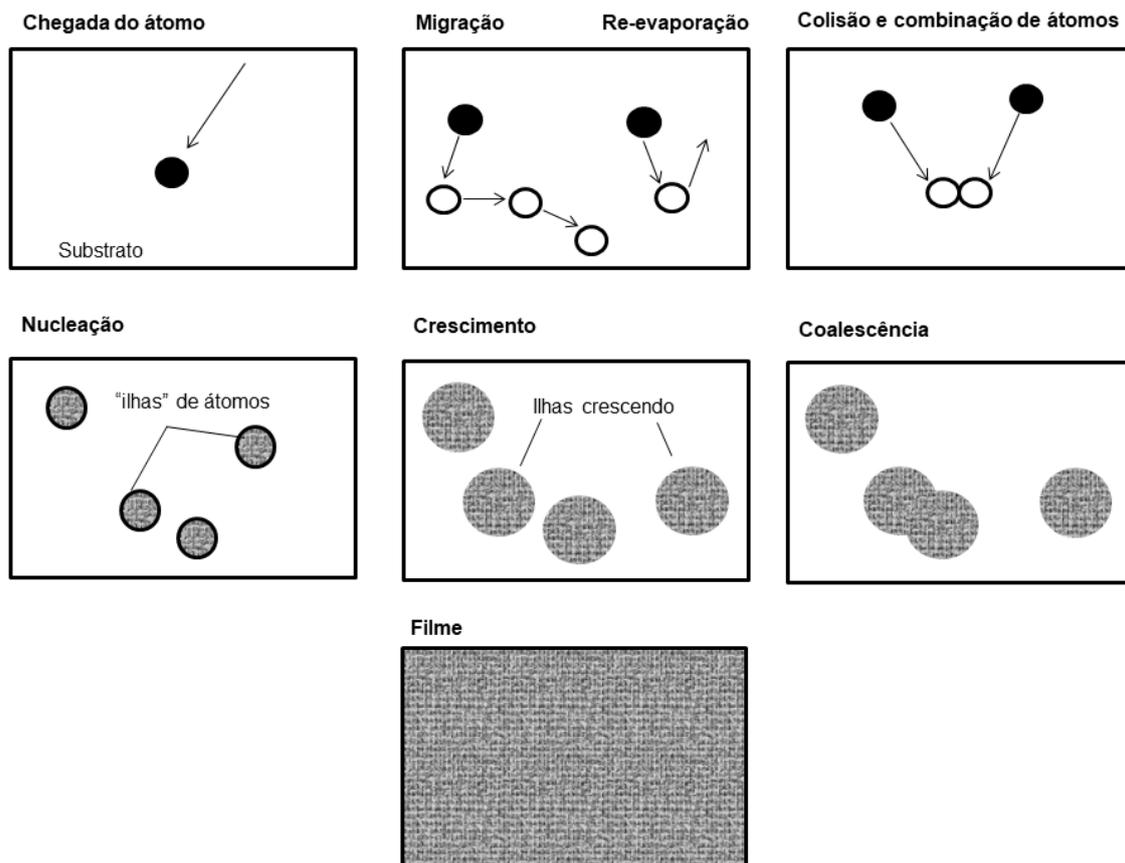
As absorções ópticas presentes em seu espectro estão relacionadas a transições eletrônicas entre os íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  e transições para o  $\text{O}^{2-}$ . A tabela 1 apresenta os valores de energia das transições do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Tabela 1-** Transições ópticas do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (QIAO, 2013)

Energia (eV)	Transição
0,83	$\text{Co}_{eg}^{2+} \rightarrow \text{Co}_{t2g}^{2+}$
0,95	$\text{Co}_{eg}^{2+} \rightarrow \text{Co}_{eg}^{3+}$
1,64	$\text{Co}_{t2g}^{3+} \rightarrow \text{Co}_{t2g}^{2+}$
1,84	$\text{Co}_{t2g}^{3+} \rightarrow \text{Co}_{eg}^{3+}$
2,62	$\text{O}2p \rightarrow \text{Co}_{t2g}^{2+}$

## 2.1 Crescimento de filmes

O processo de crescimento de um filme ocorre basicamente seguindo algumas etapas: nucleação, ilhas de crescimento, coalescência das ilhas de crescimento e a formação do filme. O crescimento do filme é algo bastante complexo, porém podemos descrever alguns dos principais fenômenos que ocorrem durante sua formação (SMITH, 1995). Para uma melhor compreensão das principais etapas de crescimento, é apresentado na figura 3 um esquema bastante simplificado.

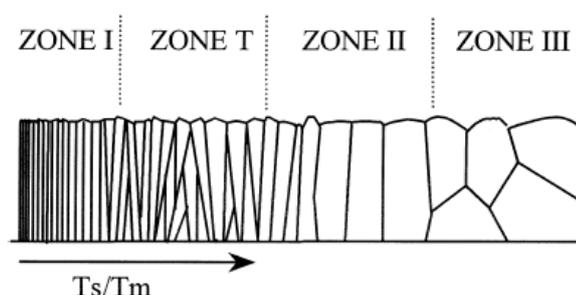


**Figura 3:** Processo simplificado das etapas de crescimento de um filme fino.

Inicialmente um átomo chega ao substrato e pode difundir sobre sua superfície e neste momento a interação entre o átomo e o substrato depende da energia de ligação e temperatura. O átomo que chega ao substrato pode ser adsorvido ou re-evaporado. Se o átomo foi adsorvido, este pode se ligar a outros átomos e tem início a etapa de nucleação. Uma vez formado vários núcleos, tem-se a formação de "ilhas" de crescimento, quando essas "ilhas" começam a se aglomerar sofrem uma

coalescência e em seguida a união delas resulta num filme (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995).

A microestrutura do filme pode sofrer algumas mudanças em função da temperatura do substrato. Porém essas mudanças não são contínuas, mas é possível identificar certos valores de temperatura onde essa mudança de microestrutura ocorre. Essas regiões de temperatura são definidas como zonas de crescimento e é estabelecido um modelo que relaciona a razão entre a temperatura do substrato ( $T_s$ ) e temperatura de *melting* do material ( $T_M$ ) (BARNA, 1998; SMITH, 1995). A figura4 apresenta um esquema dos modelos das zonas de crescimento.



**Figura 4:** Esquema simplificado representando a evolução estrutural de um filme em função da razão entre as temperaturas do substrato ( $T_s$ ) e *melting* ( $T_M$ ) do material. Fonte:(BARNA, 1998).

A zona de crescimento I esta relacionada com baixa temperatura do substrato e portanto a difusão dos átomos na superfície do substrato é desprezada. O cristal tem alta densidade de defeitos. Essa estrutura ocorre num intervalo de temperatura de  $0 < T_s/T_M < 0,2$ . Na região de crescimento T, a difusão na superfície já começa a ser relevante. Uma das características dessa zona são a orientação randômica dos cristais resultando num fraco efeito de textura e um filme espesso pode apresentar uma estrutura colunar. Essa região corresponde a faixa de temperatura  $0,2 < T_s/T_M < 0,4$ . Na zona de crescimento II a difusão é bastante ativa devido a alta temperatura do substrato. Neste caso, o filme apresenta boa homogeneidade e uma estrutura colunar ao longo de todo o filme. O crescimento na zona III apresenta uma formação de grãos equiaxiais, cujo crescimento é limitado por grãos vizinhos (SMITH, 1995).

Além da temperatura do substrato, no caso do processo de crescimento do filme pela técnica de *magnetron sputtering* reativo, um fluxo de partículas altamente energéticas podem colidir com o filme em formação e alterar o processo de

crescimento. A energia total pode ser descrita como uma soma de diferentes contribuições como apresentado na tabela 2 (DEPLA, 2015):

$$E_{\text{total}} = \underbrace{E_{\text{ion}} + E_{\text{el}}}_{\text{carga}} + \underbrace{E_{\text{pl}} + E_{\text{t}}}_{\text{plasma}} + \underbrace{E_{\text{gas}} + E_{\text{refl}}}_{\text{Gas sputter}} + \underbrace{E_{\text{sp}} + E_{\text{con}}}_{\text{átomos sputtered}}$$

**Tabela 2-** Breve descrição do fluxo de partículas presentes no processo de *sputtering* (DEPLA, 2015).

Partícula	Símbolo	Descrição
Elétrons	$E_{\text{el}}$	Fluxo de energia devido a incidência de elétrons
Elétrons	$E_{\text{ion}}$	Fluxo de íons no substrato
Átomos, moléculas	$E_{\text{sp}}$	Energia cinética dos átomos ejetados do alvo
Átomos, moléculas	$E_{\text{cond}}$	Formação de composto e condensação de espécies metálicas no substrato
Átomos, moléculas	$E_{\text{refl}}$	Partículas refletidas do alvo
Átomos, moléculas	$E_{\text{gas}}$	Colisões de átomos no gás
Fótons	$E_{\text{pl}}$	Fluxo de energia devido a radiação do plasma, aproximadamente 14 eV será transferido para o plasma por ionização do átomo de Ar.
Fótons	$E_{\text{t}}$	Radiação térmica

Dentre as espécies presentes no plasma, os íons negativos principalmente os  $O^-$  são os mais preocupantes durante o processo de crescimento por *sputtering* reativo. Análises de espectroscopia mostram que esses íons são acelerados com o mesmo valor da tensão de bias em direção ao substrato podendo causar danos significativos no filme em crescimento (MAHIEU, 2009).

### 3. Métodos e Técnicas

#### 3.1 Sputtering

O processo de *sputtering* ocorre numa câmara de deposição onde uma tensão suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos situados numa área com baixa pressão de gás, este pode ser ionizado e uma descarga elétrica pode se formar (CHAPMAN, 1980). A sustentação dessa descarga é mantida porque os íons positivos são acelerados em direção ao cátodo e essa colisão íon-cátodo resulta na emissão de elétrons secundários que são então acelerados em na direção do campo elétrico, podendo então gerar novos íons (CHAPMAN, 1980). O plasma possui íons, elétrons e espécies neutras e os principais mecanismos que ocorrem no plasma são: Ionização na qual um elétron colide com um átomo e remove um elétron deste, como exemplo a reação  $e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$ . Excitação ocorre quando um elétron de um átomo realiza uma transição para um nível de energia maior, junto com a ionização pode ocorrer uma reação  $e + Ar \rightarrow Ar^* + e$  onde o estado excitado é

convencionalmente representado por um “\*” como por exemplo Ar\*. E o fenômeno de relaxação, que é responsável pelo brilho da descarga do plasma sendo esse fenômeno o inverso da excitação, ou seja o elétron que estava num estado excitado retorna para o seu estado original onde cada transição é acompanhada por emissão de um fóton com uma energia específica que é devido a diferença de energia entre o estado excitado e original. Recombinação é um processo onde os íons positivos presentes na descarga capturam um elétron e se combinam para formar átomos neutros. Para manter o estado “estacionário” da densidade de elétrons e íons, o processo de recombinação deve ser equilibrado com o processo de ionização (CHAPMAN, 1980).

Quando um íon colide com uma superfície (alvo), alguns fenômenos podem ocorrer como, por exemplo: reflexão destes íons, ejeção de elétrons secundários, e uma série de colisões entre íons e átomos do alvo pode possibilitar a ejeção de alguns desses átomos do alvo, processo chamado de *sputtering*. A eficiência com que os átomos são ejetados da superfície do alvo é chamada de *sputtering yield* que possui uma relação diretamente proporcional entre a massa do íon e do átomo do alvo ( $\alpha$ ) e com a energia que o íon chega a superfície do alvo e inversamente proporcional a energia de ligação dos átomos do alvo ( $\Delta_s H$ ), portanto temos que o *sputtering yield* pode ser escrito como (SMITH, 1995):

$$Y = \frac{4,2\alpha S_n}{\Delta_s H} \left( \frac{\text{átomos}}{\text{íon}} \right) \text{ (Equação 3.1)}$$

onde  $S_n$  é conhecido como *stopping power* que esta relacionado com a profundidade de penetração dos íons (eV. nm<sup>2</sup>/átomo).

O material que irá sofrer o processo de *sputtering*, chamado de alvo do *sputtering*, está no cátodo no circuito elétrico onde é aplicada uma voltagem negativa. O substrato que terá o filme depositado é colocado em um ânodo aterrado eletricamente e posicionado a poucos centímetros de distância do alvo. Os eletrodos se encontram dentro de uma câmara que está em vácuo. Um gás inerte, geralmente Argônio é introduzido na câmara com uma determinada pressão de trabalho. Devido ao campo elétrico estabelecido entre os dois eletrodos, os elétrons serão acelerados podendo colidir com átomos de Ar, produzindo sua ionização. Quando íons de Ar colidem com o cátodo, pode ocorrer a ejeção de átomos do alvo. Os átomos ejetados do alvo seguem determinadas distribuições espaciais, uma fração desses

chegam aos substratos (anodo) e aderem a estes dando início ao processo de formação do filme (CHAPMAN, 1980).

A emissão de elétrons secundários é fundamental para sustentar a descarga do plasma. Considerando um alvo metálico e com sua superfície livre de óxido, é possível estimar o valor do *yield* dos elétrons secundários através da relação (DEPLA, 2015):

$$\gamma_e = 0,016(E_i - 2\phi) \text{ (Equação 3.2)}$$

Onde  $E_i$  é a energia de ionização do íon que colide com a superfície metálica, que no caso do Ar é 15,76 eV e  $\phi$  a função trabalho do metal.

Neste trabalho, temos que a emissão de elétrons secundários devido a colisão entre o íon de argônio com o alvo de cobalto é estimada em 0,09 (elétrons/íon).

Conhecendo a emissão de elétrons secundários, é possível calcular o fluxo iônico (ion/(cm<sup>2</sup>.s)) através da equação (DEPLA, 2015):

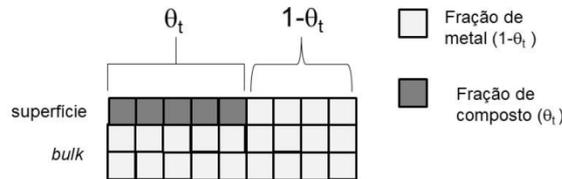
$$I_c = \frac{I}{e(1+\gamma_e)A_t} \text{ (Equação 3.3)}$$

Com  $e$  carga elementar e  $A_t$  área efetiva do alvo em cm<sup>2</sup>.

### 3.2 Simulação do Regime de Deposição: Modelos de Berg e Depla

A técnica de deposição de filmes por *sputtering* é versátil, porém, a admissão de um gás reativo envolve processos físicos complexos cuja relação entre a pressão parcial do gás reativo e seu respectivo fluxo em muitos casos não são lineares (SÄRHAMMAR, 2013). Alguns modelos foram desenvolvidos para simular o processo de *sputtering reativo*. No modelo de Berg (BERG, 2005) o consumo de gás reativo ocorre devido a reações com o alvo, átomos que sofreram o *sputtering*, e espécies que são exauridas através da bomba de vácuo. A reação química entre o gás reativo e o alvo resulta na formação de uma camada de óxido na sua superfície (formação de composto), condição essa chamada de alvo “envenenado”. No referido modelo assume-se que o processo de quimissorção das moléculas do gás reativo é responsável pela formação do composto na superfície do alvo. Para complementar o modelo de Berg, foi desenvolvido o modelo de Depla (DEPLA, 2007), onde é adicionado o fenômeno de implantação das espécies quimissorvidas no alvo. A implantação é dada como um processo onde os átomos quimissorvidos são introduzidos no “*bulk*” do alvo devido ao bombardeamento do gás inerte. O modelo de Depla considera que a superfície do alvo é composta por uma fração metálica e uma fração de composto, resultante dos fenômenos de quimissorção e implantação.

A figura 5 mostra um esquema simplificado da superfície do alvo composta por átomos do metal e átomos do composto. Onde a fração de metal é  $(1-\theta_t)$  e a do composto é  $(\theta_t)$ .



**Figura 5:** Representação simplificada do modelo da superfície do alvo durante o processo de reação. A superfície do alvo tem uma fração de metal  $(1-\theta_t)$  e uma fração de composto  $(\theta_t)$ .

Nos modelos de Berg (BERG, 2005) e Depla (DEPLA, 2007) o *sputtering yield* médio é um balanceamento dos valores do *yield* do metal e do composto. Devido a essa dinâmica, quanto menor a formação do composto no alvo, maior o valor do *sputtering yield* do metal o que resulta numa taxa de deposição maior. A utilização dos modelos de Berg e Depla permite analisar em qual regime de deposição ocorreu o crescimento do filme. As características de um regime “envenenado” são a alta pressão parcial do gás reativo e baixa taxa de deposição, resultantes de altas frações de óxidos formadas no alvo (formação do composto). Já o regime metálico a pressão parcial do gás reativo é baixa e taxa de deposição é alta devido ao alvo estar sofrendo menos processos de contaminação pelo gás reativo (diminuição da fração de composto) (DEPLA, 2007).

O gás reativo que entra na câmara de vácuo ( $q_0$ ) é consumido por reações com o alvo ( $q_t$ ), material que foi ejetado do alvo ( $q_s$ ) e ação da bomba de vácuo ( $q_p$ ). A equação de equilíbrio envolvendo essas reações pode ser escrita como (DEPLA, 2015):

$$q_0 = q_t + q_s + q_p \quad (\text{Equação 3.4})$$

No modelo estacionário, a quantidade de gás reativo que é consumido pela bomba de vácuo (moléculas/s) é dado por (DEPLA, 2015):

$$q_p = \frac{PS}{kT} \quad (\text{Equação 3.5})$$

onde P é a pressão parcial do gás reativo, S a velocidade de bombeamento ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), k a constante de Boltzmann e T a temperatura do gás.

A fração convertida em óxido na superfície do alvo ( $\theta_t$ ), que é definida como a fração de composto formado devido ao processo de quimissorção das moléculas do gás reativo. Essa formação do composto depende do fluxo de moléculas que chegam na superfície do alvo (DEPLA, 2015):

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde  $P$  é pressão parcial do gás reativo,  $m$  a massa do gás reativo,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

As moléculas de gás reativo chegam na superfície do alvo e podem aderir neles. Considerando um modelo simples de quimissorção, a probabilidade de aderência no alvo depende do valor de *sticking coefficient* ( $\alpha_t$ ) e da conversão do alvo metálico para o composto. Quando a superfície do alvo está completamente convertida em composto  $\theta_t = 1$ , e probabilidade de aderência é zero. No método estático, a fração do alvo convertida em composto é (DEPLA, 2015):

$$\theta_t = \frac{2\alpha_t F}{2\alpha_t F + Z I_c Y_c} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde  $F$  é o fluxo de moléculas,  $\alpha_t$  o *sticking* coeficiente do gás reativo no alvo,  $I_c$  corrente de descarga,  $Y_c$  *sputtering yield* do composto e  $Z$  estequiometria no alvo.

O consumo das moléculas de oxigênio pelo alvo devido ao processo de quimissorção é dado por (DEPLA, 2015):

$$q_t = \alpha_t F (1 - \theta_t) A_t \quad (\text{Equação 3.8})$$

### 3.3 TRIM-Transporte de íons na Matéria

A simulação computacional do espalhamento de íons energéticos no material tem sido utilizada para estudos de implantação iônica, análises de danos devido à radiação, *sputtering* e reflexão e transmissão de íons (BIERSACK, 1984). O TRIM pertence ao pacote de programas (SRIM), que permite o cálculo de *stopping* e *range* dos íons na matéria numa faixa de energia de 10 eV até 2 GeV . O método de Monte Carlo utilizado pelo programa permite um rigoroso tratamento do espalhamento elástico considerando efeitos de superfície e interface e a determinação da distribuição de energia dos íons através de algoritmos estatísticos (BIERSACK, 1984). Para o cálculo é utilizado um grande número de íons individuais que vão colidir no alvo. Neste modelo o alvo é considerado amorfo com átomos posicionados aleatoriamente, ignorando as propriedades da rede cristalina. Os parâmetros de *input* necessários para realizar as simulações são: tipo de íon e sua respectiva

energia e o alvo (algumas especificações como espessura, densidade e energia de ligação). Após a simulação, uma lista de *outputs* é gerada contendo *ion range*, energia cinética dos íons ejetados do alvo (*sputtered*) e refletidos, *sputtering yield*, vacâncias produzidas no alvo dentre outros. O TRIM permite ao usuário escolher alguns tipos de cálculo, neste trabalho foi utilizado o *Calculation of Surface Sputtering*, onde o TRIM determina que o íon tenha uma colisão em cada monocamada do alvo, permitindo maior precisão no cálculo do *sputtering yield*.

### 3.4 Transmitância no UV/Vis/NIR

A espectroscopia na região do UV/Vis/NIR tem ampla aplicação na caracterização óptica de filmes finos, pois é uma técnica que permite analisar as propriedades eletrônicas dos materiais. Para obter o espectro de transmitância, é utilizado um espectrofotômetro que emite radiação na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

O óxido de cobalto na fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta em seu espectro óptico bandas de absorção na região do infravermelho próximo, dificultando a produção das franjas de interferência, as quais são fundamentais para realizar o tratamento matemático que permite obter o valor da espessura do filme na região de baixa absorção do espectro e para em seguida calcular o coeficiente de absorção óptica do material utilizando modelos como, por exemplo, de Cisneros (CISNEROS, 1998). Portanto, para o cálculo do coeficiente de absorção dos filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  deste trabalho, foi utilizada a relação entre a transmitância e refletância das amostras e seu valor de espessura obtidos das medidas de perfilometria. A estimativa do coeficiente de absorção (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) do material foi realizada utilizando a equação:

$$\alpha \cong \ln \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right) * \frac{1}{h} \quad (\text{Equação 3.9})$$

onde  $R$  é a refletância,  $T$  a transmitância e  $h$  a espessura (em cm) da amostra. Essa expressão é válida quando  $R^2 \times e^{-\alpha h} \ll 1$ , ou seja quando o produto do coeficiente de absorção pela espessura for relativamente grande em comparação a  $R^2$ .

Quando a energia de um fóton incidente na amostra é maior do que o *gap* de energia do material, ocorre um aumento abrupto na absorção da radiação incidente. Se o mínimo da banda de condução ocorrer no mesmo ponto onde esta o máximo da banda de valência, o material apresenta um *gap* direto. Porém, existem vários materiais onde o máximo e mínimo dessas bandas ocorrem em pontos diferentes no espaço  $k$  sendo necessário que um fônon também participe do processo de

transição entre as bandas. Materiais com esse tipo de transição são conhecidos por ter um *band gap* indireto (ASHCROFT, 1976). Neste trabalho a determinação do *gap* óptico dos filmes foram realizadas através da construção do gráfico de  $(\alpha)^n$  vs  $(h\nu)$ , sendo  $n = 1/2$  para uma transição direta e  $n = 2$  para um semicondutor com transição indireta e realizando uma extrapolação da região aproximadamente linear do gráfico, onde a intersecção desta região com o eixo de energia é o valor do *gap* (PANKOVE, 1971).

### 3.5 Transporte elétrico

Para caracterização elétrica de um filme semicondutor, um dos primeiros procedimentos a ser feito é a deposição dos contatos elétricos. A escolha do metal utilizado para depositar o contato é importante pois, dependendo da função trabalho do material e do semicondutor, ela irá resultar num contato Ôhmico ou não Ôhmico. É possível estimar se um contato depositado sobre amostra vai apresentar um contato Ôhmico através da equação (VARGHESE, 2012):

$$\Delta = \frac{1}{2}E_g - \Phi_M + \Phi_S \text{ (Equação 3.10)}$$

Onde  $E_g$  é o *band gap* do semicondutor,  $\Phi_M$  função trabalho do metal e  $\Phi_S$  função trabalho do semicondutor que no caso do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é 4,5 eV (VARGHESE, 2012). O resultado da equação sugere que para um valor de  $\Delta < 0$ , é obtido um contato Ôhmico, enquanto que para  $\Delta > 0$  um contato não Ôhmico.

