

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Ellen Amorim

**ESTUDO DOS SISTEMAS INTEGRADOS DE FILMES FINOS ÓXIDOS
EM SUBSTRATOS POLIMÉRICOS**

Sorocaba
2012

Ellen Amorim

ESTUDO DOS SISTEMAS INTEGRADOS DE FILMES FINOS ÓXIDOS EM SUBSTRATOS POLIMÉRICOS

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

Sorocaba

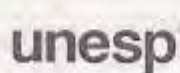
2012

Amorim, Ellen.
Estudo dos sistemas integrados de filmes finos
óxidos em substratos poliméricos. / Ellen Amorim,
2012 86 f.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

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

1. Magnetron sputtering. 2. Óxido de Zinco. 3.
Óxido de Estanho. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATESTADO DE APROVAÇÃO - DEFESA

ATESTAMOS que **ELLEN AMORIM**, RG 34.413.357-6 SSP, defendeu, no dia 30/03/2012, a dissertação intitulada "ESTUDO DE SISTEMAS INTEGRADAS DE FILMES FINOS ÓXIDOS EM SUBSTRATOS POLIMÉRICOS", junto ao Programa de Pós-graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, tendo sido "APROVADA".

Atestamos ainda que a obtenção do título dependerá de homologação pelo Órgão Colegiado competente.

Bauru, 30 de março de 2012.


ANDRESSA CASTRO TALON
Supervisor Técnico de Seção

AGRADECIMENTOS

À Deus, que torna tudo isso possível.

Ao prof. Dr. José R. Ribeiro Bortoleto pela orientação, dedicação e por todo conhecimento transmitido.

Ao prof. Dr. Steve F. Durant pelas medidas de transmitância óptica.

À prof^a Dr^a Elidiane C. Rangel e ao prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz por todo conhecimento transmitido.

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

Ao Sr. Gilvan da empresa Schaeffler Brasil Ltda, pelas medidas de EDS.

Aos meus pais, pois, sem eles eu não estaria aqui.

Ao meu namorado Fernando pelo incentivo e compreensão.

À minha família, em especial aos meus irmãos que sempre me incentivaram em tudo.

À Érica pela companhia, amizade, boas ideias e ajuda nas deposições e caracterizações.

À Rita pela amizade e disponibilidade em ajudar.

Aos amigos de laboratório Michel, Péricles, Andressa, César e Caio.

À todas as pessoas, que direta ou indiretamente, estiveram comigo e que de alguma forma colaboraram com esse trabalho.

À FAPESP e CNPQ pelo auxílio financeiro.

AMORIM, E. Dissertação **Estudo dos sistemas integrados de filmes finos óxidos em substratos poliméricos**. 2012. 86f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2012.

RESUMO

Devido ao avanço da tecnologia as pesquisas sobre filmes finos óxidos transparentes, depositados principalmente em substratos poliméricos flexíveis, vem crescendo muito. Neste trabalho foram sintetizados filmes finos de óxido de zinco e de óxido de estanho, sobre substratos poliméricos de politereftalato de etileno (PET). Os filmes foram sintetizados através da técnica de *magnetron sputtering* utilizando fonte de RF (radio frequência), foram utilizados para a síntese dos filmes: gás argônio para gerar o plasma, gás oxigênio para a formação dos filmes, alvo de zinco metálico para o filme de ZnO e alvo de estanho metálico para o filme de SnO₂. Os filmes foram depositados variando o tempo de deposição. Alguns filmes de ZnO foram sintetizados sobre substratos de PET tratados a plasma de gás argônio a fim de investigar a aderência no substrato. A caracterização composicional foi realizada por MEV-EDS, a caracterização óptica foi realizada por espectroscopia óptica, a morfologia superficial foi realizada através de microscopia de força atômica (AFM), a caracterização das estruturas químicas através do infravermelho e a espessura dos filmes através do perfilômetro. Os filmes de ZnO apresentaram-se transparentes e a análise química indicou que o filme é formado por zinco e oxigênio. A rugosidade da superfície e a espessura aumentaram com o tempo de deposição. Para os filmes de SnO₂, observou-se uma transmitância menor que o filme de ZnO e também uma menor adesão na superfície do substrato.

Palavras-chave: *Magnetron sputtering*, óxido de Zinco, óxido de estanho, PET, transmitância óptica, morfologia de superfície.

AMORIM, E. **Study of integrated thin film oxides on polymeric substrates..** 2012. 86 f. Dissertation (Mastering Degree on Material Science and Technology) - UNESP, Sorocaba, 2012.

ABSTRACT

Due to advancement in technology research on transparent oxide thin films, deposited mainly on flexible polymeric substrates, has been increasing. In this study were synthesized thin films of zinc oxide and tin oxide, on polymeric substrates of polyethylene terephthalate (PET). The films were synthesized by magnetron sputtering technique using a source of RF (radio frequency) were used for the synthesis of films: argon gas to generate plasma, oxygen gas for the formation of films of metallic zinc target to film ZnO and metallic tin target for the film of SnO₂. The films were deposited by varying the time of deposition. Some ZnO were synthesized on substrates of PET treated to argon gas plasma in order to investigate the adhesion to the substrate. The compositional characterization was performed by SEM-EDS, the optical characterization was carried out by optical spectroscopy, the surface morphology was carried out by atomic force microscopy (AFM) to characterize the chemical structure by infrared and through the thickness of the films profilometer. The ZnO showed is transparent and chemical analysis indicated that the film is formed by zinc and oxygen. The surface roughness and the thickness increased with the time of deposition. For films of SnO₂, was observed under a transmittance of the film of ZnO and also a lower adhesion on the substrate surface.

Key-words: Magnetron sputtering, zinc oxide, tin oxide, PET, optical transmittance, surface morphology.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aplicações de filmes finos óxidos transparentes condutivos.....	4
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.2. Óxido de zinco	7
2.3. Óxido de estanho	8
2.4. Substratos Poliméricos.....	9
2.5. Plasma.....	10
2.5.1 <i>Magnetron Sputtering</i> utilizando fonte de radio frequência (RF).....	11
2.6. Propriedades Ópticas.....	13
2.6.1 Índice de refração	13
2.6.2 Transmissão e Absorção	15
2.6.1. <i>Gap</i> óptico	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
3.1. Preparação dos substratos de PET	18
3.2. Tratamento dos substratos de PET e síntese dos filmes finos de ZnO e SnO ₂	18
3.2.1 Filmes de Óxido de Zinco	20
3.2.2 Filmes de Óxido de Estanho	23
3.3. Técnicas de caracterização	24
3.3.1. Microscopia de força atômica (AFM).....	24
3.3.2. Perfilometria.....	26
3.3.3. Espectroscopia óptica	28
3.3.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	30
3.3.5. Difração de raios X	33
3.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	35
3.3.7. Ângulo de contato.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40

4.1.1. Efeito do fluxo de oxigênio	40
4.1.2. Taxa de deposição e Transmissão óptica.....	42
4.1.2.1. Taxa de deposição dos filmes de ZnO.....	42
4.1.2.2. Taxa de deposição dos filmes de SnO ₂	43
4.1.3. Transmissão óptica	45
4.1.3.1. Filmes de ZnO depositados sobre substrato de PET.....	45
4.1.3.2. Filmes de SnO ₂ depositados sobre substratos de PET	46
4.2. Propriedades ópticas ZnO/PET	49
4.2.1. <i>Gap</i> Óptico	49
4.2.2. Índice de Refração	50
4.2.3. Transmissão no infravermelho (FTIR).....	51
4.3. Propriedades estruturais, morfológicas e composicionais	52
4.3.1. Propriedades estruturais	52
4.3.2. Propriedades morfológicas.....	53
4.3.3. Caracterização no microscópio eletrônico de varredura	54
4.4. Tratamento a plasma do substrato de PET	56
4.4.1. Ângulo de contato.....	57
4.4.2. Evolução Morfológica	58
4.4.3. Transmissão óptica.....	59
4.4.4. Transmissão por ATR no infravermelho (FTIR).....	61
4.5. Caracterização do ZnO/PET tratado a plasma	62
4.5.1. Transmissão Óptica	63
4.5.2. Evolução Morfológica	64
4.5.3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
5. CONCLUSÕES	67
PERSPECTIVAS FUTURAS	69
REFERÊNCIAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

Os filmes finos óxidos transparentes têm despertado bastante interesse científico e tecnológico. Com o avanço da tecnologia, aumentou-se a necessidade de estudar esses filmes, que podem ser utilizados para diversas aplicações, como: em células solares orgânicas, janelas refletoras de calor, barreira de gases, displays, etc. [Seshadri et al., 2007; Hamberg et al., 1984].

A procura maior vem sendo por filmes depositados sobre substratos flexíveis, principalmente para célula solar orgânica flexível. As células que são construídas em base de substratos poliméricos são leves, finas e flexíveis, podem ser produzidas a baixo custo e devido a sua flexibilidade pode ser integrada em qualquer lugar [Sun et al., 2010; Schulze et al., 2007; Jiang et al., 2009].

Nas células solares orgânicas os filmes finos óxidos transparentes podem ser utilizados como barreira de gás oxigênio, esse filme quando aplicado no substrato faz com que aumente o tempo de vida útil da célula, pois o contato do substrato com o oxigênio em longo prazo faz com que diminua o tempo de vida útil do substrato e conseqüentemente da célula. O filme fino óxido transparente pode ser utilizado também, para ter uma melhor adesão entre um filme fino transparente e condutivo, que atua como eletrodo, com o substrato [Sun et al., 2010].

Para displays flexíveis, os filmes finos óxidos transparentes também podem ser utilizados como barreira de oxigênio, para aumentar o tempo de vida útil do display [Jiang et al., 2009].

Filmes óxidos transparentes, depositados sobre substratos poliméricos, são também muito utilizados como película protetora de radiação infravermelha para janelas de vidro, conhecidas como janelas refletoras de calor. A vantagem de se

utilizar filmes depositados em substratos poliméricos é que estes podem ser aplicados em janelas já instaladas [Schulze et al., 2007; Jiang et al., 2009].

O filme fino óxido mais utilizado é o ITO (óxido de índio dopado com estanho), além de óxido e transparente ele também pode ser condutivo e é considerado um TCO (do inglês *Transparent Conducting Oxides*) [Park et al., 2001; Ali et al., 2005]. O ITO, do ponto de vista comercial, é o mais utilizado como TCO. No entanto, devido à escassez do elemento químico índio na natureza, o emprego do ITO tem resultado em um elevado custo de produção [Jiang et al., 2009].

Recentemente o maior foco tem sido desenvolver alternativas para substituir o ITO, produzindo um filme fino de alta transparência, espessura uniforme e baixa temperatura de deposição, para poder ser sintetizado em substratos poliméricos flexíveis [Ott et al., 1999]. Alguns dos TCOs alternativos são: ZnO, ZnO:Al, ZnO:F, SnO₂, TiO₂:Ga, NbSnO₂ etc. [Jiang et al., 2009].

Um dos candidatos mais promissores para substituir o ITO é o Óxido de Zinco (ZnO), devido ao seu *gap* óptico e por possuir diversas vantagens quando comparado ao ITO, possui abundância de material na natureza, fazendo com que o custo de produção seja menor, além de possuir alta estabilidade em plasmas [Volintirua et al., 2006; Sahu et al., 2006; Jeong et al., 2004].