Medidas de transporte elétrico possibilitam identificar os possíveis mecanismos de transporte no material, considerando que cada mecanismo possui um comportamento característico em função da temperatura. O transporte elétrico via estados estendidos ocorre através de portadores que possuem mobilidade muito maior do que aqueles dos estados localizados. Por ser fortemente dependente da temperatura, frequentemente a condução via estados estendidos é dominante em altas temperaturas. Em regime ativo, a condutividade elétrica de um semicondutor em função da temperatura,  $\sigma(T)$ , pode ser escrita como (ROBERTS, 1980):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \text{ (Equação 3.11)}$$

Sendo  $E_a$  a energia de ativação,  $\kappa$  a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

No caso de semicondutores amorfos, esses apresentam uma considerável densidade de estados localizados no interior do *band gap* separando as bandas de valência e condução. Caso esses estados não estejam ocupados, os estados localizados proporcionam uma possível alternativa para o transporte do elétron em paralelo com a condução dos estados estendidos. Porém a mobilidade dos elétrons no estado localizado é muito menor que no estado estendido, entretanto em baixa temperatura o número de elétrons ativados na banda de condução pode ser pequeno o suficiente para permitir que a condução de estados localizados seja predominante. Este transporte via estados localizados é proporcional a  $T^{-(1/4)}$  (ROBERTS, 1980).

Medidas de fotocondutividade permitem analisar a resposta da condutividade do material em função da excitação com uma determinada energia. Os fótons incidentes produzem cargas livres aumentando a condutividade do material. Considerando apenas um tipo de portador, elétron, por exemplo. Neste caso os fótons incidentes podem produzir um aumento tanto de fotoportadores  $\Delta n$  assim como da mobilidade  $\Delta \mu$ , a fotocondutividade  $\Delta \sigma$  no material será (BUBE, 1992):

$$\Delta \sigma = q \Delta \mu \Delta n \quad (\text{Equação 3.12})$$

O resultado desta medida pode ser relacionado com a qualidade do material a ser analisado. O número de fótons absorvidos por segundo é determinado multiplicando a potência absorvida (W) / energia do correspondente fóton. Essa relação é considerada como a taxa de geração de portadores (G) (BUBE, 1992). No caso de apenas um tipo de portador dominante, temos:

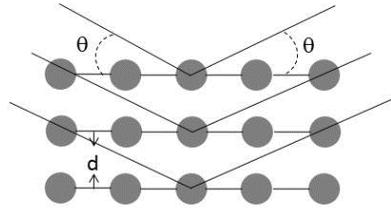
$$\Delta \sigma / eG = \mu \tau \quad (\text{Equação 3.13})$$

Onde  $\tau$  é o tempo de vida médio dos portadores, e o produto  $\mu \tau$  representa uma fotossensibilidade do fotocondutor para determinada fotoexcitação.

### 3.6 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X permite analisar de forma não destrutiva a estrutura de um material. Quando um conjunto de planos cristalográficos dispostos paralelamente um ao outro, separados com uma distância interplanar  $d$  é irradiado por ondas de raios X com um ângulo de incidência  $\theta$ , são observados padrões de

difração devido à interação do feixe de raios X com os planos da rede. A figura 6 apresenta um esquema simplificado do processo.



**Figura 6:** Reflexão de Bragg de uma família de planos separados por uma distância  $d$ .

Este fenômeno ocorre devido ao efeito de interferência da radiação decorrente das múltiplas reflexões nos planos paralelos do cristal e a diferença de caminho por cada raio emergente no cristal. A mudança de fase da onda de raios X depende do arranjo atômico entre os planos. Quando os raios emergentes saem fora de fase, ocorre uma interferência destrutiva anulando a intensidade do feixe refletido. Porém dado que a diferença de caminho é  $2d\sin\theta$ , vai ocorrer uma interferência construtiva das ondas refletidas quando  $2d\sin\theta$  for múltiplo de um comprimento de onda ( $n$ ). A lei de Bragg é escrita como (CULLITY, 1978):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equação 3.14})$$

Onde  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo da radiação incidente e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação.

Medidas na configuração  $\theta$ - $2\theta$  são importantes para a identificação das fases do material e a posição do pico de difração  $2\theta$  permite obter informações dos parâmetros de rede e tensão. É possível obter uma estimativa do tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de *Scherrer*, onde é relacionado a largura à meia altura do pico com o tamanho médio do cristalito. Mas é importante ressaltar que este tamanho médio é apenas uma estimativa, pois sua equação não leva em conta o efeito do *stress* provocado pelo contorno dos grãos cristalinos (CULLITY, 1978).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (\text{Equação 3.15})$$

Onde  $t$  é a estimativa do tamanho médio dos cristalitos,  $B$  é a largura à meia altura do pico de difração em radianos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação, a

constante 0,9 é uma aproximação esférica do cristalito para efeito de cálculo e  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg referente à posição do pico.

Ao analisar o difratograma de um material, é importante considerar os efeitos de *stress* sobre os picos de difração. O *stress* pode ser compressivo ( $\sigma < 0$ ) causando uma diminuição do espaçamento de rede ou tensivo ( $\sigma > 0$ ) resultando num aumento do espaçamento de rede. Se os grãos estão com um *stress* tensivo o espaçamento interplanar aumenta e as linhas de difração correspondentes sofrem um deslocamento para ângulos menores. Se o material estiver com compressão, a distância entre os planos diminui e as posições dos picos apresentam um *shift* para ângulos maiores (CULLITY, 1978).

A distância entre dois planos é dado pelo espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  com os correspondentes índices de Miller dos respectivos planos de rede. Para o sistema cúbico, o espaçamento interplanar depende do parâmetro de rede  $a$  e dos índices de Miller ( $hkl$ ) (CULLITY, 1978):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{Equação 3.16})$$

A distribuição de orientação num filme policristalino raramente é isotrópica. Porém pode haver situações onde uma determinada direção cristalográfica  $[hkl]$  esteja preferencialmente orientada em relação ao referencial da amostra. Esta anisotropia de orientação de cristalito é chamada de textura ou orientação preferencial, sendo esse efeito facilmente identificado numa medida  $\theta$ - $2\theta$  onde o padrão de difração mostra um acentuado aumento de determinadas intensidades  $I_{hkl}$  de reflexões de Bragg e diminuição de outras, quando comparado com um padrão de grãos orientados aleatoriamente (BIRKHOLZ, 2006).

Quando um material apresenta efeitos fortes de textura e somente algumas reflexões do padrão de difração, é possível aplicar a técnica de *rocking curve*. Medidas de *rocking curve* permitem analisar o efeito de textura de determinados planos cristalográficos, através de uma sondagem da orientação do filme em relação à superfície do substrato. Um pico de Bragg é escolhido para fazer a investigação, enquanto a amostra é varrida (*rocked*) nas proximidades do ângulo de Bragg, o valor da largura a meia altura do pico analisado esta relacionado com a orientação preferencial da amostra (BIRKHOLZ, 2006).

Caso seja observado que uma amostra apresenta uma determinada orientação, pode ser que existam cristalitos com orientações aleatórias, portanto é necessário aplicar técnicas que permitam determinar o grau de orientação. Uma técnica muito utilizada é o  $\phi$ -Scan. Nesta configuração, o difratômetro é ajustado na posição  $2\theta$  que se encontra a reflexão do plano a ser estudado e então é variado apenas o ângulo azimutal  $\phi$  (BIRKHOLZ, 2006).

Em muitos processos de crescimento de filmes, é necessário realizar o aquecimento do substrato para obter a estrutura desejada. Porém este aquecimento pode resultar num *strain* térmico devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e substrato ( $\Delta\alpha$ ). Considerando uma temperatura de deposição ( $T_{dep}$ ), o *strain* térmico do filme após atingir a temperatura ambiente pode ser calculado utilizando a equação abaixo (BIRKHOLZ, 2006):

$$\sigma_T = (T_{dep} - T)\Delta\alpha \text{ (Equação 3.17)}$$

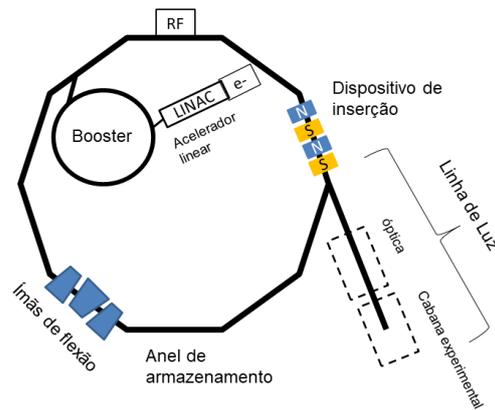
Onde  $T_{dep}$  é a temperatura de deposição,  $T$  a temperatura ambiente e  $\Delta\alpha$  a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do substrato e filme.

### 3.7 Introdução à radiação Síncrotron

O objetivo de um laboratório Síncrotron é produzir radiação eletromagnética de alto fluxo e alto brilho numa ampla faixa do espectro eletromagnético (infravermelho, ultravioleta e raios X). A emissão da radiação síncrotron foi prevista em 1944 teoricamente pelo ucraniano Dmitri Iwanenko e pelo russo Isaak Pomeranchuk. Em 1947 essa radiação foi observada experimentalmente nos laboratórios de pesquisa da *General Electric*. Desde então, a luz síncrotron tem contribuído para caracterização e o desenvolvimento de novos materiais em diversas áreas, abrangendo técnicas que permitem realizar medidas em diferentes condições e pressões.

Num acelerador síncrotron, o feixe de elétrons se desloca em órbitas circulares por um conjunto de ímãs. As principais estruturas de um laboratório síncrotron serão brevemente descritas a seguir: O acelerador linear é onde os elétrons são produzidos normalmente por emissão termiônica e acelerados com energia de aproximadamente 100 MeV. Em seguida os elétrons do acelerador linear são injetados no *booster* e submetidos a uma aceleração ainda maior e injetados periodicamente no anel de armazenamento. O anel de armazenamento é um tubo onde os elétrons circulam com energia cinética da ordem de GeV com velocidade

próxima à da luz. O caminho desses elétrons dentro do anel é mantido através de uma matriz de ímãs conhecidas como rede magnética, sendo que os três ímãs mais importantes dessa rede são os ímãs de dipolo ou flexão que produzem a mudança do caminho do elétron, ímãs de quadrupolo que tem a função de focar o feixe de elétrons e compensar a repulsão de Coulomb entre os elétrons e ímãs sextupolos que são responsáveis por corrigir aberrações cromáticas devido ao foco produzido pelo quadrupolo. As linhas de luz são colocadas tangencialmente ao anel de armazenamento, ao longo dos eixos dos dispositivos de inserção e tangencialmente aos ímãs de flexão (WILLMOTT, 2011). A figura 7 apresenta um esquema simplificado com os principais componentes do acelerador.



**Figura 7:** Esquema simplificado dos componentes mais importantes de uma fonte de luz síncrotron.

Para gerar alta intensidade de radiação síncrotron, a estrutura do anel contém dispositivos conhecidos como *wiggler* e onduladores. A utilização de uma série de ímãs de flexão permite aumentar a intensidade do feixe utilizando basicamente uma série de polos magnéticos, dispositivo conhecido com *wiggler*, onde os dipolos são organizados com polaridade alternada, de tal forma que os elétrons estão basicamente movendo-se em linha reta exceto por pequenas ondulações onde a radiação é emitida. A principal vantagem do *wiggler* é a possibilidade de obter um espectro de ampla faixa com grande intensidade, porém, sua desvantagem é que nos experimentos geralmente são necessários apenas pequenas faixas do espectro resultando numa inutilização de boa parte da radiação do *wiggler*. Com o avanço da tecnologia, os aceleradores passaram a usar onduladores ao invés de *wigglers*. Estes consistem de arranjos periódicos de ímãs dipolares gerando um campo magnético estático alternado que desvia o feixe dos elétrons numa trajetória senoidal. Por efeitos de interferência da radiação emitida a intensidade é

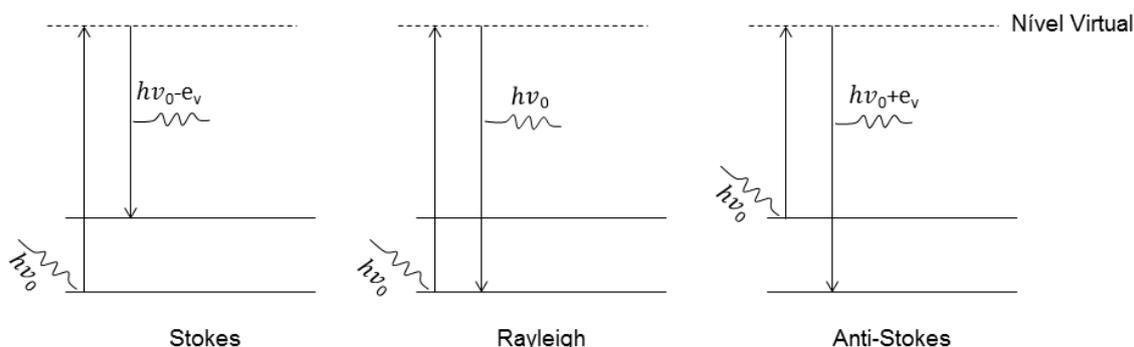
concentrada em certas energias, mantendo o brilho, os elétrons perdem energia sendo, portanto necessárias unidades de fontes de radio frequência (RF) para fornecer energia para os elétrons (WILLMOTT, 2011).

Uma das propriedades mais importantes da radiação síncrotron são o fluxo e o brilho. A qualidade da fonte de luz depende de obter a maior quantidade de luz possível na amostra a ser analisada por unidade de área e tempo. O fluxo pode ser definido como número de fótons por segundo que passa por uma unidade de área. O brilho está relacionado com a maneira como o fluxo é distribuído num determinado espaço e determina o limite o qual o feixe de raios X pode ser focalizado (WILLMOTT, 2011).

### 3.8 Espalhamento Raman

O efeito Raman foi previsto por Smekal (1923) e descoberto experimentalmente por Raman (1928). É uma técnica fotônica que fornece informação estrutural e química do material e não é necessário nenhum tipo de preparação da amostra para realizar a análise (SALA, 2008).

Na medida de espalhamento Raman, um laser com uma determinada potência emite fótons que passam por um jogo de espelhos, lentes e filtros, até incidirem de maneira colimada na amostra, a radiação espalhada é direcionada para um espectrômetro de alta resolução e em seguida para uma câmera CCD ou detector, onde o sinal da amostra é coletado. A figura 8 apresenta de maneira simplificada as transições envolvidas no espalhamento Raman.



**Figura 8:** Diagrama de níveis de energia mostrando as transições básicas envolvidas no espalhamento Raman.

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia  $h\nu_0$ , passa para um estado intermediário ou “virtual” e

em seguida decai para um estado vibracional excitado, de energia  $h\nu_v$ . O fóton espalhado,  $h(\nu_0 - \nu_v)$ , terá energia menor do que o incidente. O espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia  $h(\nu_0 + \nu_v)$  (Sala, 1996).

Com o objetivo de obter informações sobre orientação molecular e simetria das vibrações, é possível utilizar a técnica de Raman polarizado. Na qual são obtidos espectros com polarização perpendicular ou paralela à polarização do laser na amostra. Tal procedimento é feito colocando um polarizador no caminho do feixe entre a amostra e o espectrômetro, e o operador seleciona a polarização. Uma informação importante que pode ser obtida através da técnica de Raman polarizado é a caracterização das simetrias de vibração, as quais podem ser realizadas usando o cálculo da razão de despolarização ( $\rho$ ) (ALLEMAND, 1970):

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (\text{Equação 3.18})$$

onde  $I_{\perp}$  é o valor da intensidade do pico Raman para polarização perpendicular e  $I_{\parallel}$  é a intensidade para polarização paralela em relação ao laser. A vibração de determinado modo Raman será considerada polarizada se a razão de despolarização for menor que 0,75 ( $\rho < 0,75$ ), caso ele seja maior que esse valor a vibração será considerada não polarizada (ALLEMAND, 1970).

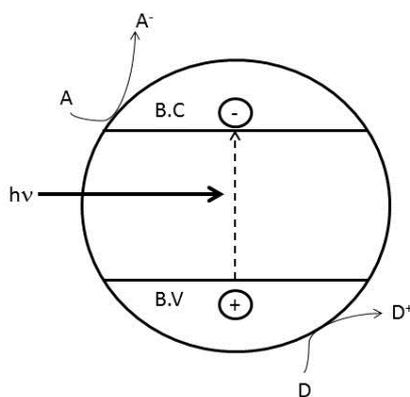
Para o caso da estrutura do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  orientado na direção (111) o espalhamento da radiação varia com um determinado de ângulo ( $\varphi$ ) entre a polarização incidente e espalhada cuja intensidade dos modos variam com a seguinte regra de seleção (HADJIEV, 1988):

$$I \sim \begin{cases} \cos^2 \varphi \text{ para } A_{1g} \\ \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1 \text{ para } E_g \\ 1 - \frac{1}{3} \sin^2 \varphi \text{ para } F_{2g} \end{cases}$$

### 3.9 Fotocatálise Heterogênea

A motivação para estudar fotodegradação de corantes surgiu devido à necessidade de tratar águas contaminadas resultantes da atividade industrial do setor têxtil que é responsável por 15 % da produção mundial de corantes. Além

deste, setores como indústrias de papel, alimentícia e farmacêutica também geram vários corantes como resíduo de suas atividades (CHEN, 2010). Buscando uma solução para este problema, a fotocatalise heterogênea é uma técnica que tem sido empregada no processo de descontaminação ambiental para minimizar o impacto desses corantes na natureza. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um esquema simplificado do processo de fotodegradação é mostrado na figura 9.



**Figura 9:** Esquema simplificado do processo de fotocatalise

Ao incidir uma radiação no fotocatalizador com energia maior que seu *band gap*, elétrons da banda de valência são promovidos para banda de condução criando buracos na banda de valência. Os elétrons e buracos podem se recombinar na superfície ou podem ser “presos” em estados de superfícies onde podem reagir com as espécies de doadores (D) ou aceitadoras (A) adsorvidas próximo à superfície das partículas, dando início a reações de óxido-redução. As lacunas criadas na banda de valência criam um potencial suficientemente positivo para gerar radicais  $\text{HO}^\bullet$  e o potencial da banda de condução pode gerar radicais superóxidos  $\text{O}_2^{\bullet-}$  a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor podendo então oxidar o contaminante orgânico dando início ao processo de degradação das moléculas do corante (LITTER, 1999).

Os valores dos potenciais das bandas de valência ( $E_{BV}$ ) e condução ( $E_{BC}$ ) são importantes para que um material possa se tornar um fotocatalizador. Através da relação de eletronegatividade de Mulliken (LONG, 2006), pode ser feita uma estimativa dos potenciais das bandas do semicondutor utilizando as equações a seguir.

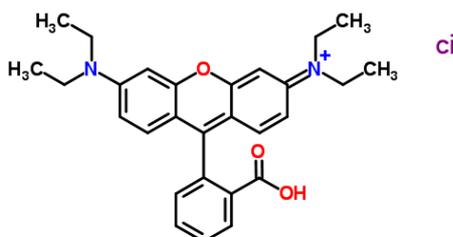
$$E_{BV} = \chi - E_C - 0,5E_g \quad (\text{Equação 3.19})$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (\text{Equação 3.20})$$

Onde  $E_c = 4,5$  eV a qual refere-se a energia dos elétrons livres do átomo de hidrogênio,  $E_g$  é o valor de *band gap* do material e  $\chi$  a eletronegatividade do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que é de 5,903 eV (LONG, 2006).

Dado que o potencial padrão para formação de radicais superóxidos  $\text{O}_2^{\bullet-}$  é de -0,28 eV e dos radicais de hidroxila  $\text{OH}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}$  2,27 eV (RAVI, 2017). Portanto para ativar um fotocatalizador, é necessário que os potenciais da banda de valência e condução tenham valores próximos aos potenciais de formação de superóxidos e radicais hidroxilas.

Neste trabalho foi utilizado o corante orgânico Rodamina B para os testes fotocatalíticos. A Rodamina B é um corante com aparência vermelha próxima ao violeta e pertence à família dos compostos orgânicos conhecidos como fluoronas, sua fórmula molecular é  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ . A figura 10 apresenta sua estrutura.



**Figura 10:** Estrutura principal do corante de Rodamina B.

Esse corante foi desenvolvido em 1887 por Ceresole e é utilizado na indústria têxtil, de papel, como traçante em águas para análise de taxa e direção de fluxo dentre outras aplicações no setor químico.

## 4. Procedimentos Experimentais

### 4.1 Preparação das amostras

Os filmes de óxido de cobalto foram preparados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo DC, utilizando um sistema de deposição comercial da Kurt J.

Lesker com algumas adaptações. A figura 11 mostra uma fotografia do sistema de deposição do laboratório de filmes semicondutores da Faculdade de Ciências de Bauru. Este sistema possui dois eletrodos tipo *magnetron*, sendo que um dos eletrodos possui o alvo de cobalto com 99,95 % de pureza da AJA, utilizado neste trabalho, o outro eletrodo é utilizado rotineiramente por outros usuários do sistema para crescimento de Ti, Nb e Ta. A câmara de deposição está ligada a uma bomba turbo molecular (1000 l/s) e essa a uma bomba mecânica.



**Figura 11:** Sistema de Sputtering KJL com algumas modificações do Laboratório de Filmes Semicondutores utilizado para deposição das amostras deste trabalho.

Antes de iniciar as deposições, a pressão residual atingida no sistema foi em média de  $8 \times 10^{-5}$  Pa. A primeira etapa de deposição deste trabalho foi realizada com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm, fluxo de argônio fixo em 40 sccm e diferentes valores de potência de deposição utilizando uma fonte DC Advanced Energy MDX 500. Baseado no resultado da sequência com diferentes valores de potência, na segunda etapa de deposição os filmes foram preparados com uma potência fixa de 80 W e com diferentes fluxos de oxigênio 0,5 até 5,0 sccm. Os principais parâmetros de deposição das amostras são apresentados nas tabelas 3 e 4. As amostras foram depositadas em diferentes tipos de substratos: sílica amorfa ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), safira-c ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$ ) (0001) e aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$ ) (001) para estudar a influência no crescimento dos filmes nos diferentes tipos de substratos. O porta-substrato possui

um aquecedor do tipo resistivo e este é ligado a um controlador automático de temperatura, neste trabalho foram utilizadas temperaturas nominais de 450 °C e 700 °C no controlador, sendo que a temperatura no substrato foi aferida utilizando um termopar tipo K fixado na superfície do substrato e verificou-se que as temperaturas eram de aproximadamente 200 °C e 345 °C.

A diferença entre os valores de temperatura nominal e medida na superfície podem ser explicadas analisando microscopicamente a interface de contato entre o substrato e o porta-substrato. Nesta interface não existe uma área de contato uniforme devido a suas superfícies não serem perfeitamente planas, assim, diminuindo drasticamente a transferência de calor por condução. Dessa maneira a transferência de calor ocorre principalmente por radiação térmica no vácuo, resultando numa considerável diferença entre as temperaturas medidas nos termopares do aquecedor e do substrato (SMITH, 1995). As tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros de deposição utilizados para o crescimento das amostras.

**Tabela 3-** Deposição variando potência. Os parâmetros fixos foram: O<sub>2</sub> = 5,0 sccm, Ar = 40,0 sccm, pressão de trabalho 0,48 Pa.

Potência (W)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Tempo de deposição (min)	Temperatura medida (°C)	Espessura (nm)	Taxa (nm/min)
80	309	258	78	200	262±17	3,36
80	297	270	66	345	191±19	2,9
120	317	375	45	200	737±69	16,4
160	358	444	32	200	1736±43	54,26
170	344	490	15	200	818±38	54,58
180	351	509	7	200	439±52	62,8
200	367	540	5	200	402±40	80,45
200	346	575	8	345	533±07	66,67
240	358	665	5	200	588±19	117,65

**Tabela 4-** Deposição variando fluxo de oxigênio. Parâmetros constantes: Pressão de trabalho fixa em 0,48 Pa ajustada com a válvula *plate*, fluxo de Ar = 40,0 sccm e temperatura medida 200 °C.

Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)	Potência (W)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Tempo (min)	Espessura (nm)	Taxa (nm/min)
0,5	80	272	296	20	338±25	16,93
1,0	80	286	280	12	384±54	32,03
1,5	80	301	266	14	572±40	40,88
2,0	80	317	253	14	440±44	31,42
2,5	80	318	252	14	260±17	18,56

As amostras serão identificadas conforme exemplo de um filme depositado com potência de 200 W sobre substrato de safira-c, com temperatura medida de 345 °C e fluxo de oxigênio de 5,0 sccm:

200W345°C-5O<sub>2</sub>-Safira-c

Potência de deposição – Temperatura medida-Fluxo de Oxigênio-Substrato

## 4.2 Simulação Computacional do Regime de Deposição

O regime de deposição foi estudado utilizando o programa RSD2013 (STRIJCKMANS, 2014) disponibilizado gratuitamente e baseado no modelo de Depla (DEPLA, 2015). Este programa modela o processo de *sputtering* reativo no modo DC. Os principais resultados que podem ser obtidos através dele é o cálculo da pressão parcial do gás reativo em função do fluxo e a fração de metal no alvo. Permitindo identificar em qual regime de deposição ocorreu o crescimento das amostras. As simulações foram realizadas no método de condições estacionárias. Os parâmetros das deposições foram inseridos no *input* do programa de acordo com (STRIJCKMANS e colab., 2012), sendo que os principais parâmetros utilizados no *input* foram corrente de deposição cujo valor foi obtido através da fonte de tensão utilizada, área do alvo ( $A_t = 10 \text{ cm}^2$ ), área do substrato ( $A_s = 550 \text{ cm}^2$ ) e *sticking coefficients* do alvo ( $\alpha_t = 0,6$ ) e do substrato ( $\alpha_s = 0,8$ ). O valor do *sputtering yield* do metal (Co) foi obtido através de dados experimentais da literatura (LAEGREID e WEHNER, 1961), onde para uma incidência normal dos íons de  $Ar^+$  com 300 eV, o *sputtering yield* é de  $Y_{Co} = 0,81 \text{ átomos/íon}$  e do composto (CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram calculados através do programa *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM) usando o modelo proposto por Malherbe (MALHERBE, 1986).

### 4.3 Medidas de emissão do plasma

O estudo de emissão do plasma foi realizado utilizando um espectrômetro multicanal Avantes modelo Avaspec 2048. Os espectros foram medidos na faixa de 260-1010 nm composto por uma fibra óptica com uma lente colimadora com distância focal 0,20 m. Antes de iniciar as medidas, foi conferida a calibração do espectrômetro utilizando uma lâmpada espectral de mercúrio 6035 Hg (Ar) fabricada pela Oriel. Constatou-se que o equipamento estava calibrado. Como apresentado na figura 12, a fibra óptica foi posicionada estrategicamente em direção à janela de quartzo do *sputtering*.



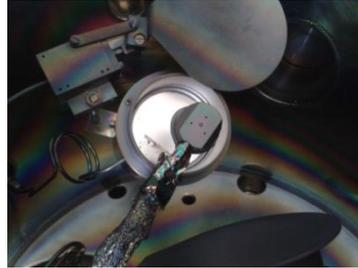
**Figura 12:** Fixação da fibra óptica na câmara de deposição para realizar os experimentos de emissão do plasma.

Em seguida foi realizada a medida de linha base. A primeira etapa de medidas foi realizada com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e a potência da fonte DC foi variada na faixa de 80 até 240 W. Na segunda etapa, a potência foi fixada em 80 W e o fluxo de oxigênio variado de 0,5 até 5,0 sccm, com um passo de 0,5 sccm. As linhas de emissão do plasma foram identificadas utilizando a base de dados de espectros atômicos do *NIST* (KRAMIDA, 2018).

### 4.4 Taxa de crescimento

O estudo da taxa de crescimento foi realizado utilizando um medidor de espessura FTM-2400 da Kurt J. Lesker. O sensor acoplado a um cristal de quartzo

foi posicionado na mesma distância que o porta-substrato ficou durante as deposições, como mostrado na figura 13.

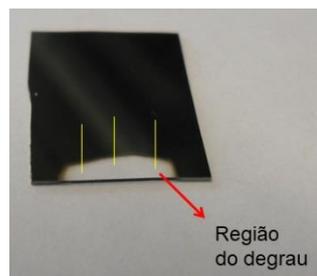


**Figura 13:** Posição do medidor de espessura para as medidas de taxa de deposição.

As medidas foram feitas com potência fixa em 80 W e variação do fluxo de oxigênio e com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e variação da potência de deposição 80 W até 240 W. Após a estabilização do sistema, cada valor de taxa foi medido por 5 minutos. Para todas as medidas de taxa de crescimento foram utilizados a densidade do material ( $6,44 \text{ g/cm}^3$ ), impedância acústica ( $Z = 2,144 \times 10^6 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) e *Z-factor* (0,412) do  $\text{CoO}$ .

#### 4.5 Medidas de Perfilometria

A espessura das amostras foi medida utilizando um perfilômetro Veeco DekTak 150. As medidas de espessuras foram realizadas na região do degrau entre substrato-filme. O degrau foi feito usando um pedaço de substrato de silício como anteparo para evitar a deposição do filme sobre uma pequena área do substrato. Cada amostra foi medida em três regiões diferentes do degrau. A figura 14 apresenta com detalhes uma imagem de um filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e a região do degrau.



**Figura 14:** Fotografia de um filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre sílica amorfa ( $\text{a-SiO}_2$ ). A seta vermelha indica a região do degrau, onde não ocorreu a deposição do filme e as barras amarelas regiões onde as medidas de perfilometria foram realizadas.

#### **4.6 Medidas de Difração de Raios X**

A caracterização dos filmes crescidos com diferentes valores de potência de deposição foi realizada no Laboratório de Multiusuários do Instituto Tecnológico de Aeronáutica usando um difratômetro da PaNalytical Empryean com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ) usando a configuração  $\theta$ - $2\theta$  numa faixa de medida  $15^\circ$  a  $80^\circ$  com um passo de  $0,01^\circ$ .

Os filmes crescidos com diferentes fluxos de oxigênio foram caracterizados utilizando o Difratômetro Rigaku (Ultima 2000+) do projeto Multiusuários da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru. Foi utilizado comprimento de onda de  $1,54056 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ). O potencial de aceleração usado foi  $40 \text{ kV}$  e corrente de  $20 \text{ mA}$ , usando a configuração de ângulo rasante  $\omega$ - $2\theta$  com incidência rasante fixa em  $1,5^\circ$  numa faixa de  $15^\circ$  a  $80^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de integração  $0,4 \text{ s}$ .

#### **4.7 Difração de Raios X de alta resolução utilizando radiação Síncrotron**

Os principais filmes deste trabalho foram caracterizados utilizando a linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), através de um difratômetro Huber 6+2 círculos. Um dos grandes diferenciais das medidas utilizando radiação síncrotron são: a alta resolução e a possibilidade de trabalhar com energia do feixe abaixo da banda de absorção do cobalto, evitando assim o efeito de fluorescência do material que é de aproximadamente  $7,7089 \text{ keV}$  (MATOUSEK, 1969). Por este motivo a energia do feixe foi selecionada em  $7505,86 \text{ eV}$  que corresponde a um comprimento de onda de  $1,651172 \text{ \AA}$ . A tabela 5 apresenta alguns dados sobre o acelerador síncrotron do LNLS e a figura 15 mostra uma fotografia do acelerador síncrotron UVX.

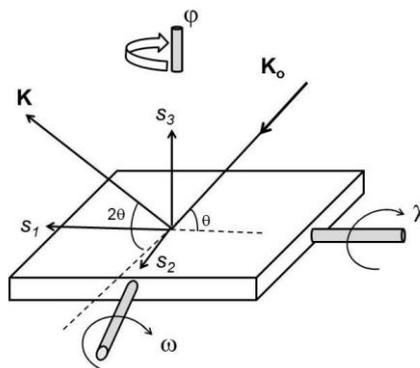
**Tabela 5** - Algumas informações sobre o acelerador síncrotron UVX de segunda geração do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

<b>Parâmetros do anel de armazenamento</b>	
Energia do feixe	1,37 GeV
Energia na injeção	500 MeV
Circunferência	93,2 m
Emitância natural a energia máxima	100 nm.rad
Frequência RF	476,066 MHz
<b>Parâmetros do <i>booster</i></b>	
Energia	500 MeV
Energia na injeção	120 MeV
Circunferência	34 m
Frequência RF	476,066 MHz



**Figura 15:** Hall experimental da fonte de luz síncrotron UVX.

Para analisar os efeitos de textura das amostras, foram realizadas medidas utilizando diferentes geometrias como mostrado na figura 16. Para análises da orientação cristalina, o detector é posicionado em um ângulo fixo  $2\theta$  correspondente a um respectivo plano que deseja sondar. Neste tipo de configuração somente os planos perpendiculares ao vetor espalhamento contribuem para difração do feixe de raios X. Variando os ângulos CHI ( $\chi$ ) e PHI ( $\varphi$ ) é possível girar a amostra em qualquer orientação relativa ao vetor espalhamento (BIRKHOFF, 2006).



**Figura 16:** Geometrias das medidas utilizadas no difratômetro Huber da linha XRD2 do LNLS. Ângulo PHI ( $\varphi$ ) azimutal e ângulo CHI ( $\chi$ ) para sondagem da amostra no plano e fora do plano em relação ao vetor espalhamento  $Q$ . Onde  $s_3$  é o vetor normal ao substrato e  $\omega$  a rotação da amostra em torno do eixo  $\theta$  perpendicular ao plano de difração.

#### 4.8 Microscopia de Força Atômica

A superfície das amostras e seus respectivos substratos foram analisados utilizando um microscópio de força atômica XE7 SPM (Park System), utilizando uma ponteira de modo não contato. As medidas foram feitas com áreas de varredura  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  e  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ . Os tratamentos das imagens foram realizados utilizando o programa XEI 1.8 (Park System).

#### 4.9 Espalhamento Raman

As medidas foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta, utilizando um equipamento de micro-Raman da Renishaw (RM200). Os espectros das amostras foram medidos na faixa de  $50 \text{ cm}^{-1}$  até  $998 \text{ cm}^{-1}$  utilizando um laser 632 nm.

#### 4.10 Transmitância e Refletância no UV/Vis/NIR

Os espectros ópticos dos filmes foram obtidos utilizando-se espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR de feixe duplo e duplo monocromador. A faixa de medida foi de 2500 nm até 250 nm. A transmitância foi medida utilizando o detector padrão e a refletância utilizando a esfera integradora. Antes de iniciar as medidas, o posicionamento do porta-amostra foi ajustado com auxílio de um feixe incidente na região do visível para certificar que a incidência ocorreu apenas na amostra, após este procedimento foi realizado uma medida de linha de base e em seguida as amostras foram medidas.

#### 4.11 Medidas de transporte elétrico

Contatos elétricos paralelos de Alumínio com comprimento de 6 mm, separados por 1 mm, foram depositados por evaporação térmica, em vácuo, sobre a

superfície livre dos filmes. A figura 17 mostra uma fotografia de um filme com dos contatos elétricos já depositados.



**Figura 17:** Fotografia da amostra com contatos paralelos de alumínio.

Medidas da corrente em função da voltagem, em temperatura ambiente e em 10 K, e medidas da condutividade elétrica como função da temperatura (da temperatura ambiente até 10 K) foram feitas em vácuo (da ordem de  $10^{-6}$  Torr) usando um criostato Janis, modelo CCS – 400/204, conectado a um controlador de temperatura. O sinal elétrico foi medido com um eletrômetro Keithley, modelo 6517A, Todos os equipamentos foram conectados a um microcomputador através de uma interface GPIB (National Instruments GPIB – IEEE 488.2).

As medidas de fotocondutividade foram realizadas no mesmo criostato que foram feitas as caracterizações elétricas dos filmes. As excitações com a fonte de luz roxa e verde foram feitas utilizando um laser de diodo. As fontes de luz foram analisadas utilizando um espectrômetro da Avantes e a potência emitida foi aferida com um radiômetro.

**Tabela 6-** Valores do comprimento de onda e potência utilizado nas medidas de fotocondutividade.

Fonte de luz	Comprimento de onda (nm)	Potência (W)
Roxa	405	14 mW
Verde	532	15 mW

#### 4.12 Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados em colaboração com o professor Kleper O. Rocha do Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Bauru. Foram utilizados 25 mL de solução a 0,01 g/L de Rodamina B num reator refrigerado em 15 °C sob agitação constante. Um filme de aproximadamente 6 cm<sup>2</sup> de área foi colocado paralelamente a incidência de uma lâmpada de mercúrio de 125 W. O teste branco foi feito em condições semelhantes, na ausência do catalisador. As

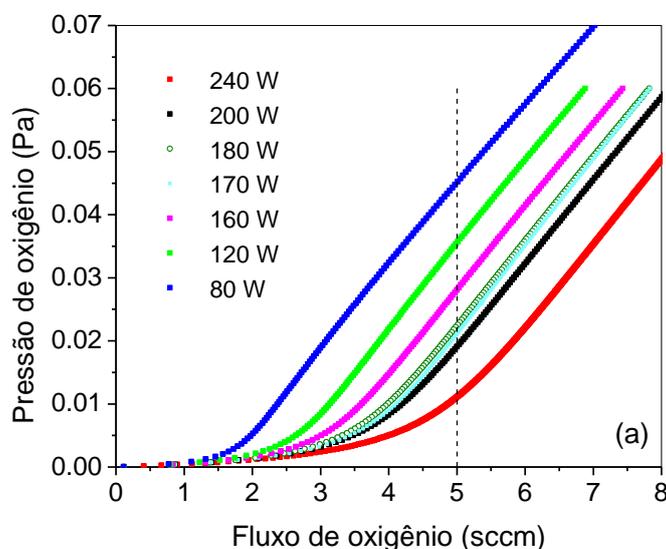
alíquotas de solução foram retiradas após 8h de reação e caracterizadas em um espectrofotômetro UV-Vis.

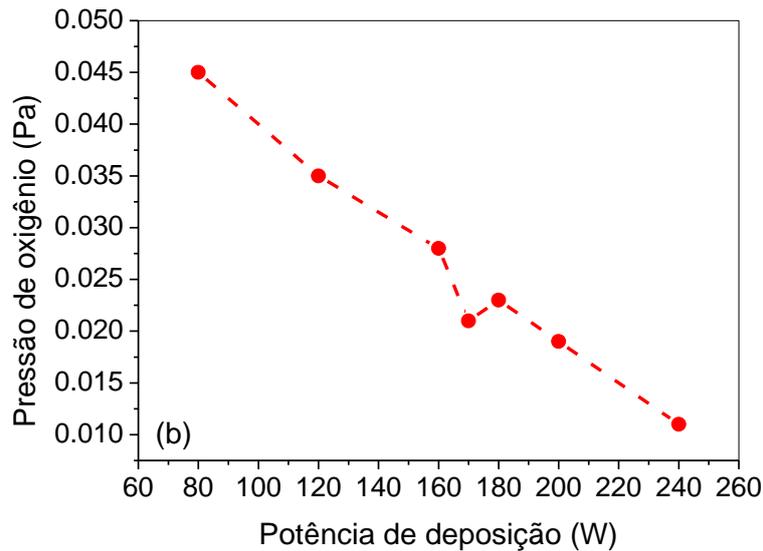
## 5. Resultados

### 5.1 Simulação Computacional RSD

Durante o trabalho de mestrado (AZEVEDO NETO, 2014), observou-se que alguns filmes de óxido de cobalto depositados por *sputtering* com diferentes valores de potência apresentaram uma mudança estequiométrica. Naquela ocasião esse efeito foi atribuído aos valores de energia com que as partículas chegaram ao substrato. No presente trabalho, buscando uma melhor compreensão dos resultados obtidos por meio de caracterizações estruturais e ópticas das amostras e da relação dessas com os parâmetros de deposição usados, simulações computacionais baseadas no modelo de Depla (DEPLA, 2015) foram realizadas. No que segue veremos como estas ajudaram na obtenção de uma compreensão mais aprofundada do tema.

O gráfico da pressão parcial do gás reativo *versus* fluxo de oxigênio é um interessante resultado para analisar em qual regime de deposição ocorreu o crescimento do filme. A simulação computacional da pressão parcial de oxigênio em função da potência de deposição é apresentado na figura 18.

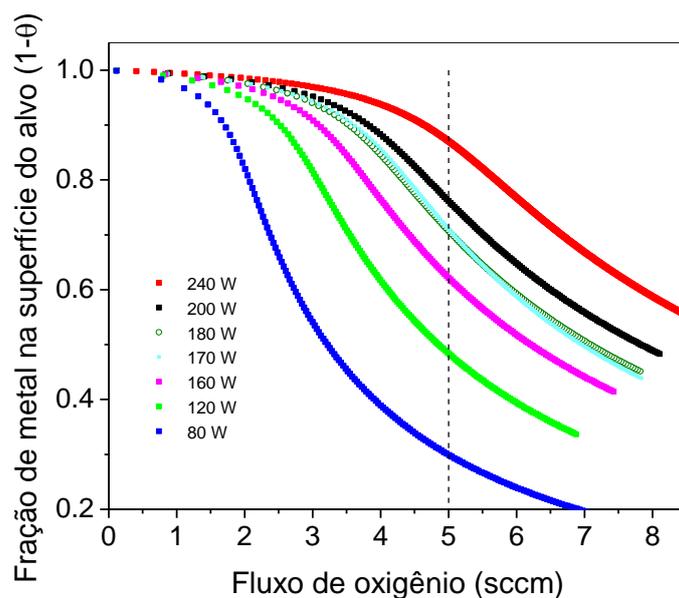




**Figura 18: a)** Pressão parcial de oxigênio em função do fluxo de gás reativo para diferentes potências de deposição. A linha pontilhada em 5,0 sccm indica o fluxo fixo para o experimento da variação da potência de deposição. **b)** Valores da pressão de oxigênio em função da potência de deposição para um fluxo de oxigênio igual a 5,0 sccm.

Como podemos observar na figura 18a, a pressão parcial de oxigênio diminui com o aumento da potência de deposição, mantidos constantes os fluxos de Ar e O<sub>2</sub> injetados no processo. Na figura 18b, as curvas da pressão de O<sub>2</sub> vs fluxo de oxigênio mostraram que, para valores baixos de potência de deposição e um fluxo fixo de 5,0 sccm, a pressão parcial de O<sub>2</sub> é alta e a curva tende a um comportamento linear para este fluxo. Isso caracteriza um regime de deposição “envenenado”. Porém, com o aumento da potência, as curvas vão se aproximando da região onde a relação da pressão de O<sub>2</sub> e o fluxo do gás reativo começam a ter um comportamento não linear. Neste caso a pressão parcial de oxigênio diminui devido à transição para o regime metálico.

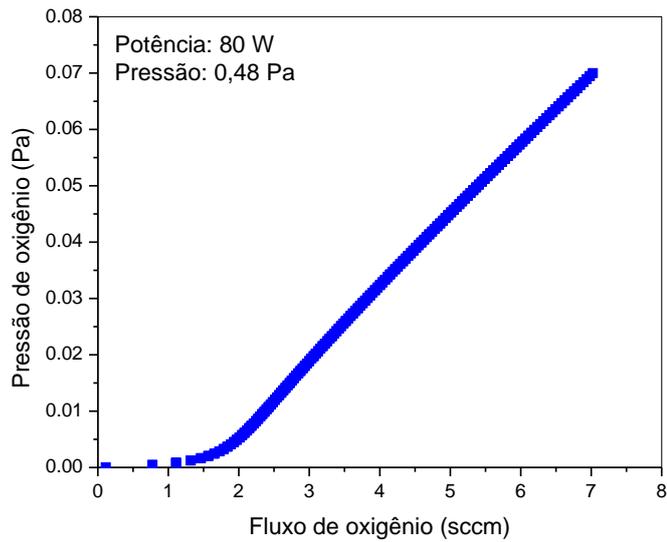
A simulação da fração de metal na superfície do alvo em função da potência de deposição é mostrada na figura 19.



**Figura 19:** Simulação da fração de metal no alvo. Cálculos foram realizados para cada valor de potência de deposição.

As curvas de fração de metal indicaram, para baixas potências de deposição, que a fração metálica na superfície do alvo é baixa, ou seja, que existe um “envenenamento” do alvo pelo oxigênio. Com o aumento da potência a fração metálica tende a aumentar favorecendo o regime metálico do alvo. Portanto, as simulações de pressão parcial de oxigênio e fração de metal do alvo indicaram que o regime “envenenado” prevalece em baixas potências de deposição, e uma transição para o regime metálico ocorre com o aumento da potência. Esses dois regimes de deposição observados nas simulações do RSD podem ser correlacionados com os processos de crescimento dos óxidos de cobalto, podendo influenciar na taxa de deposição e estequiometria do óxido conforme será apresentado nas outras seções deste trabalho.

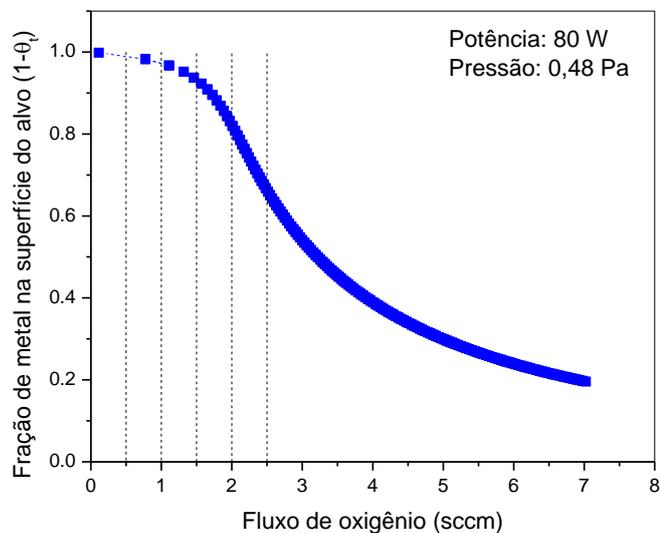
A simulação do processo de *sputtering* reativo usando a variação de potência como parâmetro de entrada, indicou que é possível realizar deposições no regime metálico usando baixa potência de deposição, entretanto para que isso ocorra é necessário utilizar baixos fluxos de oxigênio. A figura 20 apresenta a curva da pressão parcial de  $O_2$  em função do fluxo do gás reativo.



**Figura 20:** Cálculo da pressão parcial de  $O_2$  em função do fluxo de oxigênio para deposição com potência DC de 80 W.

A curva de pressão parcial de  $O_2$  indica que deposições com fluxos entre 0,5 sccm até 2,0 sccm ocorreram com baixa pressão de oxigênio que é uma característica do regime metálico, já a partir de 2,5 sccm é observada uma tendência de relação linear entre pressão e o fluxo de oxigênio, indicando uma transição para o regime de deposição “envenenado”.

O resultado da simulação da fração de metal no alvo para uma potência de 80 W é apresentado na figura 21.



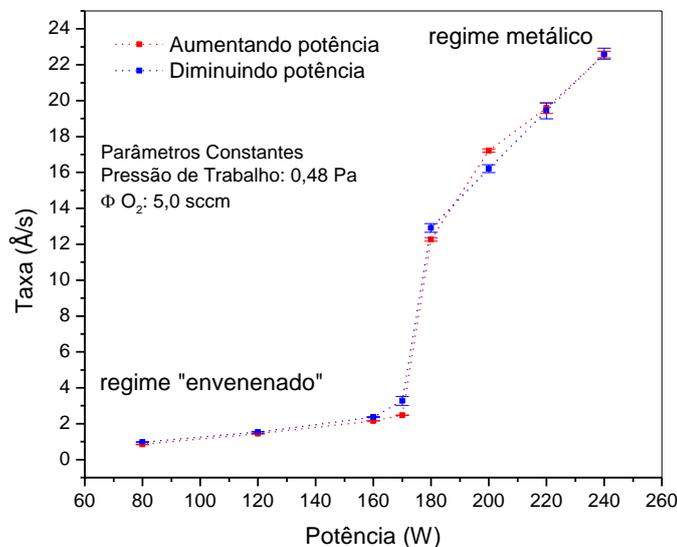
**Figura 21:** Fração de metal em função do fluxo de oxigênio para potência fixa de 80 W. As linhas tracejadas correspondem aos valores de fluxo de oxigênio utilizados nas deposições.

O resultado mostra que a fração de metal no alvo diminui com o aumento do fluxo de oxigênio. Esse resultado é interessante, pois mostra uma possibilidade em trabalhar com altas frações de metal na superfície do alvo mesmo com baixo valor de potência de deposição.

Para testar esses resultados foram realizadas deposições com diferentes fluxos de oxigênio e potência fixa em 80 W, os quais serão apresentados nas seções 5.2, 5.5 e 5.8.

## 5.2 Medidas de taxa de deposição

Para analisar como as condições do alvo (regimes metálico e envenenado) afetam a taxa de crescimento dos filmes, seus valores foram medidos em função da potência de deposição. O resultado é apresentado na figura 22.

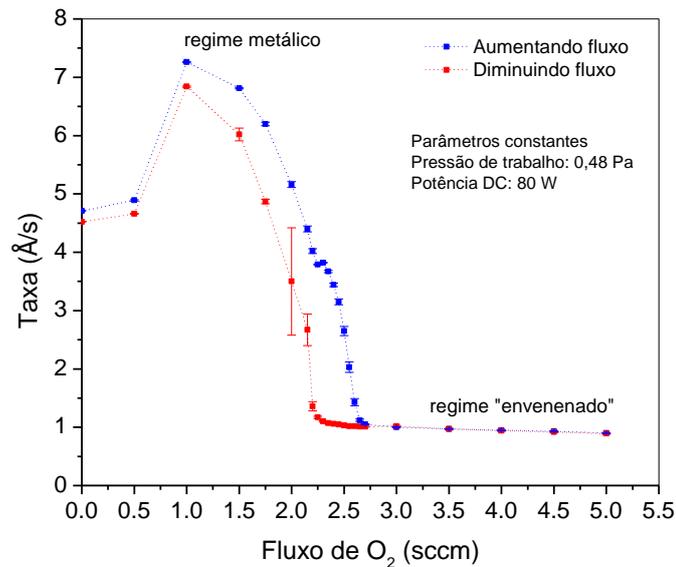


**Figura 22:** Taxa de crescimento em função da potência de deposição medida utilizando uma balança de quartzo. As medidas foram feitas com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e pressão de trabalho 0,48 Pa.

Como podemos observar a relação entre taxa e potência de deposição não apresentou um comportamento linear. Para valores de potência entre 80 W até 170 W a taxa deposição é pequena. Sendo esse fenômeno atribuído à condição de crescimento no regime "envenenado" devido às altas frações de óxido na superfície do alvo, como observado nas simulações do RSD. Para esta situação, o valor do *sputtering yield* do óxido é dominante sendo estimado em (0,32 átomos/íon) para uma potência de 80 W. A partir de 180 W, é observado um aumento significativo da

taxa de crescimento. Este resultado pode estar relacionado com a transição para o regime metálico onde a fração de metal na superfície do alvo é alta, como observado nas simulações computacionais. Considerando que neste caso no alvo prevalece a superfície metálica, o *sputtering yield* do cobalto para uma potência de 240 W é de 0,81 átomos/íon.

O monitoramento da taxa de crescimento para uma potência fixa de 80 W em função do fluxo de oxigênio também permitiu identificar os diferentes regimes de deposição, como podemos observar na figura 22.



**Figura 22:** Taxa de deposição em função do fluxo de oxigênio. As medidas foram feitas com potência fixa de 80 W e pressão de trabalho 0,48 Pa.

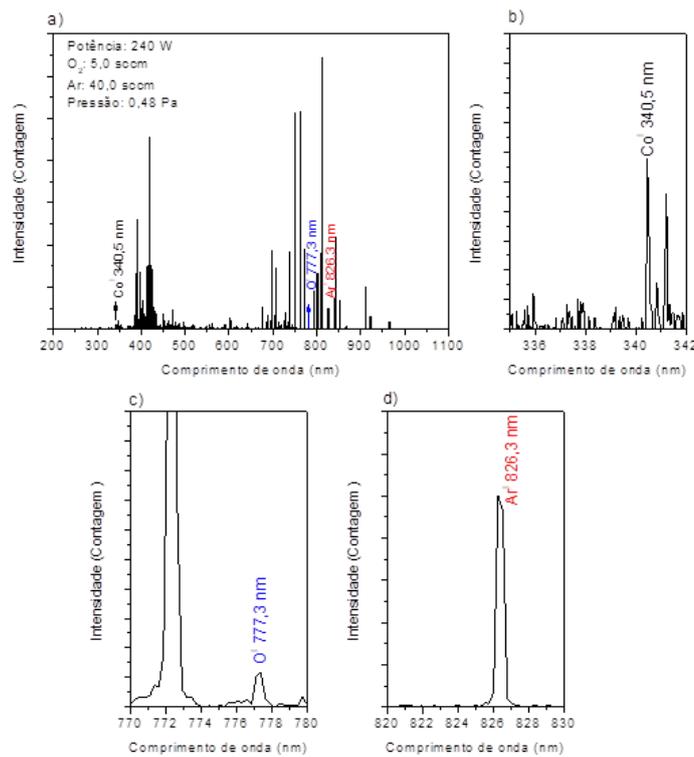
A relação entre a taxa de deposição e o fluxo de oxigênio não apresentou um comportamento linear. Para fluxo zero, a taxa foi menor do que com a presença do gás reativo. Um fator que pode estar relacionado com este comportamento é a escolha do *z-factor* do CoO no medidor de taxa para toda faixa de medida. Além disso, existe uma dependência entre a tensão de *bias* com as condições do alvo. A incorporação do gás reativo no processo de *sputtering* altera a emissão de elétrons secundários na superfície do alvo e conseqüentemente modifica os valores de tensão e densidade de corrente (Depla, 2009). Para uma potência de 80 W e sem a presença de oxigênio na câmara e após o plasma de limpeza só com argônio durante 10 minutos, o valor de tensão de *bias* é de 414 V. Entretanto com um fluxo

de 1,0 sccm, a tensão aumentou para 489 V, portanto um maior valor de tensão favorece colisões mais energéticas dos íons de argônio com o alvo, aumentando o *sputtering yield*. Baixos fluxos de oxigênio (1,0 sccm até 1,5 sccm) resultaram em altos valores de taxa de crescimento, característico de um regime metálico. Todavia, para valores acima de 1,5 sccm a taxa começa a apresentar uma brusca diminuição, cujo comportamento pode estar relacionado com a transição para o regime metal-envenenado. A partir de 2,5 sccm os valores da taxa diminuem drasticamente em relação ao valor com fluxo de 1,0 sccm caracterizando o regime “envenenado”.

O efeito de histerese na região onde ocorre a transição entre os regimes está relacionado com a dificuldade do sistema retornar ao modo metálico uma vez que o alvo já foi contaminado pelo gás reativo.

### 5.3 Emissão do plasma

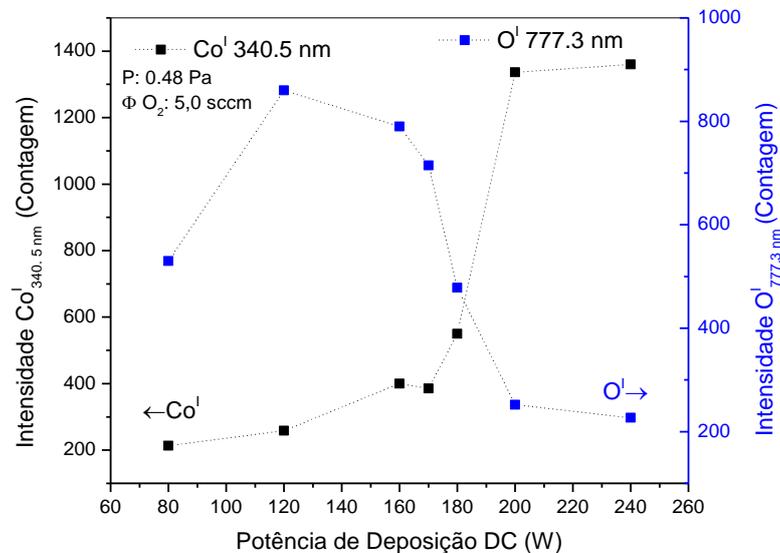
Os efeitos da potência de deposição sobre a intensidade das linhas de emissões do plasma foram analisados utilizando as emissões do  $\text{Co}^I$  (340,5 nm),  $\text{O}^I$  (777,3 nm) e  $\text{Ar}^I$  (826,3 nm) conforme apresentado na figura 23.



**Figura 23:** Espectro de emissão do plasma obtido de uma potência de 240 W. a) Espectro total, b) entorno da emissão do  $\text{Co}^I$  em  $\lambda = 340,5$  nm, c) entorno da emissão do  $\text{O}^I$  em  $\lambda = 777,3$  nm e d) entorno da emissão do  $\text{Ar}^I$  em  $\lambda = 826,3$  nm.

Neste trabalho foi identificado apenas um pico de emissão do oxigênio em  $\sim 777,3$  nm. A molécula de  $O_2$  possui energias de ionização de aproximadamente 12,1 eV, dissociação de  $\sim 5,1$  eV e excitação de  $\sim 11$  eV (WALKUP, 1986), portanto de acordo com Walkup a emissão relacionada ao  $O^I$  777,3 nm corresponde a transições  $3p^5P \rightarrow 3s^5S$  do oxigênio associadas à excitação dissociativa das moléculas de oxigênio através da reação  $e^- + O_2 \rightarrow O^I + O + e^-$ .

Com o objetivo de correlacionar o resultado da simulação do processo de *sputtering* reativo com os resultados experimentais, as emissões de plasma das espécies de  $Co^I$  e  $O^I$  foram monitoradas em função da variação da potência de deposição. O resultado da emissão óptica dessas espécies é mostrado na figura 24.



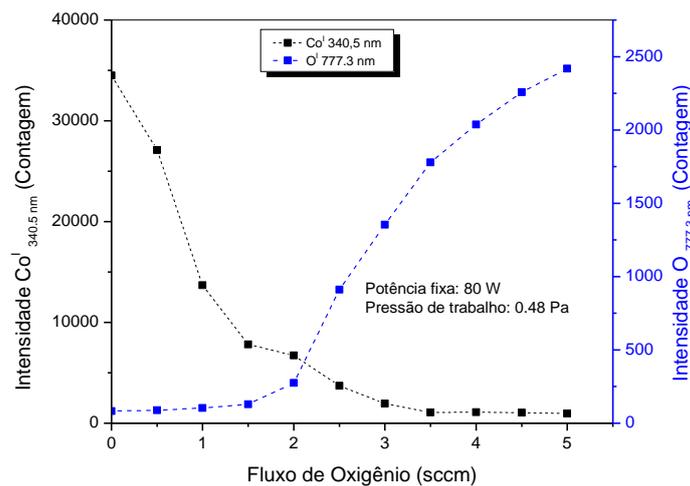
**Figura 24:** Emissão do  $O^I$  (777,3 nm) e  $Co^I$  (340,5 nm) em função da potência de deposição para um fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm. O aumento da emissão de  $Co^I$  a partir de 170 W pode estar relacionado com o regime metálico.

A intensidade da emissão do oxigênio ( $O^I$  777,3 nm) é alta para baixos valores de potência, enquanto que a emissão do  $Co^I$  é baixa em relação ao  $O^I$ . Esse resultado é interessante, pois a simulação computacional mostrou que em baixa potência, a pressão parcial do gás reativo é alta resultando numa maior densidade de oxigênio no processo de deposição e conseqüentemente maior probabilidade de ionização deste gás levando a um aumento da emissão de oxigênio.

A partir de 160 W a intensidade do  $O^I$  começa a diminuir e a intensidade do  $Co^I$  apresenta um forte aumento. A diminuição da intensidade do oxigênio em altas

potências deve estar relacionada com a transição para o regime metálico como foi observado na simulação do regime de deposição, indicando que em alta potência a fração de metal no alvo é maior. Com maior ejeção de cobalto, o efeito de aprisionamento (*getter*) do gás reativo se torna mais intenso ocasionando uma diminuição da oferta de oxigênio no processo de deposição.

A análise das emissões do  $O^I$  e  $Co^I$  para uma potência fixa de 80 W e diferentes valores do fluxo de oxigênio é mostrada na figura 25.



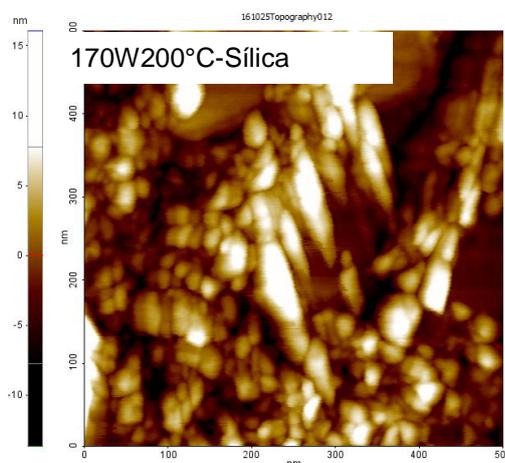
**Figura 25:** Emissão do  $Co^I$  e  $O^I$  em função do fluxo de oxigênio para uma potência fixa de 80 W.

A intensidade de emissão do oxigênio é baixa para fluxos até 2,0 sccm, porém a partir deste aumentou gradativamente com o aumento do fluxo, contudo o comportamento não foi linear. Esse aumento da intensidade está relacionado com o aumento da probabilidade de ionização do  $O_2$ , já que sua pressão parcial dentro do sistema está aumentando e ocorre uma transição do regime de deposição metálico para o “envenenado”.

A emissão do cobalto diminuiu com o aumento do fluxo de gás reativo, comportamento atribuído ao efeito de “envenenamento” do alvo. Medidas utilizando a micro balança de quartzo indicaram que os valores de taxa de deposição diminuem bruscamente em  $\sim 2,0$  sccm reduzindo a ejeção de cobalto e consequentemente sua reação química com o oxigênio.

## 5.4 Morfologia Superficial

A superfície dos filmes crescidos com diferentes potências de deposição foram analisadas usando microscopia de força atômica. Na figura 26 é apresentada uma imagem da superfície da amostra crescida com 170 W.



**Figura 26:** Imagem (0,5 x 0,5  $\mu\text{m}$ ) de AFM da amostra depositada sobre sílica com 170 W e fluxo de oxigênio de 5,0 sccm.

As medidas indicaram que os filmes possuem uma distribuição aleatória de grãos e diferentes valores de rugosidade. Entretanto devido a grande diferença entre os valores de espessura dos filmes, a comparação entre os valores de rugosidade não é adequada.

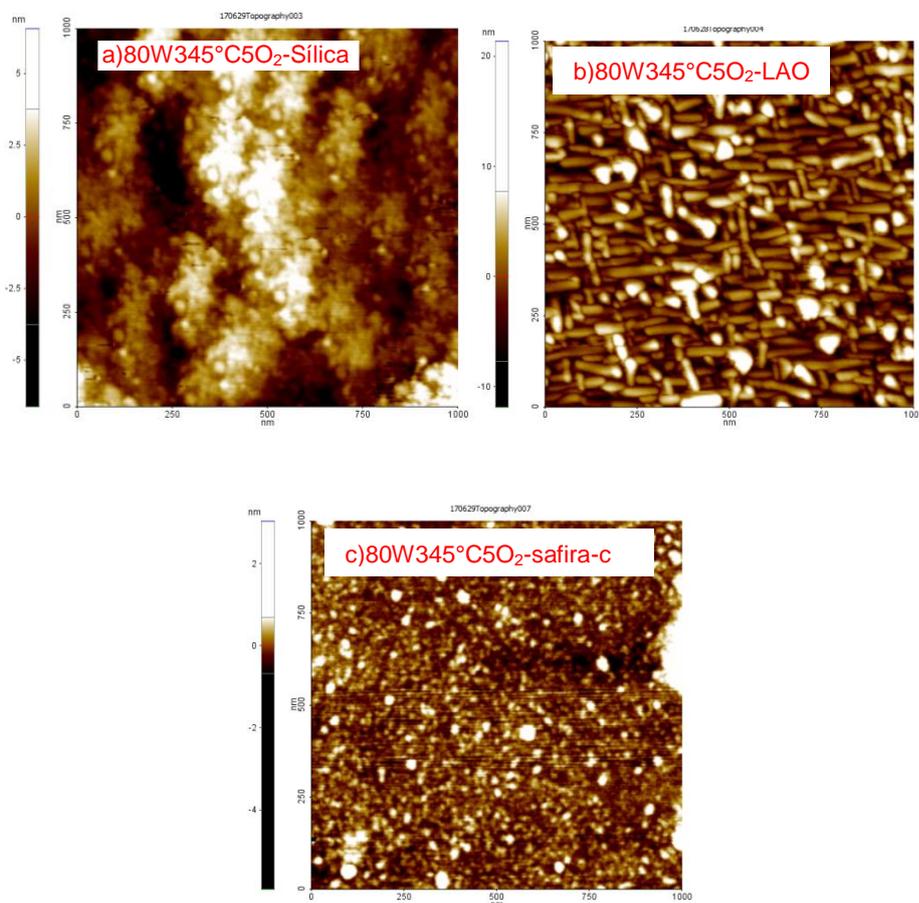
**Tabela 7-** Valores de RMS obtidos numa imagem (0,5 x 0,5  $\mu\text{m}$ ) utilizando microscopia de força atômica. A rugosidade do substrato de sílica é de 0,97 nm.

Amostra	Potência (W)	Fluxo de oxigênio (sccm)	Temperatura de deposição ( $^{\circ}\text{C}$ )	Espessura (nm)	RMS (nm)
80W200 $^{\circ}\text{C}$ -5O <sub>2</sub> Sílica	80	5,0	200	262 $\pm$ 17	1,35 $\pm$ 0,15
170W200 $^{\circ}\text{C}$ 5O <sub>2</sub> - Sílica	170	5,0	200	818 $\pm$ 38	3,16 $\pm$ 0,08
240W200 $^{\circ}\text{C}$ 5O <sub>2</sub> - Sílica	240	5,0	200	588 $\pm$ 19	1,42 $\pm$ 0,23

Neste trabalho, para as amostras depositadas com diferentes potências de deposição, foi utilizada uma temperatura do substrato ( $T_s$ ) da ordem de 473 K e a temperatura de *melting* ( $T_m$ ) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é 1168 K. A razão entre  $T_s/T_m = 0,40$ , de acordo com o modelo de estruturas de zona proposto por (MAHIEU, 2006), o crescimento da amostra nessa na região é conhecida como zona T, que tem como algumas características a nucleação de grãos com orientação aleatória e diferentes tamanhos de grãos como observado nas medidas de AFM.

No processo de deposição por *magnetron sputtering reativo*, o filme pode ser bombardeado com íons negativos de alta energia. Estudos sobre a análise dos gases Ar/O<sub>2</sub> utilizando a técnica de espectroscopia de massa durante o processo de DC *magnetron sputtering* reativo indicam que, os íons O<sup>-</sup> são uma das espécies mais energéticas presentes no plasma (WELZEL, 2012). A colisão desses íons com o filme em formação pode influenciar na microestrutura e cristalinidade do material. Existem relatos sobre mudanças da microestrutura atribuídas aos valores de fluxo de energia das partículas de Ti/N durante o processo de deposição de TiN por *sputtering* (ABADIAS, 2013).

Com o objetivo de analisar possíveis mudanças morfológicas do crescimento do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> depositado com potência de 80 W e temperatura de 345 °C sobre substratos de sílica amorfa (a-SiO<sub>2</sub>), aluminato de lantânio (LAO) e safira-c (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-c), as superfícies dos filmes foram analisadas utilizando microscopia de força atômica. As imagens são apresentadas na figura 27.



**Figura 27:** Imagem de superfície (1 μm x 1 μm) de microscopia de força atômica do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> depositado sobre substratos de a) sílica (a-SiO<sub>2</sub>), b) LaAlO<sub>3</sub> e c) safira-c.

As medidas de AFM indicaram que, o crescimento dos filmes em diferentes substratos resultou em mudanças morfológicas nas amostras. Os valores de RMS são apresentados na tabela 8.

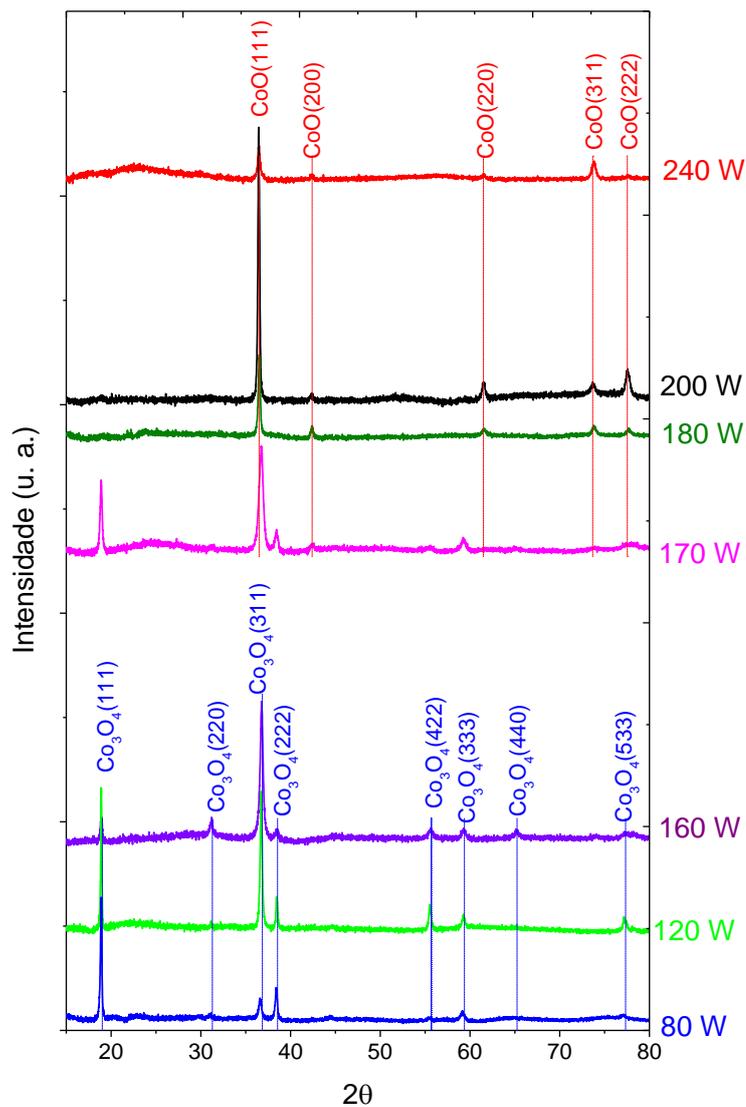
**Tabela 8-** Valores de rugosidade das amostras depositada em 80 W e temperatura de 345°C.

<b>Amostra</b>	<b>RMS (nm)</b>
Substrato de Sílica	0,97
80W345°C5O <sub>2</sub> -Sílica	1,55
Substrato de LAO	0,17
80W345°C5O <sub>2</sub> -LAO	4,14
Substrato de Safira-c	0,2
80W345°C5O <sub>2</sub> -Safira-c	0,24

A superfície do filme depositado sobre LAO apresentou uma rugosidade média de 3,14 nm e grãos com uma geometria aproximadamente retangular. O crescimento sobre safira-c foi o que apresentou a superfície mais uniforme, com uma rugosidade média de 0,24 nm e os grãos apresentaram diferentes geometrias. Baseado no modelo de estrutura de zona, o valor de  $T_s/T_M = 0,53$ , indicando que o crescimento ocorreu na chamada zona de transição (T). A diferença de morfologia observada nas amostras deve estar relacionada com efeitos de orientação dos planos e de textura nos filmes, como será discutido na seção 5.6 de difração de raios X de alta resolução usando radiação síncrotron.

### **5.5 Difração de Raios X**

Com o objetivo de analisar a influência da potência de deposição nas propriedades estruturais dos filmes de óxido de cobalto sobre sílica amorfa (a-SiO<sub>2</sub>), estes foram caracterizados usando a técnica de difração de raios X. O resultado da análise é apresentado na figura 28.

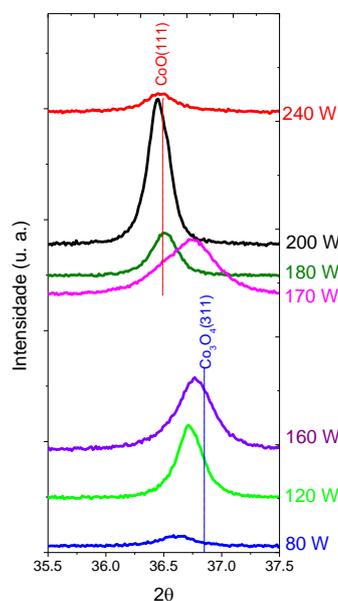


**Figura 28:** Difratomogramas medido na geometria  $\theta$ - $2\theta$ , depositadas sobre substrato amorfo de sílica. Em diferentes potências de deposição e fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm. Em baixa potência a fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é dominante, enquanto que em alta potência a fase CoO é favorecida. As linhas pontilhadas correspondem a posição dos picos relacionados às fases CoO (JCPDF#42-1467) e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDF#481719).