O filme de Óxido de Estanho (SnO₂) também vem sendo muito pesquisado e utilizado para substituir o ITO, pois ele possui diversas vantagens, ele pode ser facilmente dopado, pelos elementos químicos como: zinco, antimônio, flúor, índio, etc. [Ederth et al., 2002; Chen et al., 2004]. A dopagem é utilizada para aumentar a transparência dos filmes e diminuir a resistividade, com valores que podem ser de 10^{-3} a $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [Ederth et al., 2002; Rakhshami et al., 1998], ou também para

aumentar o coeficiente de reflexão na região do infravermelho e ser utilizado como janela refletora de calor [Geraldo et al., 2003].

Os filmes finos de ZnO e de SnO₂ têm sido depositados por diversas técnicas, tais como o CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*), Sputtering por RF [Yamada et al., 2005; Kumar et al., 2006; Hinze et al., 2000], MOCVD (do inglês *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) [Djurisic et al., 2006; Yi et al., 2005], ablação a laser [Jin et al., 2001], epitaxia por feixe molecular [Siah et al., 2000; Iwata et al., 2000] e em menor escala, o PECVD [Li et al., 2003, Robbins et al., 2004].

No entanto, nem todas as aplicações permitem o emprego de todas as técnicas citadas anteriormente. Há algumas limitações que precisam ser consideradas. Porém, para explorar completamente a flexibilidade de dispositivos eletrônicos de grande área baseados nessa tecnologia (painéis luminosos flexíveis, monitores de TV e células solares), é essencial que a deposição dos filmes finos óxidos transparentes condutivos seja feita sobre substratos poliméricos [Tak et al., 2002; Pia et al., 2003], o que inviabiliza o emprego de técnicas de processamento a altas temperaturas, para não danificar o substrato [Ong et al., 2005].

Técnicas de deposição e tratamento com temperaturas baixas, se tornam essenciais para o progresso tecnológico nessa área da optoeletrônica [Ong et al., 2005]. Nesse contexto, a técnica de deposição de filmes por *magnetron sputtering* (pulverização catódica reativa) utilizando a RF (radio frequência) tem sido muito utilizada em diversas pesquisas científicas e tecnológicas, por permitir o processamento a temperaturas mais baixas, possibilitando a deposição de TCO em substratos poliméricos.

O objetivo deste trabalho foi de sintetizar filmes finos óxidos transparentes de ZnO e de SnO₂ sobre substratos plásticos flexíveis, utilizando como substrato o

polímero Politereftalato de Etileno (PET). Para a síntese dos filmes foi utilizado a técnica de *Magnetron Sputtering* utilizando a rádio frequência (RF), utilizando zinco metálico de alta pureza para a síntese dos filmes de ZnO e estanho metálico de alta pureza para a síntese do filme de SnO₂. Para uma série do filme de ZnO foi utilizado substrato de PET tratado com gás argônio para melhorar a adesão do filme ao substrato.

1.1. Aplicações de filmes finos óxidos transparentes condutivos

Os filmes finos óxidos transparentes quando dopados podem se tornar condutivos, podendo ser considerado um TCO. Os TCOs refletem radiação eletromagnética na região do infravermelho, possuem transparência óptica maior que 80% na região do visível do espectro, baixa resistividade elétrica ($\sim 10^{-3} - 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) e boa estabilidade química. Devido a essas propriedades, os filmes de TCOs são utilizados para a fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [Zhu et al., 2000], células solares [Schulze et al., 2007; Jiang et al., 2009] e janelas refletoras de calor [Seshadri et al., 2007; Hamberg et al., 1984].

Em particular, células solares utilizam filmes TCOs para cobrir a parte frontal das células, e atuam como eletrodos de contato. Assim a eficiência da célula não é alterada devido à alta transparência dos eletrodos [Magalhães, 2006]. A Figura 1 ilustra um exemplo de célula solar orgânica que utiliza um substrato polimérico flexível e o filme ITO como eletrodo condutor.

Portanto, o desenvolvimento de TCOs alternativos e de baixo custo vem sendo amplamente estudado por diversos grupos de pesquisadores. O óxido de zinco tem sido mencionado como o candidato a TCO, pois, apresenta facilidade em incorporar impurezas aceitadoras em sua rede, podendo assim, ser facilmente

dopado por ser um semicondutor do tipo-N. Quando dopado o filme pode se tornar mais condutivo [Ozgur et al., 2005].

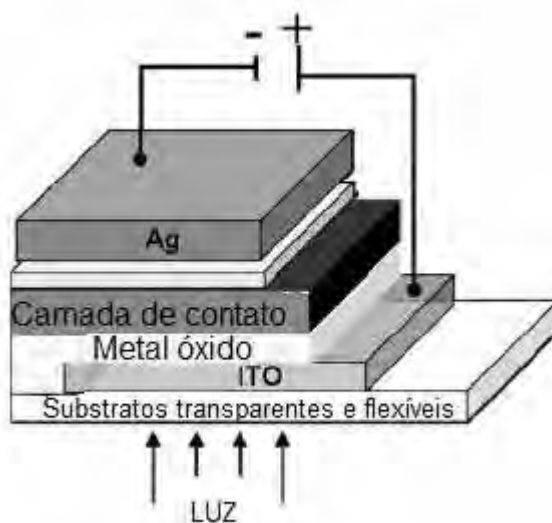


Figura 1: Exemplo do uso do filme de ITO em substrato flexível em célula solar orgânica [Gaume et al., 2012].

As células solares que utilizam filmes finos têm o seu custo reduzido, mantendo a durabilidade e a confiabilidade das mesmas [Silva, 2010]. Dentre as vantagens em relação às células tradicionais de Si, algumas delas são:

- uso de materiais semicondutores com espessura de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, possibilitando o uso de pequenas quantidades de materiais;
- diminuição do uso de energia durante a produção;
- redução dos custos de produção, devido ao uso de substratos de baixo custo [Silva, 2010].

A utilização de filmes finos em circuitos eletrônicos transparentes é um campo de grande interesse, pois estes poderão ser usados para desenvolver sistemas inovadores. Um deles é o papel eletrônico, que poderá ser aplicado como telas e monitores em óculos, pára-brisas de automóveis e vitrines para anúncios comerciais.