A caracterização por difração de raios X na geometria  $\theta$ - $2\theta$  mostrou que valores de potência 80, 120 e 160 W é observado apenas picos de difração relacionados a fase cúbica espinélio do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com grupo espacial Fd-3m (JCPDS N°42-1467). O difratograma da amostra crescida com 170 W apresentou picos de

difração predominantes da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  porém é observado picos de baixa intensidade relacionado a estrutura cúbica do  $\text{CoO}$ . No entanto, deposições com potências de 180, 200 e 240 W, é observado somente picos de difração da estrutura cúbica *rock-salt*  $\text{CoO}$  que pertence grupo espacial  $\text{Fm-3m}$  (JCPDS N°48-1719). Todos os difratogramas indicaram picos de difração com diferentes orientações e intensidades, característico de filmes policristalinos.

De acordo com as fichas cristalográficas do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ , ambos possuem picos de difração na região de  $2\theta$  próximos a  $36,853^\circ$  (311) e  $36,492^\circ$ (111). A figura 29 apresenta a posição dos picos de difração das amostras apenas nessa faixa de medida.



**Figura 29:** Detalhe dos picos de difração relacionados ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) e  $\text{CoO}$  (111).

Como apresentado na figura 29, é possível observar um deslocamento  $2\theta$  para baixos ângulos com um aumento da potência de deposição, resultado da transição para fase  $\text{CoO}$ . Um resultado bastante interessante é o fato das amostras com fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentarem maior *shift* em relação a posição da referência do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS N°42-1467). As simulações computacionais do processo de *sputtering* e a análise da emissão óptica do  $\text{O}^I$  indicaram maiores pressões parciais de  $\text{O}_2$  no sistema para baixa potência. Considerando essas condições, ocorre um aumento da

densidade de íons  $O^-$ , gerando um maior fluxo destes íons em direção ao filme, podendo então produzir maior tensão na rede cristalina.

Os filmes com fase  $Co_3O_4$  apresentaram picos de difração (111) e (311) mais intensos. Um estudo realizado por Yamamoto (YAMAMOTO, 2003), mostrou que filmes de  $Co_3O_4$  depositados por *sputtering* sobre sílica amorfa e com uma temperatura de 573 K também apresentaram uma tendência de orientação (111).

A tabela 9 apresenta o cálculo da distância interplanar e *strain* das amostras.

**Tabela 9-** Medida da distância interplanar, *strain*, largura a meia altura dos picos (111) na posição  $2\theta$  do  $Co_3O_4$  e  $CoO$ . O valor de *strain* foi determinado usando os valores de referência para o cristal relaxado JCPDS N°42-1467 and JCPDS 48-1719.

Amostra	Fase	d- Spacing (111) (Å)	Strain (%)	FWHM (111) ( $2\theta^\circ$ )	Estimativa do cristalito (nm)
80W200°C5O <sub>2</sub> - Sílica	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,695	0,60	0,181	48,9
120 W200°C5O <sub>2</sub> - Sílica	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,690	0,51	0,148	73,4
160 W200°C5O <sub>2</sub> - Sílica	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,691	0,52	0,251	36,7
170 W200°C5O <sub>2</sub> - Sílica	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoO	4,695	0,60	0,271	36,7
180 W200°C5O <sub>2</sub> - Sílica	CoO	2,459	-0,04	0,262	30,5
200 W200°C5O <sub>2</sub> - Sílica	CoO	2,462	0,10	0,226	38,1
240 W200°C5O <sub>2</sub> - Sílica	CoO	2,461	0,06	0,307	30,4

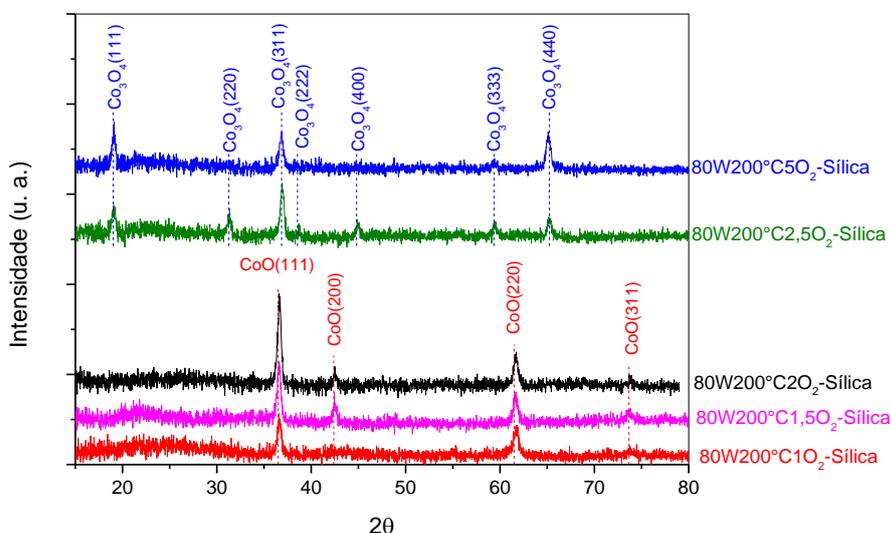
Os picos de difração das amostras indicaram um deslocamento  $2\theta$  para baixos ângulos comparados com as fichas cristalográficas, indicando um *strain* positivo exceto a amostra depositada sobre 180 W. Existem estudos relacionando o regime de deposição durante o processo de crescimento dos filmes por *sputtering* com mudanças estruturais e efeitos de textura, como por exemplo óxido de ítrio (LEI, 2015) e Hidroxiapatita de cálcio (IVANOVA, 2017).

A mudança estequiométrica dos filmes observada com o crescimento em diferentes potências de deposição está relacionada com o regime de deposição observado nas simulações computacionais do RSD, cujos resultados indicaram que

baixa potência de deposição favorece o regime “envenenado”, no qual existe alta concentração de oxigênio no alvo, no plasma e na superfície dos substratos, e neste caso observamos a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Enquanto que a transição para a fase  $\text{CoO}$  para está relacionada com o regime metálico, no qual as deposições ocorrem com menor pressão de gás reativo e mais ejeção de cobalto do alvo.

Com base nos resultados da simulação do RSD e das medidas de DRX das amostras crescidas com diferentes potências, foi observado uma possibilidade de mudança da estequiometria dos filmes caso as amostras sejam depositadas com diferentes fluxos de oxigênio e pequenos valores de potência de deposição.

O resultado das medidas de difração de raios X das amostras depositadas com potência fixa de 80 W e com diferentes fluxos de oxigênio mostrou uma interessante evolução estrutural como podemos observar na figura 30.



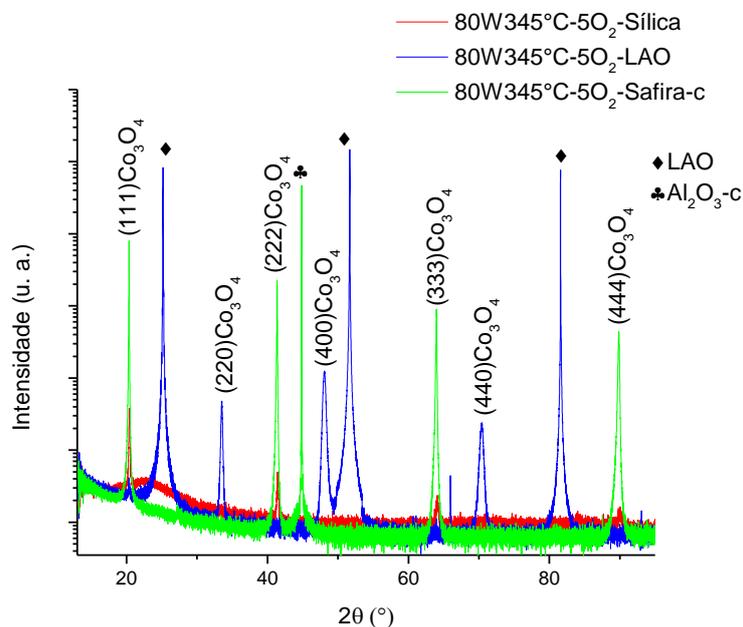
**Figura 30:** Difratoograma das amostras crescidas com diferentes fluxos de oxigênio e potência fixa de 80 W sobre substrato amorfo de sílica. Deposições com fluxo entre 1,0 sccm até 2,0 sccm a fase  $\text{CoO}$  é observada. A partir de 2,5 sccm ocorre uma transição para fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

De acordo com os resultados de difração de raios X, é observado mudanças estequiométricas dos filmes partindo da fase do  $\text{Co}$ ,  $\text{CoO}$  até o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Para o fluxo de 0,5 sccm (não mostrado na figura) apenas um pico de difração com baixa intensidade aparece no difratograma em  $2\theta = 44,63^\circ$ , o qual está relacionado ao plano (002) do cobalto na fase hexagonal. Deposições com fluxos de 1,0 sccm até 2,0 sccm é observado apenas a fase cubica *rock-salt* do  $\text{CoO}$  e, a partir de 2,5 sccm, a fase cúbica espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Os resultados da mudança estequiométrica do óxido de cobalto em função do fluxo de oxigênio para um potência fixa de 80 W foi interessante, pois complementaram a ideia sobre a obtenção da fase CoO no regime metálico mesmo em baixa potência de deposição. Mudanças estruturais de filmes depositados com diferentes valores de fluxo de oxigênio, também foram observadas por (LEI e colab., 2015), as quais relacionaram a mudança de fase dos filmes de óxido de ítrio crescidos por *sputtering*, com o regime de deposição.

### 5.6 Difração de Raios X de Alta Resolução usando Radiação Síncrotron

Com os resultados da caracterização estrutural das amostras crescidas com diferentes potências de deposição, foi selecionado a potência de 80 W para o crescimento do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em substratos cristalinos de aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$ ) e safira-c ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c) utilizando uma temperatura de deposição de 345 °C. O resultado da varredura  $\theta$ - $2\theta$  das amostras é apresentado na figura 31.



**Figura 31:** Difratoograma configuração Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crescido com potência de 80 W e fluxo de oxigênio fixo de 5,0 sccm sobre substratos de sílica, LAO e safira-c e temperatura 345 °C.

A análise  $\theta$ - $2\theta$  indicou que todos os filmes apresentaram apenas picos de difração relacionados a fase cúbica espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS n°42-1467). O difratograma do filme depositado sobre sílica apresentou picos de difração com baixa intensidade e com tendência de orientação na direção [111]. O crescimento dos filmes sobre substrato de LAO e safira-c resultou em filmes com diferentes orientações.

A amostra depositada sobre safira-c, apresentou um forte efeito de textura na qual a direção [111] dos cristalitos do filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  alinha-se perpendicularmente à superfície dos substratos, a qual é paralela aos planos (0001) da safira-c. Entretanto, o crescimento sobre substrato de  $\text{LaAlO}_3$  mostrou picos de difração correspondentes aos planos (220), (400) e (440). Os efeitos de textura dos filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  utilizando diferentes substratos é interessante devido às promissoras aplicações na área de catálise que o material vem apresentando, em que a orientação de determinados planos cristalográficos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  esta relacionado com aumento da atividade catalítica do material.

Os cálculos da distância interplanar, estimativa do tamanho dos cristalitos e *strain* das amostras são apresentados na tabela 10.

**Tabela 10-** Cálculo do parâmetro de rede dos filmes, distância interplanar e o *strain*.

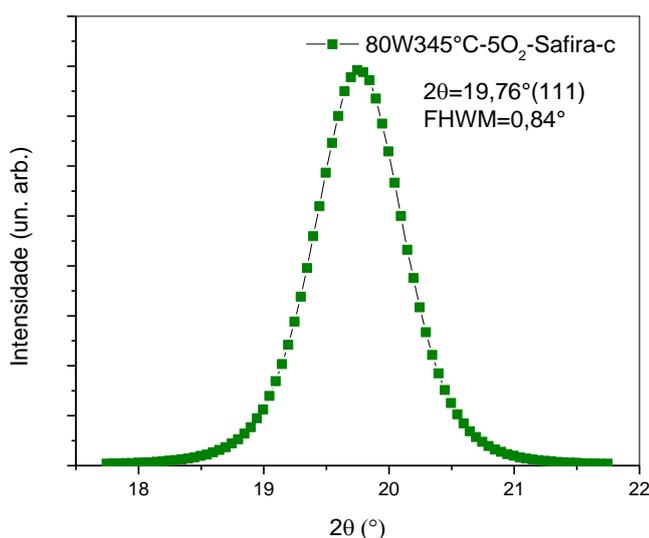
Amostra	2 $\theta$ (°) Ficha <sup>*</sup>	2 $\theta$ (°)	Plano	FWHM (°)	Distância interplanar (nm)	Parâmetro de rede (nm)	Estimativa Cristalito (nm)	Strain (%)	Strain térmico (%)
80W345°C5O <sub>2</sub> - Sílica	64,207	64,071	(333)	0,375	0,1556	0,80852	28	0,025	0,16
80W345°C5O <sub>2</sub> - LAO	70,700	70,389	(440)	0,412	0,1432	0,81006	26	0,210	-0,13
80W345°C5O <sub>2</sub> - Safira-c	64,207	63,966	(333)	0,126	0,1558	0,80956	83	0,222	-0,05

(JCPDS n.42-1467)

A posição dos picos de difração das amostras depositadas sobre substratos cristalinos mostraram maior deslocamento para baixos ângulos em relação aos dados de difração de pó (JCPDS n.42-1467) que o filme crescido em substrato amorfo. Esse resultado indica que os filmes crescidos em substrato cristalino apresentam maior efeito de tensões extrínsecas sobre a rede. Através do cálculo da distância interplanar, foi obtido o valor de *strain*. O crescimento do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no substrato amorfo de sílica apresentou menor valor de *strain* ~0,025 % enquanto que nas deposições em substrato de safira-c e LAO houve um aumento significativo do *strain* para 0,22 % e 0,21 % respectivamente. Outro fator que contribui para *strain* do material, é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato, conhecido como *strain* térmico (BIRKHOLZ, 2006). O *strain* térmico dos filmes foi calculado (equação 3.18) e os resultados são apresentados na tabela 10.

Considerando que o coeficiente de expansão térmica do filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\alpha_f$ ) é de  $\alpha_f = 6 \times 10^{-6}$  (BRABERS, 1992) e os coeficientes de expansão térmica dos substratos ( $\alpha_s$ ) de safira-c ( $\alpha_s = 7,5 \times 10^{-6}$ ) e do  $\text{LaAlO}_3$  ( $\alpha_s = 10 \times 10^{-6}$ ), a contribuição do *strain* térmico da amostra crescida sobre safira-c é de -0,05 % e no LAO de -0,13 %, enquanto que para o filme depositado sobre sílica é positivo e possui um valor de 0,16 %.

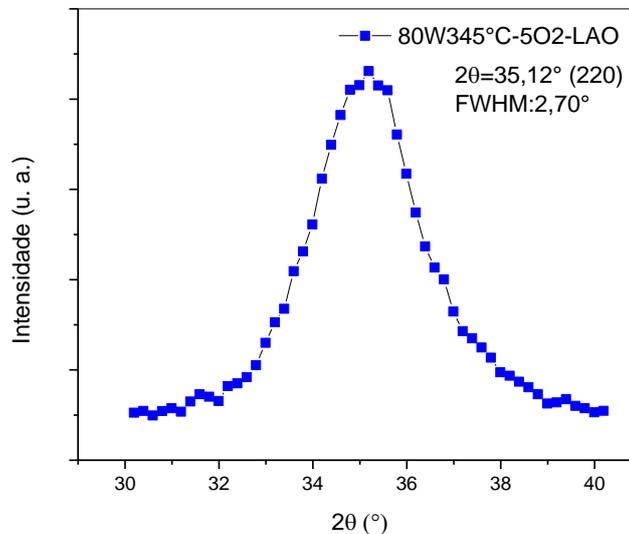
A figura 32 apresenta o resultado da medida de *rocking-curve* da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre substrato de safira-c.



**Figura 32:** Medida de *rocking curve* do (111) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre safira-c.

A sondagem do pico (111) utilizando a técnica de *rocking curve* mostrou uma largura a meia altura de 0,84°. Filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre safira-c crescido por deposição por camada atômica (KLEPPER, 2007) apresentaram um valor menor (FWHM: 0,25°) para uma temperatura de crescimento de 283 °C, onde provavelmente essa diferença pode ser relacionada a técnica de deposição, pois colisões de íons energéticos provenientes do processo de *sputtering* podem prejudicar a cristalização.

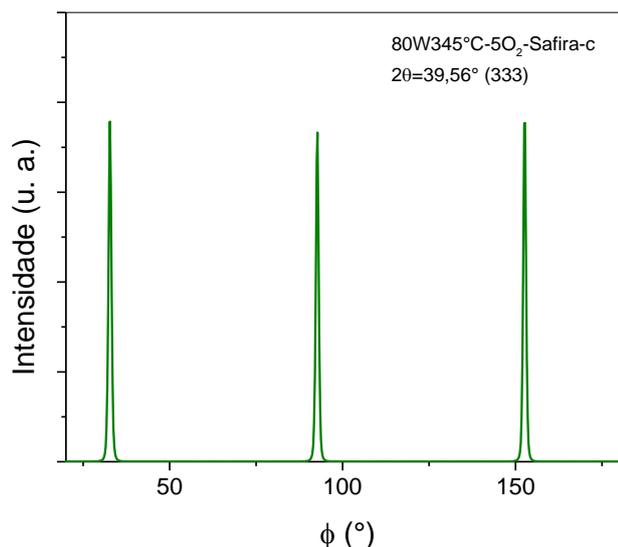
A análise de *rocking curve* do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre  $\text{LaAlO}_3$  é mostrada na figura 33.



**Figura 33:** Medida de *rocking curve* do plano (220) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre  $\text{LaAlO}_3$ .

O pico  $2\theta = 35,12^\circ$  (220) apresentou um valor de FWHM igual a  $2,70^\circ$ , esse resultado é maior que o obtido no filme sobre safira-c (FWHM =  $0,84^\circ$ ). O  $\text{LaAlO}_3$  apresenta estrutura romboédrica, porém acima de  $435^\circ\text{C}$  sofre uma transição para estrutura cúbica (HAYWARD, 2005). Existe relato sobre o crescimento epitaxial do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre  $\text{LaAlO}_3$  na direção [220], porém crescido com temperatura de substrato da ordem de  $425^\circ\text{C}$  a qual atribuem que o efeito de epitaxia ocorre devido a interface entre as estruturas cúbicas do filme e do substrato resultando numa *mismatch* de rede 6,5 % (SHALINI, 2001). Neste trabalho, a temperatura de substrato usada para crescer o filme pode não ter contribuído energeticamente o suficiente para que tivéssemos observado um forte efeito de orientação dos planos (220), resultando num alargamento do pico (220) na sondagem usando a técnica de *rocking curve*.

Com o objetivo de analisar a qualidade do filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crescido sobre safira-c, foi realizado uma medida de *PHI scan*. A figura 34 mostra uma varredura azimutal ( $\phi$ -scan) na posição  $2\theta = 39,56^\circ$  correspondente ao plano (333) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



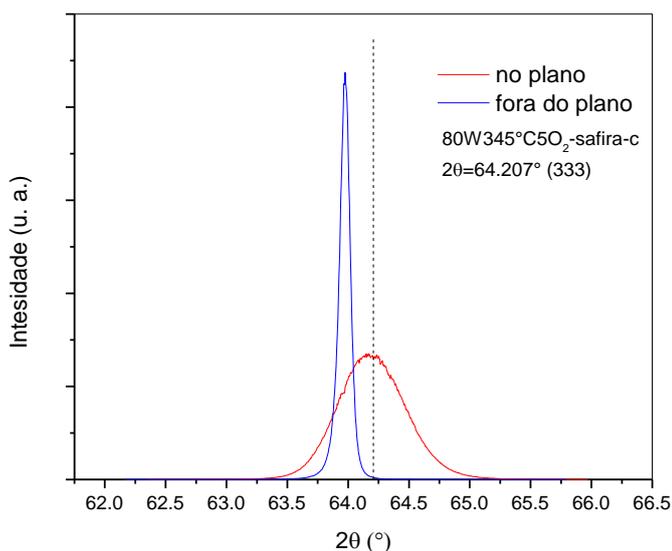
**Figura 34:** Medida  $\phi$ -Scan do plano (333) do filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre safira-c.

Nessa medida foram observados três picos simétricos a cada  $60^\circ$  com uma largura a meia altura de  $1,06^\circ$ , indicando um bom grau de alinhamento paralelo dos planos (333) e a qualidade do filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crescido por *sputtering*. Esse resultado é interessante, pois não existem relatos na literatura sobre o crescimento epitaxial do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  utilizando a técnica de *magnetron sputtering* reativo. Resultados de filmes epitaxiais utilizando a técnica de *sputtering* já foram reportados como por exemplo:  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$  (HACHIGO, 1994; LEE, 1990; MIAO, 2003).

O trabalho de (VAZ, 2009) explica detalhadamente o processo de crescimento do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre substrato de safira-c. A  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c possui estrutura cristalina *corundum*, que é a estrutura mais estável do óxido de alumínio. Embora sua estrutura seja romboédrica, por questão de conveniência, vários autores tem utilizado a representação hexagonal com parâmetros de rede  $a = 4,7570 \text{ \AA}$  e  $c = 12,9877 \text{ \AA}$  para discutir o efeito de epitaxia entre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c e o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . De acordo com (KLEPPER, 2007; VAZ, 2009) o crescimento epitaxial do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  orientado na direção [111] no substrato de safira-c ocorre devido a efeitos de interface entre os átomos de oxigênio no plano (0001) do substrato da safira (estrutura hexagonal) e o plano (111) do filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cúbica de face centrada. Com constantes de rede  $2,746 \text{ \AA}$  da safira-c e  $2,858 \text{ \AA}$  do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ocorre um *mismatch* de rede do tipo compressivo de  $-3,9 \%$ . Em relação ao processo de crescimento por *sputtering*, (YAMAMOTO, 2003) mostrou que filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com temperatura de substrato próximas a  $573 \text{ K}$

apresentam forte tendência de orientação dos planos (111) quando depositados sobre sílica amorfa. Neste trabalho os filmes foram depositados com temperatura de aproximadamente 600 K. Ainda de acordo com Yamamoto, altas temperaturas de substrato contribuem para superar a barreira de energia para o crescimento dos planos (111) da estrutura espinélio, a qual a superfície compacta dos átomos de oxigênio ficam paralelas à superfície do substrato. Portanto além do efeito de interface entre o filme e o substrato, a temperatura de deposição e a baixa taxa de crescimento favoreceram o forte efeito de epitaxia observado no filme crescido sobre safira-c.

A análise do *strain* em filmes finos pode ser realizada fazendo medidas com a amostra inclinada em relação ao vetor espalhamento, onde para cada ângulo de inclinação é medido cuidadosamente a posição do pico de Bragg permitindo calcular a distância entre planos. Neste caso, o *strain* é obtido através da diferença do espaçamento entre planos calculado e o valor de sua referência para o cristal relaxado (BIRKHOLZ, 2006). A figura 35 mostra a análise da posição do pico referente ao plano (333) medido no plano e fora do plano.



**Figura 35:** Sondagem do pico (333) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado na safira-c no plano e fora do plano. A linha pontilhada corresponde a posição  $2\theta$  no pó.

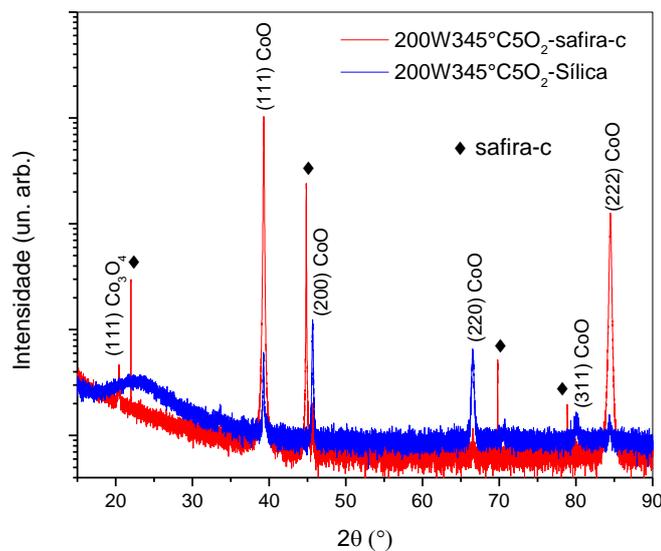
A análise do pico  $2\theta=63,97^\circ$  (333) na componente especular ( $\theta-2\theta$  usual) e com ângulo CHI inclinado em  $\sim 70^\circ$  são diferentes. Esse resultado é interessante, pois está relacionado com o tamanho e homogeneidade dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na direção [333].

**Tabela 11**-Cálculo do espaçamento entre planos e *strain* do plano (333) da amostra 80W700°C5O<sub>2</sub>-safira-c. Dado que a distância entre planos para um cristal relaxado é 1,55346 Å (JCPDS n.42-1467).

Componente	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	Espaçamento d (333) (Å)	Strain (%)
Fora do plano	63,971	0,113	1,558	0,329
No plano	64,198	0,636	1,553	0,011

Os resultados de *strain* apresentados na tabela 11, mostra, que fora do plano os cristalitos são maiores e mais tensionados, enquanto que no plano o valor de FWHM é maior indicando menor valor tamanho de cristalito e menor tensão.

As amostras crescidas em alta potência também foram caracterizadas utilizando difração de raios X de alta resolução. O difratograma  $\theta-2\theta$  das amostras depositadas com potência de 200 W sobre substratos de safira-c e sílica são apresentados na figura 36.



**Figura 36:** Difratograma  $\theta-2\theta$  das amostras crescidas com 200 W e fluxo de oxigênio de 5,0 sccm.

O difratograma  $\theta$ - $2\theta$  do filme crescido sobre substrato de sílica apresentou picos de difração relacionados à fase cúbica *rock-salt* CoO e não é observado a presença da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nesta configuração de medida. A amostra depositada sobre safira-c, é observado picos de difração da fase cúbica *rock-salt* CoO com uma tendência de orientação dos planos na direção [111] e um pico de baixa intensidade em  $20,42^\circ$  associado ao plano (111) da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Existe relato do crescimento epitaxial do CoO (111) depositado sobre safira-c utilizando a técnica Deposição por Laser Pulsado (MATSUDA, 2015).

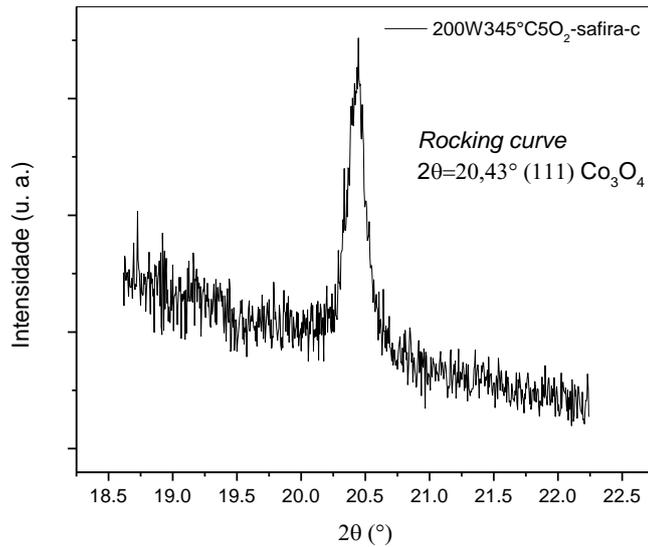
Os valores de FWHM, *strain* e estimativa do tamanho do cristalito das amostras são apresentados na tabela 12.

**Tabela 12**-Resultado dos cálculos do parâmetro de rede, *strain* e estimativa do tamanho dos cristalitos utilizando equação de Scherrer.

Amostra	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Plano	FWHM ( $^\circ$ )	Estimativa cristalito (nm)	Parâmetro de rede (nm)	Strain (%)
200W345°C5O <sub>2</sub> - Sílica	39,27	(111)	0,186	48,39	0,4255	-0,14
200W345°C5O <sub>2</sub> - Safira-c	39,30	(111)	0,123	73,35	0,4252	-0,21

A posição dos picos de ambas as amostras apresentaram um deslocamento  $2\theta$  para altos ângulos em relação aos dados de difração de pó (JCPDS n.48-1719), mas esse *shift* foi mais significativo no filme crescido sobre safira-c. Como apresentado na tabela 12, a estimativa do tamanho do cristalito do filme crescido na sílica é 48 nm, enquanto que na safira-c o valor estimado do cristalito da fase CoO é de 73 nm e do cristalito referente a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  36 nm. O cálculo do parâmetro de rede em ambas amostras apresentou um resultado menor do que a referência da ficha de pó, resultando num *strain* negativo.

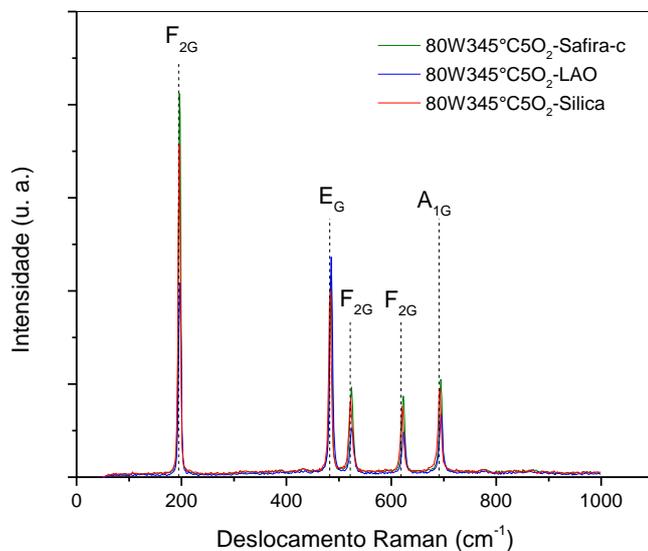
A análise de *rocking curve* do pico de  $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$  presente na amostra 200W345°C-Safira-c é mostrada na figura 37. A sondagem deste pico apresentou um valor de FWHM de  $\sim 0,18^\circ$ , indicando que a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  minoritária cresceu bem orientada na direção [111].



**Figura 37:** *Rocking curve* no pico 20,43° (111) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presente na amostra 200W345°C5O<sub>2</sub>-safira-c.

### 5.7 Espalhamento Raman

Os filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositados sobre substratos de sílica amorfa,  $\text{LaAlO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c foram caracterizados utilizando espectroscopia Raman. O resultado é apresentado na figura 38.



**Figura 38:** Espectros Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre substratos de sílica, LAO e safira-c. A linha tracejada corresponde à posição dos picos Raman do *bulk* do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Todos os espectros Raman das amostras depositadas com 80 W apresentaram picos bem definidos correspondentes aos modos Raman ativos do

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A comparação da posição dos picos Raman e FWHM dos filmes com um cristal de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é apresentado na tabela 13.

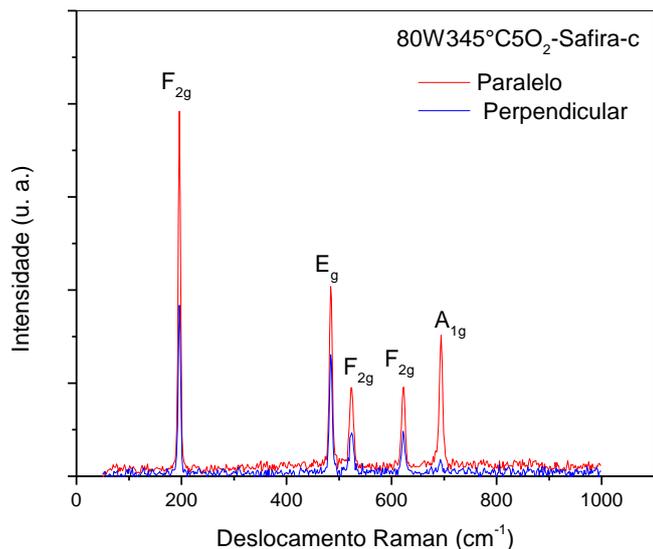
**Tabela 13-** Posição e FWHM dos picos Raman das amostras depositadas com 80 W sobre substratos de sílica, LAO e safira-c.

Amostra	F <sub>2G</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FWH M (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	F <sub>2G</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	F <sub>2G</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FWH M (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>1g</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FWH M (cm <sup>-1</sup> )
<i>Bulk</i> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	194,4	4,9	482,4	6,0	521,6	9,5	618,4	6,7	691	6,2
80W345° C-5O <sub>2</sub> - Sílica	195,9	5,4	483,1	6,5	522,3	8,9	620,5	7,7	691,9	7,9
80W345° C-5O <sub>2</sub> - LAO	196,9	5,7	485,3	6,8	524,8	9,1	623,5	8,3	694,8	8,4
80W345° C-5O <sub>2</sub> - safira-c	196,5	4,8	484,5	5,8	523,9	8,2	622,7	7,2	694,1	6,9

(Hadjiev,1988)

De acordo com a tabela 13, podemos observar que o filme depositado sobre substrato cristalino de safira-c apresentou valores de FWHM muito próximos ao do *bulk*, enquanto que o filme crescido sobre substrato amorfo de sílica apresentou valores maiores de FWHM. As posições dos picos apresentam um deslocamento para frequências maiores em relação ao *bulk* do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O efeito de *strain* no material pode afetar as frequências dos modos Raman, de acordo com (DE WOLF, 1996) um *strain* compressivo causa um *shift* dos picos para maior frequência. O *shift* foi mais significativo para as amostras depositadas nos substratos cristalinos de safira-c e LAO.

Com o objetivo de obter informações sobre a orientação do material, a amostra 80W345°C5O<sub>2</sub>-Safira-c foi analisada utilizando a técnica de Raman polarizado. O resultado das medidas são apresentados na figura 39.



**Figura 39:** Espectro Raman polarizado do filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre safira-c, analisado nas polarizações paralela e perpendicular ao plano de incidência.

O resultado do espectro Raman polarizado é interessante, pois as medidas na direção perpendicular e paralela mostram uma diferença de intensidade dos modos Raman. A tabela 14 apresenta os valores de intensidade dos picos Raman nas duas direções.

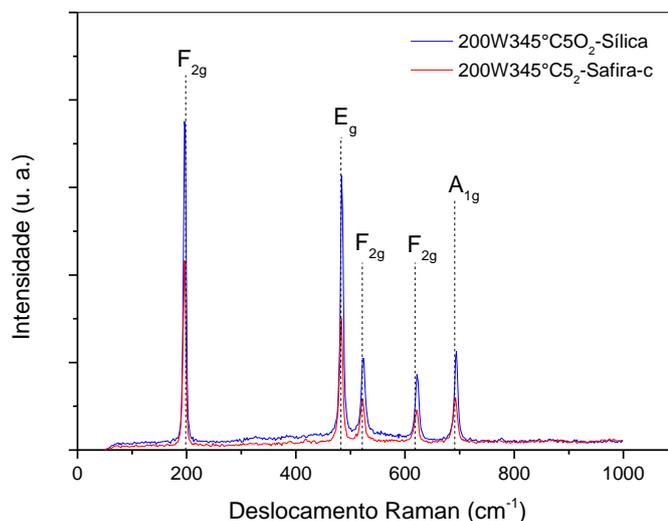
**Tabela 14-** Intensidade dos modos Raman na polarização paralelo e perpendicular e o cálculo da razão de despolarização.

Modo	Intensidade Paralelo	Intensidade Perpendicular	Razão de Despolarização
$F_{2G}$	1886,35	903,73	0,48
$E_G$	949,52	626,44	0,66
$F_{2G}$	409,82	210,63	0,51
$F_{2G}$	435,46	203,46	0,47
$A_{1G}$	657,33	62,37	0,10

Como apresentado na tabela 14, o cálculo do razão de despolarização ( $\rho$ ) (equação 3.19) mostrou valores de  $\rho < 0,75$  para todos os modos Raman, portanto a vibração pode ser considerada polarizada (ALLEMAND CD, 1970). Além disso, a intensidade dos modos Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crescido sobre safira-c concorda com as regras de seleção aplicadas ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  orientado na direção [111] (HADJIEV, 1988). Esse resultado é muito interessante, pois complementa os resultados das medidas

de difração de raios X, a qual indicou forte efeito de orientação na direção [111] para o crescimento do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre substrato de safira-c.

O espectro Raman das amostras depositadas com 200 W também apresentou picos bem definidos relacionados à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como apresentado na figura 40.



**Figura 40:** Espectro Raman das amostras crescidas em 200 W sobre substratos de sílica e safira-c. Todos os picos do espectro estão relacionados aos modos Raman da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A posição dos picos de Raman das amostras apresentaram um deslocamento para maior energia em relação ao *bulk* do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , indicando um estresse compressivo nos filmes, como mostrado na tabela 15.

**Tabela 15-** Posição e FWHM dos picos Raman das amostras depositadas com 200 W sobre substratos de sílica e safira-c.

Amostra	$F_{2g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_g$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_{2g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_{2g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_{1g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>Bulk</i> $\text{Co}_3\text{O}_4$ *	194,4	4,9	482,4	6	521,6	9,5	618,4	6,7	691	6,2
200W345°C-Silica	196,6	5,8	484,2	7,4	523,5	11,2	622,1	8,9	693,6	8,1
200W345°C-Safira-c	195,6	6,9	482,5	9,5	521,4	12,7	619,4	12,7	691,2	12,3

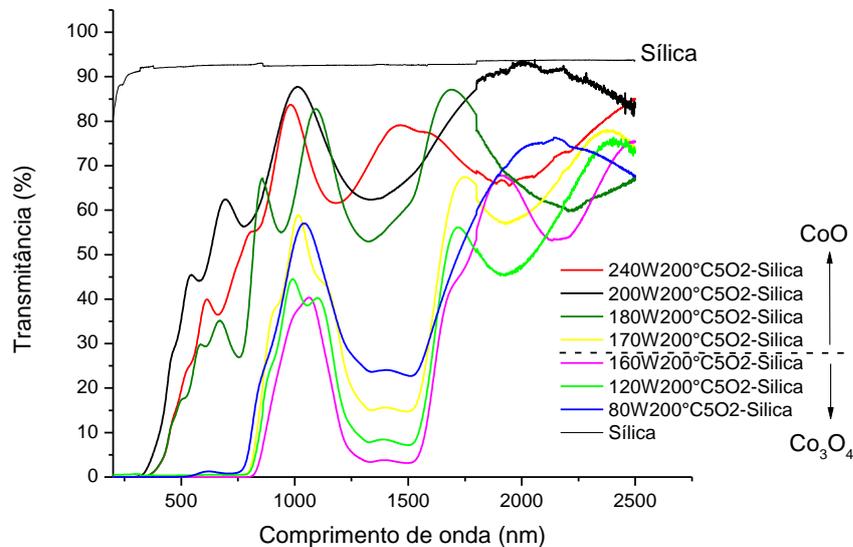
\* (Hadjiev, 1988)

O difratograma da amostra 200W345°C-Safira-c apresentou a fase cúbica CoO como majoritária e a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como minoritária. Entretanto seu espectro Raman mostrou picos bem definidos da estrutura espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em acordo com as medidas de difração de alta resolução. Esse resultado é interessante, pois existem

relatos na literatura em que difratogramas obtidos por difratômetros convencionais indicando apenas a fase cúbica CoO e espectros Raman com picos em posições semelhantes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  atribuídos a fase cúbica *rock-salt* (GALLANT, 2006; RIVAS-MURIAS, 2017). Sendo que alguns desses autores atribuem mudanças dos picos Raman devido ao efeito de aquecimento da amostra durante a medida, resultando em mudanças estruturais no filme. Entretanto, os modos da *rock-salt* são proibidos pelas regras de seleção para o Raman (KROUMOVA, 2003).

### 5.8 Transmitância na região do UV/Vis/NIR

Os espectros de transmitância dos filmes crescidos com diferentes potências de deposição e fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm são mostrados na figura 41.

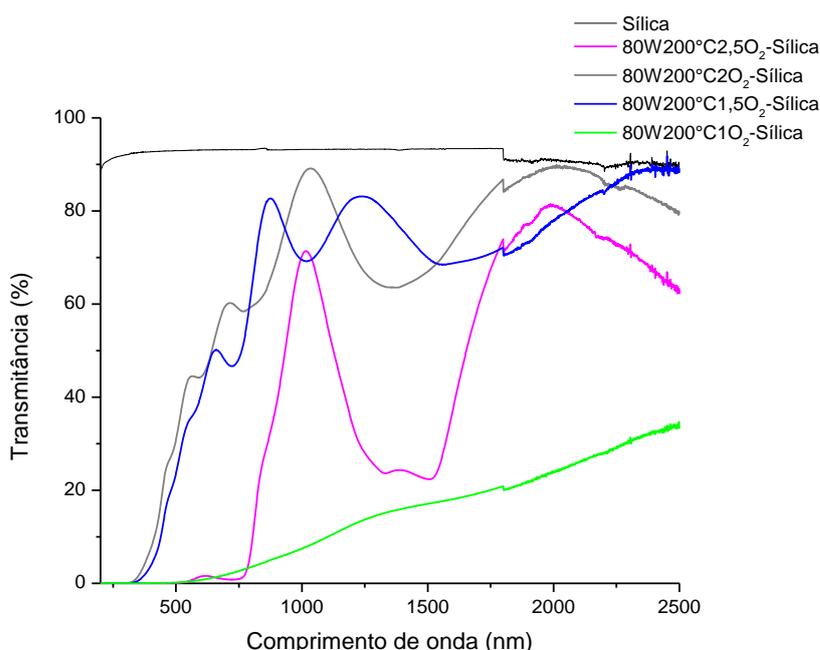


**Figura 41:** Espectros de transmitância dos filmes depositados sobre substrato amorfo de sílica em diferentes potências de deposição, fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e temperatura de substrato de 200 °C.

As medidas de transmitância indicaram que os espectros das amostras crescidas com baixa e alta potência são diferentes, onde este comportamento deve estar relacionado com as diferentes fases dos filmes de óxido de cobalto. Para os filmes depositados usando baixa potência, são observadas bandas de absorção na região do infravermelho próximo. O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta algumas absorções nesta faixa do espectro, atribuídas a transições eletrônicas dos estados *d* dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  localizados nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura espinélio (QIAO, 2013). A banda em  $\sim 750$  nm é atribuída a uma transição do  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ , já a

absorção em ~1330 nm é associada com uma transição  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  enquanto que a banda de absorção em ~1500 nm é devido a transições internas dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  (QIAO e colab., 2013). Porém as amostras depositadas com potências de 200 e 240 W, não apresentaram bandas de absorção características da estrutura espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este comportamento pode ser relacionado com as medidas de difração de raios X que indicaram apenas a presença da fase cúbica  $\text{CoO}$  dos filmes crescidos em alta potência.

Os espectros de transmitância das amostras crescidas com diferentes fluxos de oxigênio e potência fixa de 80 W são apresentados na figura 41.



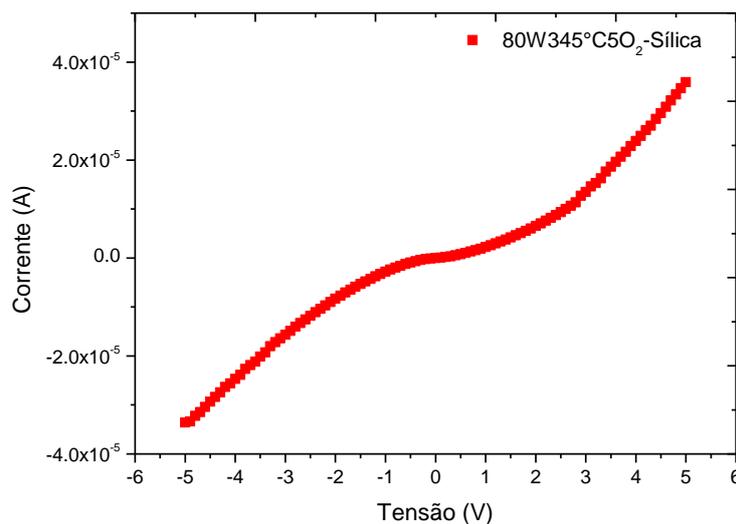
**Figura 41:** Espectros de transmitância das amostras depositadas sobre substrato amorfo de sílica com diferentes fluxos de oxigênio, potência fixa de 80 W e temperatura de 200°C.

O filme depositado com 0,5 sccm apresentou transmitância próxima de zero em toda faixa espectral, sendo que na maior parte do espectro a transmitância foi menor que a sensibilidade do equipamento (resultado não mostrado), esse resultado é devido ao caráter metálico do filme. A amostra depositada com 1,0 sccm apresentou um valor médio de transmitância de 20% na região do infravermelho próximo. Os filmes depositados com fluxos de 1,5 sccm e 2,0 sccm não apresentaram bandas de absorção na faixa do infravermelho próximo, sendo este comportamento relacionado com a fase  $\text{CoO}$  identificada nas medidas de difração de raios X. Porém para fluxo de 2,5 sccm, o espectro de transmitância mostrou duas

bandas de absorção em  $\sim 1330$  nm e  $\sim 1500$  nm, relacionadas com absorções da estrutura espinélio.

### 5.9 Transporte elétrico

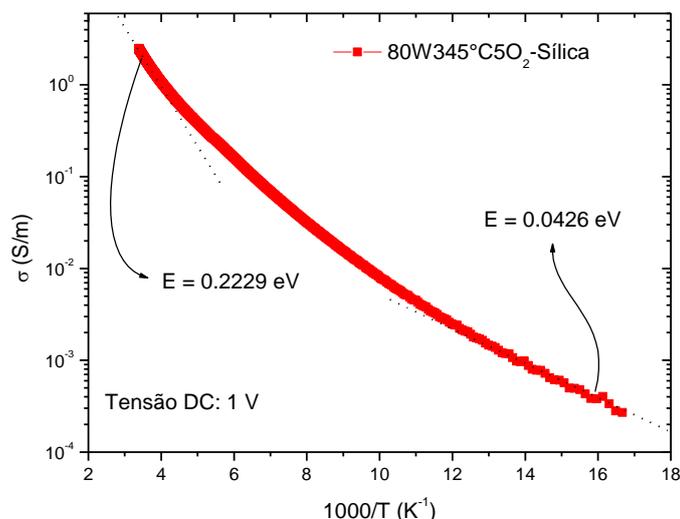
As propriedades de transporte elétrico do filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram estudadas utilizando o modo DC. Com o objetivo de analisar o comportamento do contato elétrico da amostra, foi realizada uma medida IxV do filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (amostra 80W345°C5O<sub>2</sub>-Sílica) numa faixa de 5 a -5 V. O resultado é apresentado na figura 42.



**Figura 42:** Curva IxV na temperatura ambiente do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80W345°C-Sílica).

A curva IxV não exibiu um comportamento linear em toda faixa de medida, indicando um contato não Ôhmico. Porém para uma tensão de 1 V, que foi utilizada para medidas de transporte e fotocondutividade, é observada uma relação aproximadamente linear indicando que existe uma barreira mas ela não é muito expressiva. Para um semicondutor tipo  $p$  como o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , um contato Ôhmico é obtido quando a função trabalho do metal é maior que a do semicondutor. No caso deste trabalho foram utilizados contatos de alumínio que possuem uma função trabalho ( $\Phi_M$ ) de 4,08 eV cujo valor é menor que do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\Phi_S = \sim 4,5$  eV). Neste caso os buracos tem dificuldade em passar pela barreira resultando num contato retificante (RHODERICK, 1982). Com base na equação 3.10 temos um valor positivo para  $\Delta$ , sugerindo um contato não Ôhmico entre o alumínio e o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A figura 43 mostra a condutividade elétrica no escuro do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre substrato de sílica, na faixa de temperatura de 60 K a 330 K.