No entanto, os TCOs devem ser sintetizados sobre substratos poliméricos, pois, a flexibilidade do filme e do substrato é essencial para essas aplicações. Além disso, os substratos poliméricos têm um custo relativamente baixo, quando comparado a substratos de vidros, diminuindo o custo da produção [Lim et al., 2008].

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.2. Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO), que possui uma estrutura cristalina wurtzita (ZnS), ilustrada na Figura 2, é estável à temperatura ambiente, com parâmetros de rede $a = 0,325 \text{ nm}$ e $c = 0,521 \text{ nm}$. Pertence à família II-VI e é também conhecido como Zincita. A estrutura de ZnO é descrita por um grande número de planos compostos por íons de O^{2-} e Zn^{2+} coordenado tetraedricamente e orientados em uma única direção de maneira alternada [Morkoç et al., 2007].

O ZnO é um semiconductor do tipo N e possui facilidade para incorporar impurezas gerando defeitos na estrutura cristalina, sendo assim ele pode ser facilmente dopado [Silva, 2010; Morkoç et al., 2007].

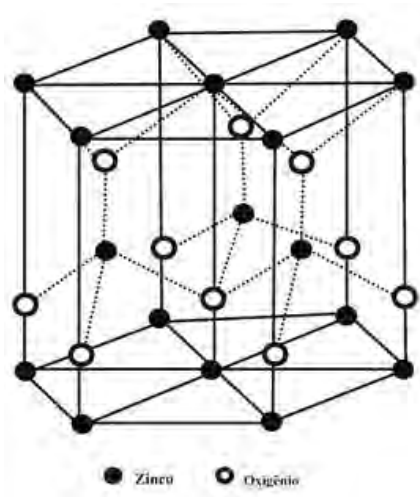


Figura 2: Representação de uma célula unitária do óxido de zinco com seus parâmetros de rede ($a=b \neq c$). As esferas em branco representam os átomos de oxigênio e as esferas em preto representam os átomos de zinco [Ferreira, 2008].

O ZnO possui propriedades ópticas e elétricas que o torna um excelente TCO; pode ser eletricamente condutivo e transparente à luz visível; possui ponto de fusão

em torno de 1975 °C; possui *gap* óptico em torno de 3,3 eV e baixa toxicidade. Na forma cristalina possui densidade em torno de 5,6 g/cm³ [Morkoç et al., 2007].

2.3. Óxido de estanho

O óxido de estanho (SnO₂), é conhecido como cassiterita, que é a forma mais comum de se encontrar o estanho (Sn) na natureza. É um semiconductor do tipo-n, portanto possui facilidades para incorporar impurezas, podendo ser facilmente dopado. Possui um *gap* óptico de aproximadamente 3.6 eV [Geraldo et al., 2003].

Possui uma estrutura de octaedro, conforme se pode observar na Figura 3, quatro das ligações Sn-O estão separadas a 0.205 nm enquanto as outras duas ligações são de 0.206 nm [Magalhães, 2006].

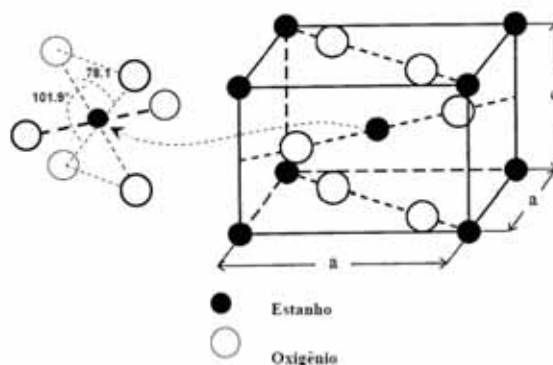


Figura 3: Representação de uma célula do óxido de estanho. As esferas em branco representam os átomos de oxigênio e as esferas em preto representam os átomos de estanho [Magalhães, 2006].

O SnO₂ pode ser eletricamente condutivo, ter alta transparência (acima de 80% em média e até maior que 90% quando dopado), possuir alta reflexão à radiação infravermelha [Stjerna et al., 1990]. Ele é quase inerte quimicamente e possui uma elevada temperatura de fusão (>1930 °C) [Bornstein et al., 1975].

2.4. Substratos Poliméricos

Os plásticos, em geral, chamados polímeros, são constituídos de unidades repetitivas, grandes moléculas, que dependendo de sua composição (unidades formadoras ou monômeros), apresentam propriedades químicas e físicas diferentes [Callister, 2008].

Uma das vantagens dos polímeros é a facilidade de processamento em diferentes formas e tamanhos, uma das características essenciais para viabilizar aplicações tecnológicas.

O substrato utilizado nesse trabalho é o politereftalato de etileno, conhecido como PET. Ele é um dos polímeros mais utilizados industrialmente, pois, apresenta uma excelente combinação de rigidez e tenacidade.

É um plástico de engenharia de uso geral, possui estabilidade química e dimensional e capacidade de isolamento elétrico, além da possibilidade de se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco), permitindo se utilizar o PET em várias aplicações tecnológicas. Nesse trabalho foi utilizado o PET amorfo, devido à necessidade de se utilizar substratos transparentes para as aplicações em dispositivos opto-eletrônicos.

O PET é um poliéster saturado formado pela reação do ácido tereftálico (TPA) ou dimetil tereftalato (DMT) e do etileno glicol (EG), sua estrutura química está representada na Figura 4 [Sant'Ana, 2010].

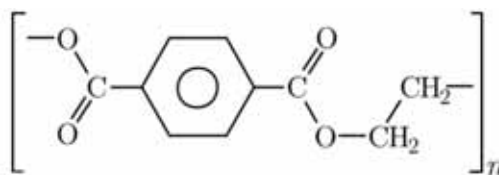


Figura 4: Estrutura química do PET.

As aplicações do PET continuam a crescer em razão da sua facilidade de utilização e das suas excelentes propriedades físicas e químicas, além de ser de menos custo quando comparado ao vidro [Kim et al., 2010].

No entanto, para a síntese de filmes finos em substratos de PET, é necessário que a técnica de síntese utilizada possibilite o processamento a temperaturas mais baixas, pois, altas temperaturas podem degradá-los, já que o PET possui temperatura de transição vítrea em aproximadamente 75° C.

2.5. Plasma

O plasma é um gás ionizado que é composto por elétrons, íons, átomos e moléculas, em estados neutros, excitados ou ionizados. Pode ser gerado através da aplicação de um campo elétrico a um gás à baixa pressão. Quando os elétrons do gás são acelerados pelo campo elétrico adquirem altas energias cinéticas. As espécies originadas, das colisões entre elétrons e átomos ou moléculas de gás, são muito reativas. Quando essas espécies reagem entre si e com a superfície próxima ao plasma, possibilita o recobrimento ou a modificação química e estrutural das superfícies [Rangel, 2008].

2.5.1 *Magnetron Sputtering* utilizando fonte de radio frequência (RF)

A técnica de *sputtering* (pulverização catódica), que é utilizada em deposições a plasma, começou a ser aplicada como um processo de deposição de filmes em 1877. No entanto, sua utilização foi bastante restrita até no início dos anos 70. A implementação da técnica de RF *magnetron sputtering* fez com que suas propriedades e seu uso como técnica de deposição fosse extensivamente estudada [Filho, 1991].

A técnica de RF *magnetron sputtering* apresenta algumas vantagens em relação às outras técnicas de deposição, tais como:

- possibilita a deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes ou refratários.
- proporciona em geral uma boa aderência dos filmes depositados.
- permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos).

A técnica de *sputtering* convencional ocorre quando o gás é excitado pela aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos conectados a câmara, catodo e anodo, que pode ser através do uso de uma fonte de radio frequência (RF) ou uma fonte de corrente contínua. Após a ionização do gás é gerado um plasma dentro de uma câmara à baixa pressão.

O campo elétrico gerado no gás faz com que os elétrons presentes colidam com os átomos do gás, ionizando-os. Os íons são acelerados em direção à superfície do alvo, pois a superfície possui polaridade contrária a do íon, isso faz com que ocorra a geração de um campo elétrico. Os íons energéticos gerados bombardeiam a superfície de um alvo sólido, quando os íons colidem com a

superfície, ocorre uma transferência de momento linear, fazendo com que átomos desta região ganhem energia o suficiente para se desprenderem da superfície e são direcionados para o plasma. A alta reatividade das espécies geradas leva a formação de um filme em todas as superfícies exposta ao plasma, e consequentemente do substrato [Filho, 1991].

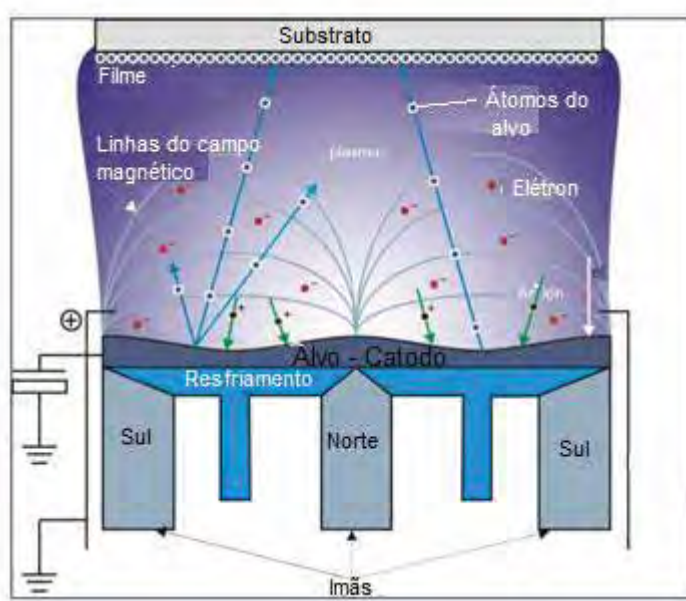


Figura 5: Ilustração do método RF Magnetron Sputtering [Diamond, 2011].

Na técnica de *sputtering* convencional ocorrem perdas de elétrons energéticos, sendo assim, a eficiência da ionização dos átomos ou moléculas do gás é prejudicada. Essa perda pode ocorrer devido a vários fatores: choques com a parede da câmara e com o substrato, recombinações químicas e perda de elétrons para o anodo. Isso faz com que a taxa de deposição seja menor. Para aumentar a taxa de deposição e melhorar o processo de ionização começou a se fazer uso de campos magnéticos gerados por imãs, que são colocados estrategicamente em

relação ao catodo, essa técnica é conhecida como *magnetron sputtering* e tem sido muito utilizada em diversas pesquisas científicas e tecnológicas [Filho, 1991].

Através dos ímãs colocados, a densidade do plasma próxima ao alvo aumenta, fazendo com que aumente a concentração de elétrons próxima a superfície do alvo. Os elétrons ficam espiralando próximos ao alvo e consequentemente aumenta a concentração de íons de gás inerte e o bombardeamento se torna muito mais eficaz e localizado. A taxa de deposição dessa técnica é muito maior que a do *sputtering* convencional [Filho, 1991].

Essa técnica também possibilita a deposição de filmes TCOs em substratos poliméricos, pois permite o processamento de filmes a temperaturas mais baixas.

2.6. Propriedades Ópticas

2.6.1 Índice de refração

A reflexão óptica ocorre quando uma determinada radiação luminosa passa de um meio para outro e parte desta luz é dispersa na interface entre os meios. Isso só ocorre porque o índice de refração de um dos meios é diferente. A Refletividade (R) corresponde à fração de luz incidente que foi refletida, conforme mostra a equação 1 [Callister, 2008].