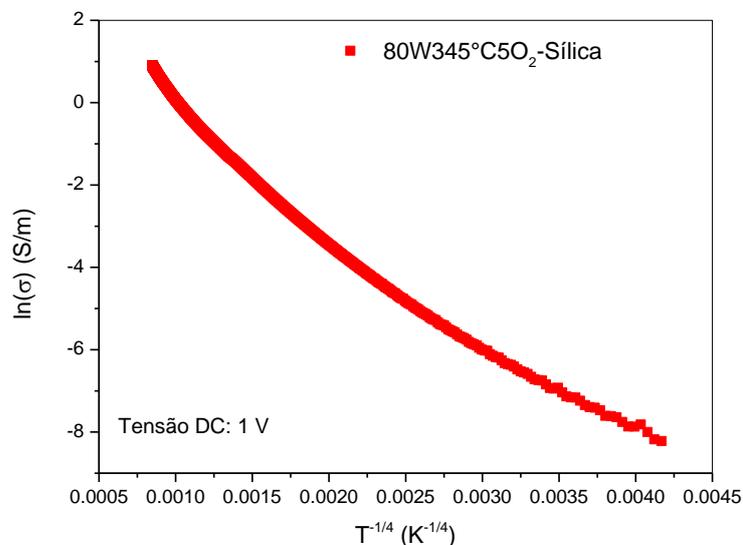


**Figura 43:** Condutividade DC no escuro em função da temperatura do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80W345°C-Sílica) depositado sobre substrato de sílica.

A curva mostra que existem regimes que distinguem diferentes dependências da condutividade em função da temperatura. Em  $\sim 300$  K observa-se um comportamento praticamente linear da condutividade elétrica em função de  $1000/T$ , indicando que possivelmente a condução esteja ocorrendo via estados estendidos. Para esta faixa de temperatura, a energia de ativação ( $E_a$ ) é da ordem de  $0,2229$  eV, valor próximo aos reportados por (CHENG, 1998; THOTA, 2009). Porém esta energia não pode ser atribuída à condução intrínseca, pois o teste da ponta quente no material indicou que ele é um semicondutor tipo  $p$  em acordo com (CHENG, 1998). Para um semicondutor tipo  $p$ , o nível aceitador ( $E_A$ ) é dado por  $E_A = 2E_a$  (CHENG, 1998), então temos que o nível de defeitos produzidos nos filmes é  $E_A = 0,445$  eV.

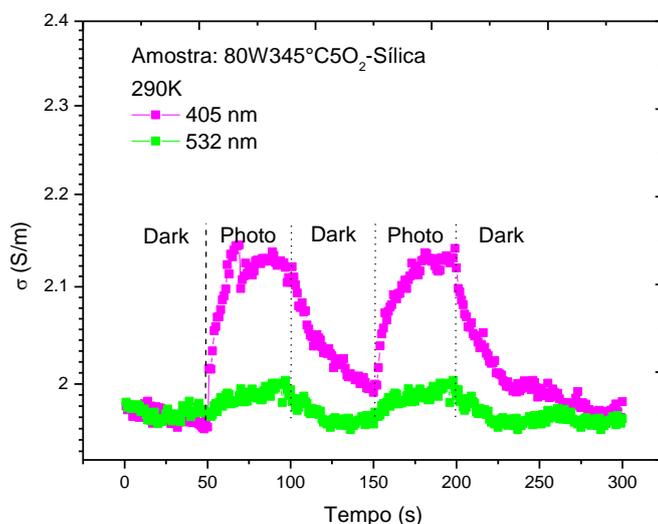
Em temperaturas mais baixas, é observada uma mudança da curva da condutividade com a perda do comportamento linear. Isso pode estar indicando uma transição para o estado de condução localizado. Nesta região, o valor estimado da energia de ativação é  $0,0426$  eV. A variação da condutividade do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na região da temperatura de Néel foi analisada por (ILIEV, 1982), onde o autor observou uma diminuição expressiva da energia de ativação nessa faixa de temperatura.

A figura 44 mostra o gráfico de  $\ln(\sigma)$  versus  $T^{-1/4}$ , onde é observada uma relação aproximadamente linear, característica de um transporte via *hopping*.



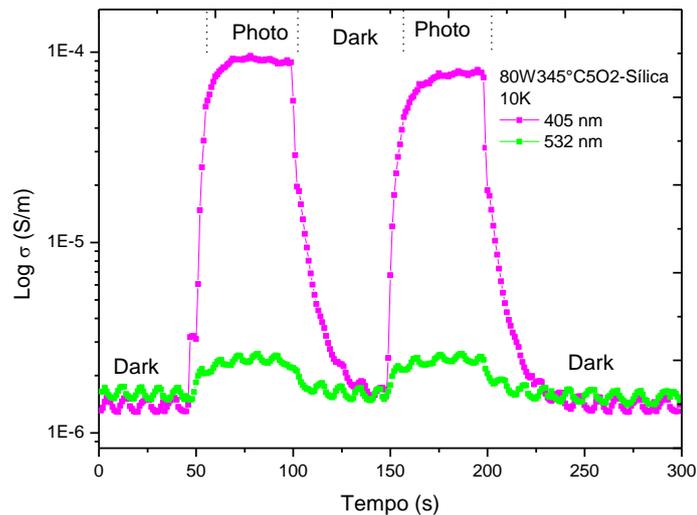
**Figura 44:** Condutividade em função da temperatura ( $T^{-1/4}$ ) do filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80W345°C-Sílica).

O espectro de transmitância dos filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  indicou que o material apresenta forte absorção na região do visível, portanto sua resposta fotocondutiva foi analisada em temperatura ambiente e 10 K usando excitação 405 nm e 532 nm. O resultado da fotoresposta em temperatura ambiente é mostrado na figura 45.



**Figura 45:** Medida de fotocondutividade em temperatura ambiente do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80W345°C $\text{SiO}_2$ -Sílica).

O filme apresentou uma fraca fotoresposta em temperatura ambiente, considerando a razão entre ( $\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}} = 1,08$ ) para excitação com  $\lambda = 405$  nm. O valor da energia de ativação térmica calculada através da figura 43, pode estar relacionado com a fraca fotoresposta em temperatura ambiente sendo associada com grande densidade de portadores termicamente ativados. A figura 46 apresenta as medidas de fotocondutividade em 10 K.

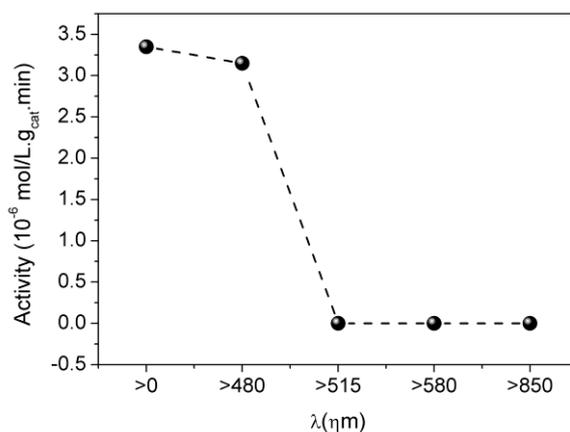


**Figura 46:** Fotoresposta do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80W345°C-Sílica) em 10 K.

Podemos observar que a resposta fotocondutiva do material é bem maior do que na ambiente. A razão entre ( $\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}} = \sim 60$ ) para excitação com  $\lambda = 405$  nm. Usando a equação 3.13 foi estimado a fotossensibilidade do material ( $\mu\tau$ ). Para uma excitação com  $\lambda = 532$  nm, o produto  $\mu\tau$  é  $5,2 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}$ ) e para  $\lambda = 405$  nm ocorre um aumento do  $\mu\tau$  para  $2,5 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}$ ). O resultado mostra que a excitação com 405 nm produz qualitativamente um aumento do produto  $\mu\tau$ . Essa diferença pode ser atribuída a transições de estados rasos e profundos da banda de condução do material. Assumindo uma mobilidade constante similar a obtida por (CHENG, 1998),  $\mu_p = 0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , o tempo de vida do portador para uma excitação com 532 nm é de 10  $\mu\text{s}$  enquanto que para excitação com 405 nm o tempo de vida é 0,5 ms.

## 5.10 Testes Preliminares Fotocatalíticos

Os testes iniciais da aplicação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como um fotocatalizador foram realizados utilizando diferentes comprimentos de onda como apresentado na figura 47.



**Figura 47:** Resposta fotocatalítica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80W345°C5O<sub>2</sub>-Sílica) usando filtros *long pass*.

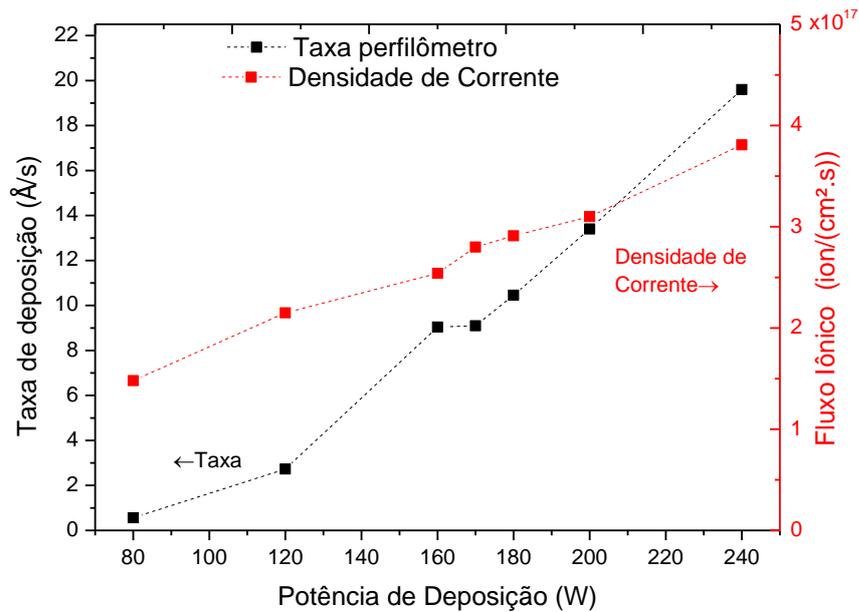
O filme não apresentou atividade fotocatalítica na faixa de 515-850 nm. Porém para excitação na região de 480 nm é observado uma resposta fotocatalítica. O fato do filme apresentar ou não atividade fotocatalítica pode estar relacionado com base na relação de eletronegatividade de *Mulliken* (LONG, 2006), onde é possível fazer uma estimativa dos potenciais das bandas de valência e condução do semicondutor (equações 3.20 e 3.21). O cálculo da estimativa desses potenciais mostram que quando o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é excitado com energia abaixo de 2,40 eV ( $\lambda = 515$  nm), as bandas de valência e condução não criam potenciais que sejam possíveis de formar radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) e de superóxido ( $\text{O}^{2-\bullet}$ ) que são as espécies que participam do mecanismo de degradação do corante. Para uma excitação igual a  $\lambda = 450$  nm, o material cria potenciais na banda de valência e de condução iguais a  $E_{\text{BV}} = 2,80$  eV e  $E_{\text{BC}} = 0,01$  eV, cujo valores são próximos aos potenciais de formação de hidroxila ( $\text{OH}^\bullet = 2,27$  eV) e superóxido ( $\text{O}^{2-} = -0,28$  eV) ativando o fotocatalizador. Porém a atividade catalítica apresentada pelo filme não se comparam à materiais como  $\text{TiO}_2$  provavelmente devido a energia da banda de condução ( $E_{\text{BC}}$ ) não atingir o valor necessário para produção do  $\text{O}^{2-\bullet}$ . Desta maneira, a degradação fotocatalítica seria realizada somente pelos radicais hidroxilas formados.

As medidas de fotocondutividade indicaram que a estimativa do tempo de vida do portador para excitação com 532 nm é menor do que com excitação de 405 nm, sugerindo uma redução da eficiência da geração dos pares de elétron-buraco que são importantes no processo fotocatalítico. Apesar disso, o filme apresentou atividade na região do visível e até o momento não existem relatos sobre aplicação de filmes finos depositados por *sputtering* para degradação de corantes. Existem relatos sobre atividade fotocatalítica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com excitação no visível, porém com filmes preparados com a técnica de *spray pyrolysis* (RAVI, 2017). Apesar da pequena atividade fotocatalítica, existe uma possibilidade da aplicação destes, pois os filmes depositados por *sputtering* tem como uma das características boa aderência eliminando a etapa de centrifugação da solução após o processo de fotodegradação.

## 6. Discussão

### 6.1 Otimização do crescimento do óxido de cobalto por *sputtering* reativo

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático sobre a influência da potência de deposição e do fluxo de oxigênio no controle da estequiometria do óxido de cobalto, visando contribuir para deixar a técnica de *sputtering* ainda mais versátil para crescer este óxido. As mudanças de estequiometria nos filmes mostraram uma forte dependência com a potência de deposição e fluxo de oxigênio. Tais parâmetros mostram uma influência muito significativa para o chaveamento entre os regimes metálico e “envenenado” descritos nos modelos de Berg e Depla. De acordo com Berg, a densidade de corrente também é influenciada pelo regime de deposição (BERG, 2005). A figura 48 mostra a relação entre a densidade de corrente iônica calculada (equação 3.3) em função da potência de deposição.

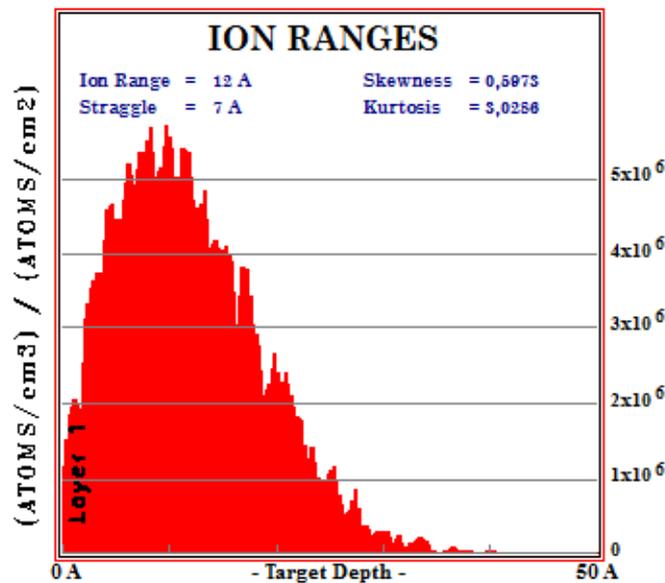


**Figura 48:** Taxa de deposição medida com o perfilômetro e a estimativa do fluxo iônico calculado usando os parâmetros de deposição.

Como podemos observar na figura 48, o aumento da potência resulta numa maior densidade de corrente iônica contribuindo para uma maior oferta de Co, devido a maior taxa de erosão do alvo. Outro fator que contribuiu para a mudança de estequiometria dos filmes é a relação entre regime envenenado ou não. Na superfície do alvo com baixa fração de óxido (regime metálico), o *sputtering yield* do metal (Co) é maior que do óxido levando a um aumento da ejeção de Co durante a deposição e como temos baixa pressão parcial de oxigênio dentro da câmara, o filme tende a crescer com a fase menos rica em oxigênio. Existem vários trabalhos onde relatam o aparecimento da histerese nas curvas da simulação de pressão parcial do gás reativo em função do fluxo. Como mostrado na seção de resultados, as curvas de pressão parcial de oxigênio vs fluxo de  $\text{O}_2$  (figuras 18b e 20) não apresentaram efeito de histerese. Sarhammar e colaboradores analisaram o efeito de histerese em diversos alvos (Ti, Al, Mg e Y) e sugeriram que o não aparecimento da histerese está relacionado com os valores de pressão de Ar e a reatividade entre o gás reativo e o alvo, indicando que estes são parâmetros dominantes para efeito da histerese (SÄRHAMMAR, 2013).

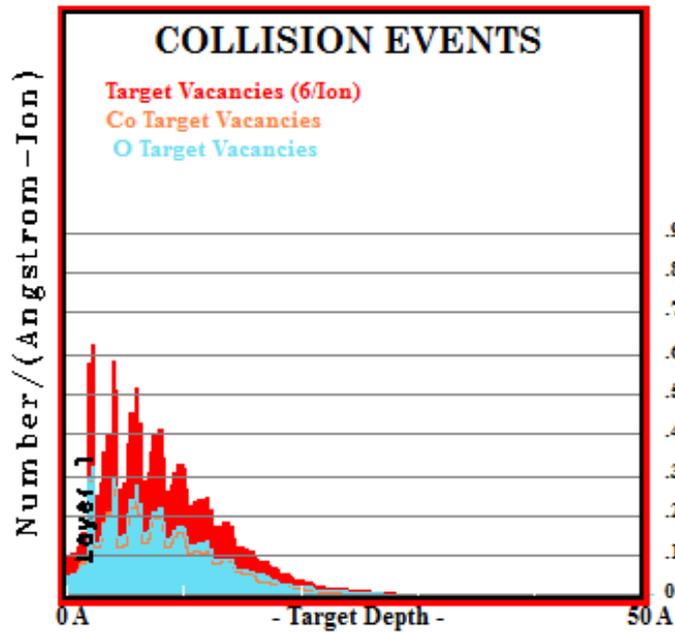
Nas medidas de difração de raios X, as amostras com fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , apresentaram um valor de *strain* maior do que os filmes com fase CoO. Uma parcela deste *strain* pode ser devido ao fato de que o processo de *sputtering* é altamente

energético. Dentre as espécies presentes no plasma da descarga reativa, os íons de  $O^-$  são mais preocupantes. Esses íons de  $O^-$  podem ser acelerados pelo campo elétrico com a mesma energia da tensão de *bias* e colidir com o filme que esta sendo depositado. Com o objetivo de obter uma estimativa do dano causado pela colisão íon-filme, foram realizadas simulações usando o programa SRIM. O *range* de penetração dos íons de oxigênio no  $Co_3O_4$  é mostrado na figura 49.



**Figura 49:** Simulação usando SRIM da colisão do íon de oxigênio com energia de 312 eV (energia da ordem da tensão de *bias*) no alvo de  $Co_3O_4$ . Podemos observar uma distribuição dos íons *range* com um pico de máximo em aproximadamente 10 Å.

Como podemos observar na figura 49, o *range* dos íons O implantados é da ordem de 1,2 nm, valor ligeiramente maior que o parâmetro de rede do  $Co_3O_4$  ( $a = 0,8083$  nm). Esse resultado sugere que os íons implantados nas subcamadas do filme podem ficar “aprisionados” durante o processo de crescimento da amostra resultando em *strain* positivo nos filmes crescidos com baixa potência de deposição, podendo gerar defeitos do tipo Frenkel (SCHILLING, 1994). Os deslocamentos atômicos devido à colisão dos íons de O no alvo (filme de  $Co_3O_4$ ) é mostrado na figura 50.



**Figura 50:** Simulação do número de átomos de Co e O deslocados por íon incidente de oxigênio com energia de 312 eV.

Os cálculos do SRIM também indicaram que a colisão de íons oxigênio criam defeitos tanto nos sítios de cobalto como de oxigênio. Porém o SRIM apenas mostra que ocorreu uma geração de deslocamentos. Podendo existir também a possibilidade dos deslocamentos não serem causados pelos íons incidentes, mas por recuo dos átomos do “alvo”, que neste caso é o próprio filme em formação.

Além das espécies negativas presentes no plasma, existem relatos sobre a presença de íons  $O^+$  e  $Ar^+$  detectados com altas energias usando espectrômetria de massas (WELZEL, 2011). Uma possível explicação para as altas energias desses íons positivos são as reflexões destes após colidir com o alvo, entretanto esse efeito é mais significativo em alvos cuja massa é muito maior que do íon incidente.

É possível estimar o máximo de energia refletida por um íon relacionando um fator de energia cinética ( $k$ ) e o máximo de energia refletida ( $E_r$ ) dados por (WELZEL, 2011):

$$k = \frac{(m_t - m_i)^2}{(m_t + m_i)^2}$$

$$E_r = kE_i$$

Onde  $m_t$  é a massa do alvo,  $m_i$  a massa do íon e  $E_i$  a energia do íon incidente.

Considerando uma energia média de 330 eV para os íons de Ar e 165 eV para os íons de O, foi calculado os valores do fator de energia cinética (k) e o máximo de energia refletida ( $E_r$ ) em colisões contra um alvo de Co. O resultado é apresentado na tabela 16.

Tabela 16- Valores do fator cinético (k) e o máximo de energia refletida ( $E_r$ ) da colisão dos íons  $Ar^+$  e  $O^+$  com o alvo de cobalto.

Íon	Energia do íon	k	$E_r$ (eV)
Ar	330	0,04	13,2
O	165	0,32	52,8

Como apresentado na tabela 16, o fator cinético para o Ar é muito baixo ( $k = 0,04$ ), resultando num baixo valor de energia refletida. Isso mostra que neste trabalho, os íons de  $Ar^+$  não são partículas majoritárias que podem produzir danos nos filmes de óxido de cobalto. Devido ao menor valor de massa, os íons de oxigênio apresentam um maior valor de  $E_r = \sim 52,8$  eV. Apenas por comparação, se considerarmos um íon de argônio com a mesma energia (330 eV) colidindo com um alvo de Tântalo o valor do fator cinético seria da ordem de  $k = 0,40$  resultando numa energia de reflexão dos íons de  $Ar^+$  de  $\sim 132$  eV.

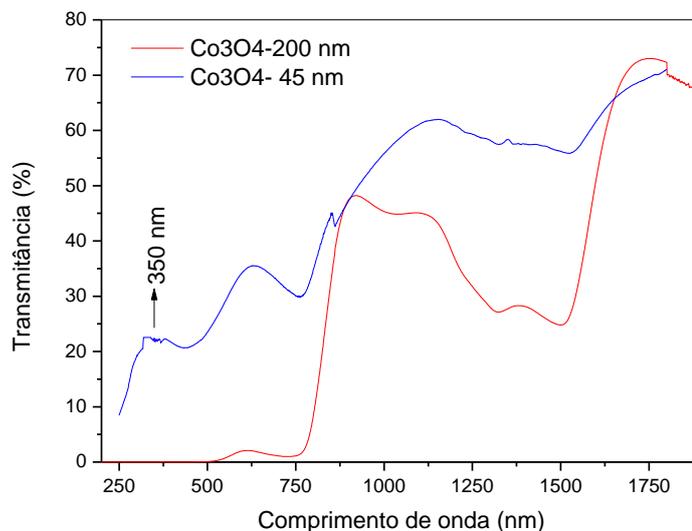
Uma das consequências do processo de reflexão dos íons positivos, em especial dos  $O^+$  é que, após sua colisão com o alvo, o íon pode ser neutralizado e em seguida refletido, podendo então “capturar” um elétron e se tornar um  $O^-$ . Um efeito em cadeia deste processo pode contribuir para um fluxo de íons  $O^-$  negativos em direção ao substrato.

Em relação à qualidade dos filmes de  $Co_3O_4$  crescidos sobre substratos cristalinos, as simulações contribuíram para escolhermos um conjunto estratégico de parâmetros para o crescimento do  $Co_3O_4$ . Sendo que as principais condições para o crescimento desta fase foram a potência de 80 W e o fluxo de oxigênio de 5,0 sccm. Sob essas condições, o filme depositado no substrato de safira-c apresentou um crescimento epitaxial na direção [111]. O resultado de crescer uma amostra  $Co_3O_4$  com boa qualidade estrutural utilizando a técnica de *sputtering* reativo está relacionado com a junção de alguns fatores. Entre esses podemos citar, por exemplo, o regime de deposição na condição de alvo “envenenado”, e a temperatura de deposição adequada. O primeiro fator está ligado à pequenas taxas de crescimento, enquanto o segundo permitiu maior mobilidade dos átomos na

superfície do substrato. A associação desses dois fatores permitiu que os átomos encontrassem uma posição na rede energeticamente favorável dando origem à formação dos cristais.