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1)$$

onde, I_R e I_0 representam as intensidades dos feixes refletidos e incidentes.

A luz transmitida para o interior de materiais transparentes reduz sua velocidade quando passa de um meio para outro. Com isso ocorre uma mudança na direção da sua propagação, ou seja, a luz é “dobrada” na interface do material. Este fenômeno é definido como refração. O índice de refração (n) é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz no meio em questão, conforme mostra a equação 2 [Callister, 2008]. O óxido de zinco puro apresenta índice de refração igual a 2,1 e pode ser aplicado como filme anti - refletor em substratos de silício [Cheek et al., 1979].

$$n = \frac{c}{v} \quad (2)$$

Para o cálculo de índice de refração foi utilizada a equação de Cauchy, foi realizado um ajuste teórico, conforme representado na equação 6, utilizando o *software Mathematica*, considerando reflexão nas interfaces ar/ZnO e ZnO/PET de cada filme. Para determinar as constantes ópticas dos filmes de óxido de zinco foi empregada a relação de dispersão de Cauchy, representada na equação 4, na faixa de 550 nm [Volintirua et al, 2006]. Este modelo simplificado pode ser utilizado na região transparente dos materiais ópticos.

$$I_R = I_1 + I_2 + \sqrt{I_1 I_2} \cdot \cos\left(\pi + \frac{4\pi n(\lambda)t}{\lambda}\right) \quad (3)$$

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

Essa equação é válida somente para regiões do visível, pois no infravermelho a equação se torna imprecisa. Apesar disso, sua simplicidade a torna útil em algumas aplicações.

2.6.2 Transmitância e Absorção

Os fenômenos de transmissão e absorção estão relacionados à passagem da luz através de um material transparente. A fração de luz incidente que é transmitida através de um material transparente vai depender das perdas decorrentes de absorção e reflexão. A soma da refletividade R , da absortividade A e da transmissividade T é igual à unidade, de acordo com a equação 5. Cada uma das variáveis (R , A e T) depende do comprimento de onda da luz.

$$T + A + R = 1 \quad (5)$$

A transmitância óptica (T) é definida quando uma fração de radiação eletromagnética, com um determinado comprimento de onda, atravessa um material, conforme mostra a equação 6 [Callister, 2008].

$$T(\lambda) = \frac{\%T(\lambda)}{100} = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (6)$$

onde (I) representa a intensidade da luz transmitida e (I_0) expressa a intensidade da luz incidente.

A transmitância óptica está diretamente relacionada com o fenômeno de absorção óptica (A) descrito através da equação 7. É chamado de absorção óptica quando parte de uma radiação eletromagnética incidente é absorvida pelo material.

$$A(\lambda) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \quad (7)$$

2.6.1. Gap óptico

Para calcular o *gap* óptico foi considerada a região de alta absorção nos espectros de transmitância [Vinodkumar, 2010]. Por conservação de energia, tem-se a relação entre as intensidades de luz, transmitida (T), refletida (R) e absorvida (A) que atinge o filme, conforme apresentado na Equação 5.

A intensidade transmitida é reduzida continuamente em função da espessura do filme e depende do coeficiente de absorção α característico do filme. Então

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

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (8)$$

Na região do espectro de alta absorção, espera-se que a relação entre o coeficiente de absorção α e a energia de *gap* E_g do filme óxido seja dada por:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (9)$$

$$h\nu = E \quad (10)$$

$$\alpha E = B(E - E_g)^{1/2} \quad (11)$$

Além disso, quando $\lambda = \lambda_g$ tem-se que $R \cong 0$. Sendo assim:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (12)$$

Então, do gráfico $(\alpha E)^2 \times E$, pode-se determinar E_g no ponto de extrapolação $(\alpha E)^2 = 0$ através de um ajuste linear, pois nesse ponto $E_g = E$ [Vinodkumar, 2010].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O tratamento a plasma dos substratos poliméricos, a síntese dos filmes e parte das caracterizações foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) do Campus Experimental de Sorocaba / UNESP. Em seguida, encontra-se uma descrição da metodologia empregada nesse trabalho.

3.1. Preparação dos substratos de PET

Inicialmente os substratos de PET (fornecedor Net Print), com dimensões de 3 cm x 2 cm, foram submetidos à limpeza para remoção de impurezas. O processo de limpeza dos substratos é composto por três etapas. Na primeira etapa os substratos foram lavados primeiramente em uma cuba ultrassônica (Ultrasonic Clear CBU-100) em um bequer com água destilada e detergente em pó (Det Limp S32), para a retirada de resíduos orgânicos. Na segunda etapa de limpeza, os substratos foram colocados em um bequer, contendo apenas água destilada e levados à cuba ultrassônica. Na última etapa, os substratos foram imersos em um bequer contendo álcool isopropílico e levados à cuba ultrassônica. Em cada uma das etapas as amostras permaneceram na cuba ultrassônica por 8 minutos. Terminado o processo de lavagem, as amostras foram secas individualmente utilizando um soprador térmico (Black & Decker - HG2000K).

3.2. Tratamento dos substratos de PET e síntese dos filmes finos de ZnO e SnO₂

Os tratamentos realizados neste trabalho, bem como os filmes finos obtidos foram depositados a partir do sistema ilustrado na Figura 6 (a). A câmara é feita de

aço inox 304, tem formato cilíndrico com diâmetro 300 mm e altura de 200 mm. Os eletrodos são dois discos paralelos com 100 mm de diâmetro e separados por 50 mm. O sistema possui uma bomba de vácuo de palhetas rotativas (Leybold D25B).

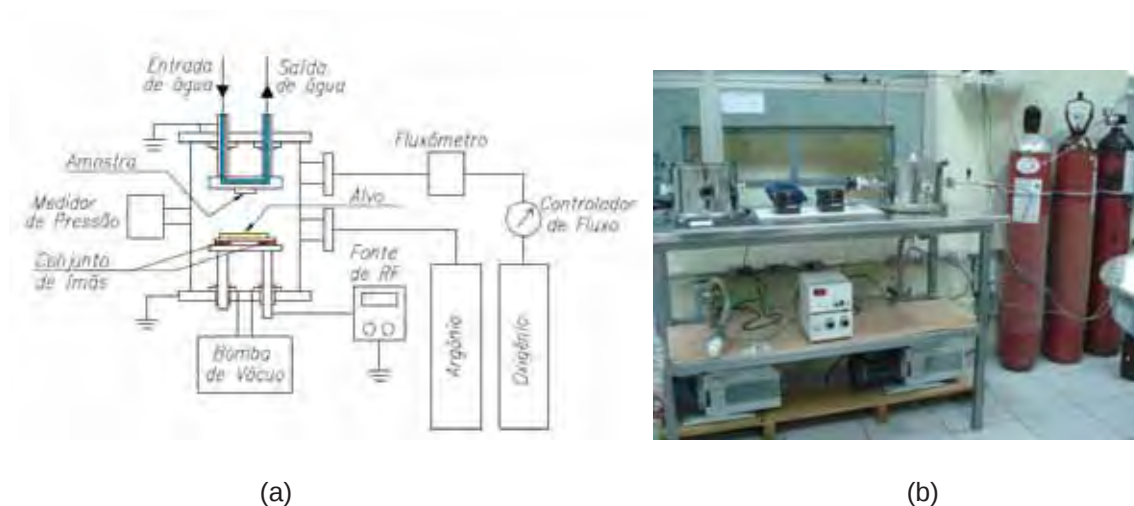


Figura 6: (a) Sistema de RF *magnetron sputtering* utilizado para a síntese de filmes finos. (b) Foto do reator utilizado.

Para a síntese dos filmes, no porta-alvo foi montado um conjunto de ímãs de Samário-Cobalto (SmCo), conforme ilustrado na Figura 7. A pressão no interior do reator foi monitorada por um medidor tipo Pirani (Kurt J. Lesker) e os fluxos dos gases foram controlados por válvulas agulha e um fluxômetro MKS tipo 247 com 4 canais.

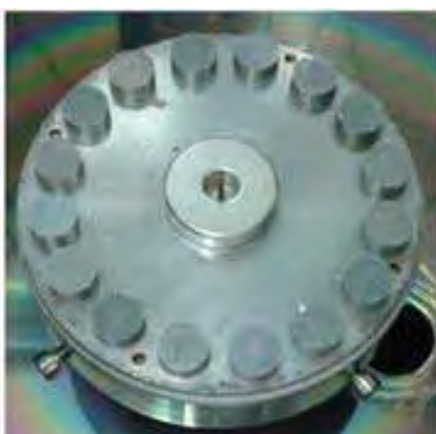


Figura 7: conjunto de ímãs de SmCo com geometria circular.

Os plasmas foram excitados pelo acoplamento de uma fonte de radio frequência (13,56 MHz, 300 W com casador de impedância Tokyo Hy-Power Labs) ao eletrodo inferior da câmara, o eletrodo superior foi aterrado.

Tanto para o tratamento dos substratos de PET como para a síntese dos filmes foi utilizado o gás argônio. Para a síntese do filme de ZnO, como precursor, foram empregados: um alvo de zinco metálico (fornecedor Dox Brasil) com 99,99% de pureza, 7,62 cm de diâmetro, conforme ilustrado na Figura 6 (b) e gás oxigênio. Para a síntese dos filmes de SnO₂ foi utilizado um alvo de estanho com pureza de 99,99% e gás oxigênio.

A pressão de fundo utilizada, da câmara, foi de $1,0 \times 10^{-3}$ Torr. Os filmes foram depositados sobre substratos de PET, o eletrodo superior foi utilizado como porta-amostra que foi refrigerado para manter a temperatura do substrato próxima à temperatura ambiente (25° C).

3.2.1 Filmes de Óxido de Zinco

Foram realizadas três séries de deposição para a obtenção dos filmes finos de ZnO. Para a síntese dos filmes de ZnO, foi montado no eletrodo inferior um conjunto de ímãs de Samário-Cobalto (SmCo), com geometria circular e em cima do conjunto de ímãs foi colocado um alvo de zinco metálico. No eletrodo superior (porta-amostra), que foi aterrado, foi colocado o substrato de PET. O porta-amostra foi resfriado, e a temperatura do substrato ficou em aproximadamente 25 ° C, para que o substrato não se degradasse.

A primeira série foi feita somente para determinar qual seria o melhor fluxo de oxigênio (O_2). Para esta série foram utilizados os parâmetros citados na Tabela 1, foi variado somente o fluxo de O_2 .

Tabela 1: Parâmetros utilizados para a síntese de filmes finos de ZnO, para a definição do fluxo de O_2 sobre substratos de PET (sem tratamento) por RF magnetron sputtering.

Amostra	Pressão Ar (mTorr)	Tempo (minutos)	Potência RF (W)	Fluxo O_2 (sccm)
01	10	60	70	0,05
02	10	60	70	0,08
03	10	60	70	0,10
04	10	60	70	0,15
05	10	60	70	0,25

Para a segunda série os filmes foram sintetizados utilizando os parâmetros citados na Tabela 2, foi variado somente o tempo de deposição.

Tabela 2: Parâmetros utilizados para a síntese de filmes finos de ZnO, sobre substratos de PET (sem tratamento) por RF magnetron sputtering.