## 6.2 Propriedades ópticas do $\text{Co}_3\text{O}_4$

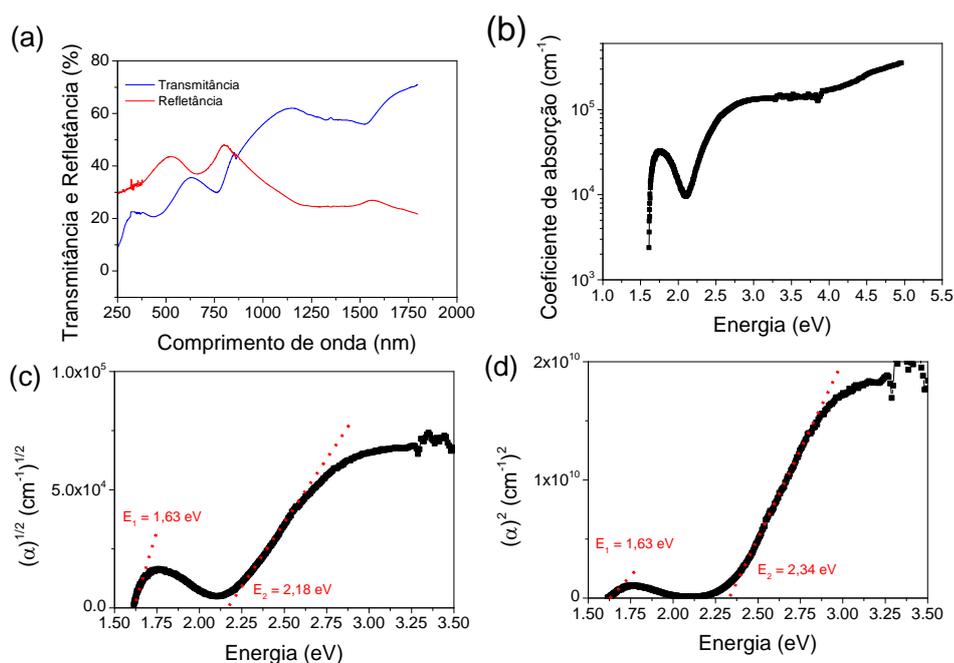
Para melhor investigação experimental das bandas de absorção do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e uma possível comparação com resultados teóricos, um filme com as mesmas condições da amostra 80W345°C5O<sub>2</sub>-Safira-c foi depositado, porém com uma espessura da ordem de 45 nm. A figura 51 compara o espectro de transmitância dos filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com espessuras de 200 nm e 45 nm.



**Figura 51:** Comparação dos espectros de transmitância do filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre safira-c com espessura de 200 nm (curva vermelha) e 45 nm (curva azul).

Podemos observar na figura 51, a curva de transmitância na região entre 500 nm e 250 nm das amostras são diferentes. Na amostra mais fina é observado um pico em aproximadamente 350 nm que pode ser atribuído a uma transição do  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  (QIAO,2013).

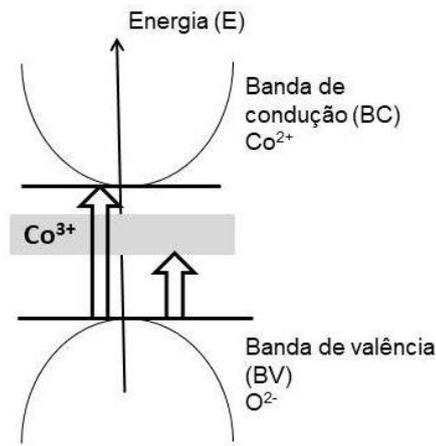
O resultado das características ópticas da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com espessura de 45 nm são apresentados na figura 52.



**Figura 52:** Características ópticas do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com espessura de ~45 nm depositado sobre safira-c. a) Espectros de transmitância e refletância. b) Coeficiente de absorção. c) Plot da borda de absorção considerando um *band gap* direto e d) Plot da borda de absorção para um *band gap* indireto.

O coeficiente de absorção do filme mostrado na figura 52b calculado entre 1,5 eV até 5,0 eV mostrou que o material apresenta forte absorção nesta faixa de medida. Fazendo uma extrapolação linear da borda de absorção de menor energia nos gráficos de  $(\alpha)^{1/2}$  e  $(\alpha)^2$ , figura 52c-d, encontramos dois valores de absorção em ~1,63 eV e outra absorção em ~2,18 eV relacionadas a transições entre os íons  $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$  e  $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$  e possivelmente associadas ao *band gap* do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (THOTA, 2009). Valores de *band gap* entre 1,4-2,0 eV já foram reportados (BARRECA, 2001; GARCIA, 2013; MATSUDA, 2015; THOTA, 2009). Entretanto, valores bem menores de energia de *band gap* também já foram reportados, de acordo com (QIAO, 2013), filme epitaxial de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/safira-c com espessura de 17 nm apresentou *band gap* de 0,76 eV. Existe relato que o crescimento epitaxial do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre substrato de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou um *band gap* de 0,75 eV (KORMONDY, 2014). Com o objetivo de obter melhor compreensão do espectro de absorção óptica do material, vários estudos utilizando Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm sido publicados. Valores de *band gap* entre 0,74-1,96 eV ou até valores acima desses dependendo do funcional usado já foram reportados (CHEN, 2011; LIMA, 2014; QIAO, 2013). Com o objetivo de uma melhor visualização das transições eletrônicas do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a

figura 53 apresenta de maneira bem simplificada um esquema da estrutura de banda do material (THOTA, 2009).



**Figura 53:** Esquema simplificado da estrutura de banda do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Como observado nos gráficos de  $(\alpha)^n$  vs energia do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , é possível fazer a extrapolação linear em diferentes regiões de energia do gráfico, possibilitando obter valores de *band gap* próximos aos relatados pelos trabalhos citados acima. A discrepância dos valores de *band gap* podem estar relacionadas com essa possibilidade de múltiplas regiões do espectro que permitem a extrapolação linear. Portanto ainda é necessário um estudo mais aprofundado sobre a estrutura eletrônica e o espectro de absorção óptica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para poder definir em qual região do espectro corresponde a transições da banda de valência para a banda de condução.

## 7. Conclusões

Neste trabalho a combinação entre simulação computacional do processo de *sputtering* reativo e caracterização estrutural dos filmes, mostrou-se importante para o melhor entendimento do processo de crescimento do óxido de cobalto. Foram observadas interessantes convergências entre os resultados das simulações computacionais e os obtidos por meio das técnicas de emissão óptica do plasma, taxa de deposição e propriedades estruturais das amostras.

O crescimento de filmes na fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ocorre em regime de deposição “envenenado”, onde a pressão parcial de oxigênio é alta e a taxa de deposição é baixa, enquanto que a fase cúbica  $\text{CoO}$  se dá em regime metálico com baixa pressão de gás reativo e alta taxa de deposição. A potência de deposição e o fluxo de oxigênio foram dois parâmetros fundamentais para o controle dos regimes de deposição e das estequiometrias dos filmes.

A caracterização por difração de raios X de alta resolução, usando radiação síncrotron, dos filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositados sobre substratos cristalinos de  $\text{LaAlO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c foram promissores. Os resultados são compatíveis com crescimento epitaxial sobre substrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c, e com forte textura nos crescimentos sobre LAO. Neste, há um efeito de textura no qual as direções [400] e [220] alinham-se perpendicularmente à superfície do substrato, enquanto o crescimento epitaxial sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c resultou em filmes cuja direção [111] ficou paralela ao eixo c da safira, e perpendicular à superfície destes substratos. Esses resultados são interessantes para aplicações tecnológicas. Entre essas pode-se destacar a área da catálise, onde determinados planos cristalinos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estão relacionados com maior atividade catalítica.

O crescimento do  $\text{CoO}$  sobre substrato cristalino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c apresentou um efeito de textura na direção [111], entretanto, a caracterização por difração de raios X de alta resolução também indicou a presença da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Medidas de *rocking curve* mostraram que essa fase minoritária cresceu bem orientada na direção [111].

Testes fotocatalíticos preliminares indicaram que o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado por *sputtering* apresentou uma pequena atividade catalítica na degradação do corante de Rodamina B. Apesar da baixa atividade, a fotodegradação ocorreu também em uma parte da região visível (em comprimentos de onda menores que 480 nm). Com base nos resultados preliminares, futuramente novos testes fotocatalíticos usando

filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crescidos sobre diferentes substratos e condições devem ser realizados com o objetivo de buscar uma melhor resposta fotocatalítica.

## 8. Referências

- ABADIAS, G. e colab. **Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 46, n. 5, 2013.
- ALLEMAND CD. **Depolarization Ratio Measurements in Raman Spectrometry.** Applied Spectroscopy, v. 24, n. 3, p. 348–353, 1970.
- ASHCROFT, N W e MERMIN, N D. **Solid State Physics.** 1. ed. Bosto: CENGAGE LEARNING, 1976.
- AZEVEDO NETO, Nilton Francelosi. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo.** 2014. 73 f. UNESP, 2014.
- BARNA, P. B. e ADAMIK, M. **Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models.** Thin Solid Films, v. 317, n. 1–2, p. 27–33, 1998.
- BARRECA, Davide e colab. **Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition.** Chemistry of Materials, v. 13, n. 2, p. 588–593, 2001.
- BERG, S. e NYBERG, T. **Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes.** Thin Solid Films, v. 476, n. 2, p. 215–230, 2005.
- BIERSACK, J. P. e ECKSTEIN, W. **Sputtering studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP.** Applied Physics A Solids and Surfaces, v. 34, n. 2, p. 73–94, 1984.
- BIRKHOLZ, Mario. **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering.** Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- BRABERS, V. A.M. e BROEMME, A. D.D. **Low-spin-high-spin transition in the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 104–107, n. PART 1, p. 405–406, 1992.
- BRANDT, I.S. e colab. **Influence of substrate on the structure of predominantly anatase TiO<sub>2</sub> films grown by reactive sputtering.** RSC Advances, v. 8, n. 13, p. 7062–7071, 2018.
- BUBE, Richard H. **Photoelectronic Properties of Semiconductors.** Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- CHAPMAN, Brian. **Glow Discharge Processes.** 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CHEN, Chuncheng e MA, Wanhong e ZHAO, Jincui. **Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation.** Chemical Society Reviews, v. 39, n. 11, p. 4206–4219, 2010.
- CHEN, Jia e WU, Xifan e SELLONI, Annabella. **Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure.** Physical Review B, v. 83, n. 24, p. 245204, 2011.

- CHENG, Chun-Shen e colab. **Electrical conductivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films prepared by chemical vapour deposition**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 53, n. 3, p. 225–230, 1998.
- CISNEROS, J I. **Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data**. *Applied optics*, v. 37, n. 22, p. 5262–5270, 1998.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Londres: Pearson Education, 1978.
- DE WOLF, Ingrid. **Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits**. *Semiconductor Science and Technology*, v. 11, n. 2, p. 139–154, 1996.
- DEPLA, D. e colab. **Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties**. *Thin Solids Film*, v. 517, n. 9, p. 2825–2838, 2009.
- DEPLA, D. e colab. **Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 7, p. 1957–1965, 2007.
- DEPLA, Diederik. **Magnetrons, reactive gases and sputtering**. Morrisveli: Lulu, 2015.
- GALLANT, Danick e PÉZOLET, Michel e SIMARD, Stéphan. **Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 13, p. 6871–6880, 2006.
- GARCIA, Hans A. e colab. **Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide thin films at 800 nm**. *Applied Physics B*, v. 111, n. 2, p. 313–321, 2013.
- GRÜGER, H. e colab. **High quality r.f. sputtered metal oxides (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>) and their properties after annealing**. *Thin Solid Films*, v. 447–448, p. 509–515, 2004.
- HACHIGO, Akihiro e colab. **Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering**. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 20, p. 2556–2558, 1994.
- HADJIEV, V. G. e ILIEV, M. N. e VERGILOV, I. V. **The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 21, n. 7, p. L199–L201, 1988.
- HAYWARD, S. A. e colab. **Transformation processes in LaAl O<sub>3</sub>: Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies**. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 72, n. 5, p. 1–17, 2005.
- HOSNY, Nasser Mohammed. **Single crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Synthesis and optical properties**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 144, n. 3, p. 247–251, 2014.
- HUANG, Jiarui e colab. **Controlled synthesis of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> micro/nanostructures and their photocatalysis property**. *Superlattices and Microstructures*, v. 75, p. 843–856, 2014.
- ILIEV, M. **Critical Behaviour of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Conductivity Near the Antiferromagnetic Phase Transitions**. *Phy. Stat. Sol.* v. 627, p. 627–632, 1982

IVANOVA, Anna A. e colab. **Structural evolution and growth mechanisms of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films on the basis of unified principles.** Applied Surface Science, v. 425, p. 497–506, 2017.

JUNG, Yeon Sik e colab. **Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film.** Thin Solid Films, v. 445, n. 1, p. 63–71, 2003.

KLEPPER, K. B. e NILSEN, O. e FJELLVÅG, H. **Epitaxial growth of cobalt oxide by atomic layer deposition.** Journal of Crystal Growth, v. 307, n. 2, p. 457–465, 2007.

KORMONDY, Kristy J. e colab. **Epitaxy of polar semiconductor  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (110): Growth, structure, and characterization.** Journal of Applied Physics, v. 115, n. 24, p. 243708, 2014.

KROUMOVA, E e colab. **Bilbao Crystallographic Server : Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies.** Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/0141159031000076110>>.

KUPFER, Benjamin e colab. **Thin film  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction solar cells.** Advanced Energy Materials, v. 5, n. 1, p. 2–6, 2015.

LAEGREID, Nils e WEHNER, G. K. **Sputtering yields of metals for  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Ne}^+$  ions with energies from 50 to 600 eV.** Journal of Applied Physics, v. 32, n. 3, p. 365–369, 1961.

LEE, A. E. e colab. **Epitaxially grown sputtered  $\text{LaAlO}_3$  films.** Applied Physics Letters, v. 57, n. 19, p. 2019–2021, 1990.

LEI, Pei e colab. **Study on reactive sputtering of yttrium oxide: Process and thin film properties.** Surface and Coatings Technology, v. 276, p. 39–46, 2015.

LIAO, Long e colab. **Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline  $\text{CoO}$  photocatalyst.** Nature Nanotechnology, v. 9, n. 1, p. 69–73, 2014.

LIMA, A F. **Journal of Physics and Chemistry of Solids Interpretation of the optical absorption spectrum of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with normal spinel structure from first principles calculations.** Journal of Physical and Chemistry of Solids, v. 75, n. 1, p. 148–152, 2014.

LINSEBIGLER, Amy L. e LU, Guangquan. e YATES, John T. **Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.** Chemical Reviews, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LITTER, Marta I. **Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 23, n. 2–3, p. 89–114, 1999.

LIU, Hongcan e colab. **Tuning the Electronic Bandgap: An Efficient Way To Improve the Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocrystals for Oxygen Reduction Reactions.** Chemistry - A European Journal, v. 23, n. 11, p. 2599–2609, 2017.

LIU, J. F. e colab. **Wurtzite-to-rocksalt structural transformation in nanocrystalline CoO**. Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 43, p. 21588–21592, 2006.

LOHAUS, C. e colab. **Investigations on RF-magnetron sputtered Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films regarding the solar energy conversion properties**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 49, n. 15, 2016.

LONG, M e colab. **Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite under visible light irradiation**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 41, p. 20211–20216, 2006.

MAHIEU, S. e colab. **Biaxial alignment in sputter deposited thin films**. Thin Solid Films, v. 515, n. 4, p. 1229–1249, 2006.

MAHIEU, S. e colab. **Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering**. Journal of Applied Physics, v. 106, n. 9, 2009.

MALHERBE, J. B. e HOFMANN, S. e SANZ, J. M. **Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data**. Applied Surface Science, v. 27, n. 3, p. 355–365, 1986.

MATOUSEK, J e SYCHRA, V. **Atomic Fluorescence Study on Iron Cobalt and Nickel**. Analytical Chemistry, v. 41, n. 3, p. 518-, 1969.

MATSUDA, Akifumi e colab. **Room-temperature Selective Epitaxial Growth of CoO (111) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) Thin Films with Atomic Steps by Pulsed Laser Deposition**. Applied Surface Science, v. 349, p. 78–82, 2015.

MEIKLEJOHN, W. H. **Exchange Anisotropy—A Review**. Journal of Applied Physics, v. 33, n. 3, p. 1328–1335, 1962.

MIAO, Lei e colab. **Simultaneous epitaxial growth of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by RF helicon magnetron sputtering**. Journal of Crystal Growth, v. 254, n. 1, p. 100–106, 2003.

NAGASHIMA, Kazuki e colab. **Resistive switching multistate nonvolatile memory effects in a single cobalt oxide nanowire**. Nano Letters, v. 10, n. 4, p. 1359–1363, 2010.

**A. Kramida, Y Ralchenko, J. Reader, “Cobalt, oxygen and argon emission lines,” NIST Atomic Spectra Database, disponível em: <http://physics.nist.gov/asd>. NIST Atomic Spectra Database.**

OLANIPEKUN, Opeyemi e colab. **Epitaxial growth of cobalt oxide phases on Ru(0001) for spintronic device applications**. Semiconductor Science and Technology, v. 32, n. 9, 2017.

ÖZTÜRK, M. e colab. **Exchange bias properties of [Co/CoO]<sub>n</sub> multilayers**. Journal of Applied Physics, v. 112, n. 9, p. 93911, 2012.

PANKOVE, Jacques I. **Optical Processes in Semiconductors**. New York: Dover Publications, 1971.

PATEL, Malkeshkumar e colab. **Reactive sputtering growth of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films for all metal oxide device: a semitransparent and self-powered ultraviolet photodetector**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 74, n. August 2017, p. 74–79, 2018.

QIAO, L. e colab. **Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 31, p. 4628, 2013.

RAVI DHAS, C. e colab. **Electrochemical sensing of glucose and photocatalytic performance of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films by nebulizer spray technique**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 186, p. 561–573, 2017.

RAVI DHAS, C. e colab. **Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles**. *Ceramics International*, v. 41, n. 8, p. 9301–9313, 2015.

RHODERICK, E.H. **Metal-semiconductor contacts**. *IEE Proceedings I Solid State and Electron Devices*, v. 129, n. 1, p. 1, 1982.

RIVAS-MURIAS, Beatriz e SALGUEIRIÑO, Verónica. **Thermodynamic CoO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals**. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 48, n. 6, p. 837–841, 2017.

ROBERTS, G G e APSLEY, N e MUNN, R W. **Temperature dependent electronic conduction in semiconductors**. *Physics Reports*, v. 60, n. 2, p. 59–150, 1980.

ROTH, W. L. **The magnetic structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 25, n. 1, p. 1–10, 1964.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Unesp, 2008.

SÄRHAMMAR, E e colab. **Surface & Coatings Technology A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination**. *Surface & Coatings Technology*, v. 232, p. 357–361, 2013.

SCHIABER, Ziani S. e colab. **Effects of substrate temperature, substrate orientation, and energetic atomic collisions on the structure of GaN films grown by reactive sputtering**. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 18, 2013.

SCHILLING, W. **Properties of Frenkel defects**. *Journal of Nuclear Materials*, v. 216, p. 45–48, 1994.

SHALINI, K e colab. **Epitaxial growth of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films by low temperature, low pressure chemical vapour deposition**. *Journal of Crystal Growth*, v. 231, p. 242–247, 2001.

SMITH, Donald Leonard. **Thin-film deposition: principles and practice**. [S.l.]: McGraw-hill New York etc, 1995. v. 108.

STRIJCKMANS, K. e colab. **Modeling reactive magnetron sputtering: Fixing the parameter set.** Surface and Coatings Technology, v. 206, n. 17, p. 3666–3675, 2012.

STRIJCKMANS, K. e DEPLA, D. **A time-dependent model for reactive sputter deposition.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 47, n. 23, 2014.

THOTA, Subhash e KUMAR, Ashok e KUMAR, Jitendra. **Optical, electrical and magnetic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates.** Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 164, n. 1, p. 30–37, 2009.

VARGHESE, Binni e colab. **Electrical and photoresponse properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires.** Journal of Applied Physics, v. 111, n. 10, 2012.

VAZ, C.A.F. e colab. **Growth and characterization of thin epitaxial Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) films.** Journal of Crystal Growth, v. 311, n. 9, p. 2648–2654, 2009.

WALKUP, R. E. e SAENGER, K. L. e SELWYN, G. S. **Studies of atomic oxygen in O<sub>2</sub> + CF<sub>4</sub> rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy.** The Journal of Chemical Physics, v. 84, n. 5, p. 2668–2674, 1986.

WELZEL, Th e NAUMOV, S. e ELLMER, K. **Ion distribution measurements to probe target and plasma processes in electronegative magnetron discharges. I. Negative ions.** Journal of Applied Physics, v. 109, n. 7, 2011.

WELZEL, Thomas e ELLMER, Klaus. **Negative oxygen ion formation in reactive magnetron sputtering processes for transparent conductive oxides.** Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 30, n. 6, p. 61306, 2012.

WILLMOTT, Philip. **An Introduction to Synchrotron Radiation.** Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2011.

XIAO, Junwu e colab. **Surface Structure Dependent Electrocatalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Anchored on Graphene Sheets toward Oxygen Reduction Reaction.** Scientific Reports, v. 3, n. 1, p. 2300, 2013.

YAMAMOTO, Hiroki e TANAKA, Shuhei e HIRAO, Kazuyuki. **Effects of substrate temperature on nanostructure and band structure of sputtered Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films.** Journal of Applied Physics, v. 93, n. 7, p. 4158–4162, 2003.

## 9. Apêndice

Artigos Publicados

### **The role of the reactive sputtering deposition power on the phase control of cobalt oxide films**

Autores: Nilton F. A. Neto, Douglas M. G. Leite, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva  
Journal of Vacuum Science & Technology A.

Data do aceite: 25/10/18.

DOI: <https://doi.org/10.1116/1.5046952>

### **3-Mercaptopropionic Acid Functionalization of Titanium Dioxide Thin Films**

Autores: Orisson P. Gomes, Nilton F. A. Neto, Erika S. Bronze-Uhle, Luciana D. Trino, Cassio M. Santos, José H Dias da Silva, Paulo N. Lisboa-Filho.

Materials Chemistry and Physics.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.041>

### **Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO<sub>2</sub> phases in oral multispecies biofilm**

Autores: Heloisa N. Pantaroto, Antonio P. Ricomini-Filho, Martinna M. Bertolini, José Humberto Dias da Silva, Nilton F. A. Neto, Cortino Sukotjo, Elidiane C. Rangel, Valentim A. R. Barão.

Dental Materials

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.03.011>

### **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells**

Autores: Silvia L. Fernandes, Anna C. Véron, Nilton F. A. Neto, Frank A. Nuesch, José Humberto Dias da Silva, Maria A. Zaghete, Carlos F. de O. Graeff.

Materials Letters

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.018>

Apresentações (oral e poster)

**-Growth of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films on  $\text{LaAlO}_3$  (100) and  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  (0001) by Reactive DC Magnetron Sputtering**

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Antonio R. Zanatta, Marcio M. Soares, José H. Dias da Silva

Workshop em Crescimento Epitaxial, Campinas, Brasil.

Data: 27 e 28 de junho de 2018.

**-Structural and Vibrational Properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering**

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Antonio R. Zanatta, Andre L. J. Pereira, Marcio M. Soares, José H. Dias da Silva

27th Annual Users Meeting LNLS/CNPEM, Campinas, Brasil.

Data: 22 a 24 de novembro de 2017.

**-Caracterização Estrutural do  $\text{CoO}$ : Espalhamento Raman e Difração de Raios X**

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Marcio M. Soares, José H. Dias da Silva

1º Escola Brasileira de Síncrotron: "Fundamentos e Aplicações", Campinas, Brasil.

Data: 10 a 21 de julho de 2017.

**-Experimental and simulation analysis of the influence of the variation of the oxygen flow on the growth of cobalt oxide films by reactive sputtering**

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, João C. Angélico, Paulo N. Lisboa-Filho, osé H. Dias da Silva

7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, Brotas, Brasil.

Data: 19 a 22 de março de 2017.

**-Structural Properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering**

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Kleper O. Rocha, Antonio R. Zanatta, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, Brotas, Brasil

Data: 19 a 22 de março de 2017

**-Simulation and Plasma Optical Emission Analysis of the Growth of Cobalt Oxide Films by Reactive Sputtering**

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, Kleper O. Rocha, João C. Angélico, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Bauru, Brasil.

Data: 9 a 12 de outubro de 2016.

**On the relation between deposition power and phase control of cobalt oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering**

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, João C. Angélico, Kleper O. Rocha, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

XV Brazilian MRS Meeting, Campinas, Brasil.

Data: 27 de setembro a 01 de outubro de 2016.

**Relação entre potência de deposição e controle de fase de filmes de óxido de cobalto depositados por magnetron sputtering reativo**

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

Workshop: A Pós-Graduação em Materiais na Unesp, Bauru, Brasil.

Data: 5 e 6 de outubro de 2015.