Amostra	Pressão Ar (mTorr)	Fluxo O_2 (sccm)	Potência RF (W)	Tempo (min.)
A 01	10	0,1	70	5
A 02	10	0,1	70	10
A 03	10	0,1	70	20
A 04	10	0,1	70	30
A 05	10	0,1	70	45
A 06	10	0,1	70	60
A 07	10	0,1	70	120

Para investigar o efeito da adesão do filme ao substrato, os substratos foram pré - tratados a plasma com gás argônio. Somente na terceira série foram utilizados estes substratos tratados. Para o tratamento dos substratos de PET com gás argônio, foi polarizado o eletrodo inferior e aterrado o porta-amostra. O tratamento foi realizado seguindo os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 3. Após o tratamento, o reator foi aberto e os substratos foram colocados em outro reator para ser realizada a deposição dos filmes, por RF *magnetron Sputtering*.

Tabela 3: Parâmetros utilizados para o tratamento dos substratos de PET.

Amostra	Pressão Ar (mTorr)	Potência RF (W)	Tempo (min.)
P 01	50	25	15
P 02	50	50	15
P 03	50	75	15
P 04	50	100	15

A partir do substrato de PET tratado, foi sintetizada a terceira série dos filmes de ZnO. Os parâmetros utilizados pra a síntese dos filmes sobre substratos tratados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados para a síntese de filmes finos de ZnO, sobre substratos de PET (com tratamento), por RF *magnetron sputtering*.

Amostra	Pressão Ar (mTorr)	Fluxo O₂ (sccm)	Potência RF (W)	Tempo (min.)
T 01	10	0,1	70	5
T 02	10	0,1	70	120

3.2.2 Filmes de Óxido de Estanho

Foram realizadas duas séries de deposição para a obtenção dos filmes finos de SnO_2 . A primeira série, foi feita somente para determinar qual seria a melhor pressão de O_2 para realizar as sínteses dos filmes. Os parâmetros de deposição utilizados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros utilizados para a síntese de filmes finos de SnO_2 , para a definição do fluxo de O_2 sobre substratos de PET (sem tratamento) por RF *magnetron sputtering*.

Amostra	Pressão Ar (mTorr)	Tempo (min.)	Potência RF (W)	Fluxo O_2 (sccm)
01	10	60	70	0,25
02	10	60	70	0,40
03	10	60	70	0,50
04	10	60	70	1,00

Foi realizada a segunda série de deposição para a obtenção dos filmes finos de SnO_2 , seguindo os parâmetros apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros utilizados para a síntese de filmes finos de SnO_2 , sobre substratos de PET (sem tratamento) por RF *magnetron sputtering*.

Amostra	Pressão Ar (mTorr)	Fluxo O_2 (sccm)	Potência RF (W)	Tempo (min.)
E 01	10	0,5	70	5
E 02	10	0,5	70	10
E 03	10	0,5	70	20
E 04	10	0,5	70	30
E 05	10	0,5	70	90
E 06	10	0,5	70	120

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Microscopia de força atômica (AFM)

Nos dias de hoje, a microscopia de força atômica é aplicada em diversas áreas do conhecimento, tanto na ciência básica, como para fins acadêmicos. Quando voltada à análise de microestruturas na física da matéria condensada, gera possibilidades de estudo e comparação entre várias amostras depositadas em condições físicas distintas [Sabino, 2007].

A microscopia de força atômica é utilizada para avaliar a morfologia superficial dos filmes em escalas nanométricas e também para investigar nanoestruturas tridimensionais. Também é possível obter resultados das propriedades superficiais da amostra, tais como tamanho médio dos grãos e a rugosidade superficial [Silva, 2010].

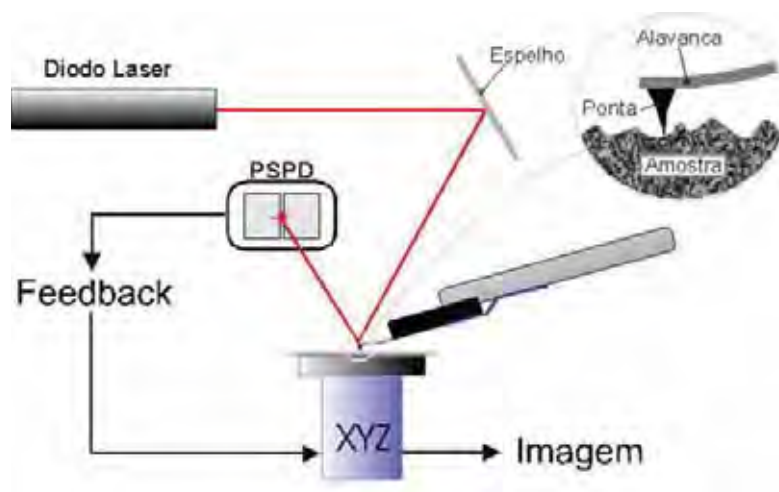


Figura 8: Esquema de aquisição de imagens através do microscópio de força atômica.

O microscópio de força atômica é constituído, basicamente, por uma sonda (cantilever e ponta) muito fina, da ordem de 100 angstroms ($\text{\AA}$) de diâmetro na extremidade da ponta, sistema de varredura, fotodetector, espelho refletor, laser e lente [Silva, 2010]. Na Figura 8 pode-se observar o esquema de funcionamento do microscópio de força atômica. O microscópio de força atômica possui uma alavanca que consiste em uma haste flexível, conhecida como cantilever, em cuja parte inferior há uma ponta que pode ser de prova de silício ou de nitreto de silício, as quais apresentam forma cônica ou piramidal, com raio típico de curvatura do ápice de 5 a 40 nm, permitindo uma resolução lateral típica da ordem de 1 a 10 nm.

É utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três dimensões (xyz), com precisão da ordem de angstroms ($\text{\AA}$), para percorrer a amostra de forma a obter a imagem. Durante a varredura é utilizado um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incide sobre o cantilever e reflete num sensor de quatro quadrantes. O sensor fornece informações de deflexão para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição do cantilever para manter contato com a superfície da amostra

durante a varredura e para permitir a obtenção da imagem [Silva, 2010; Canevarolo, 2004].

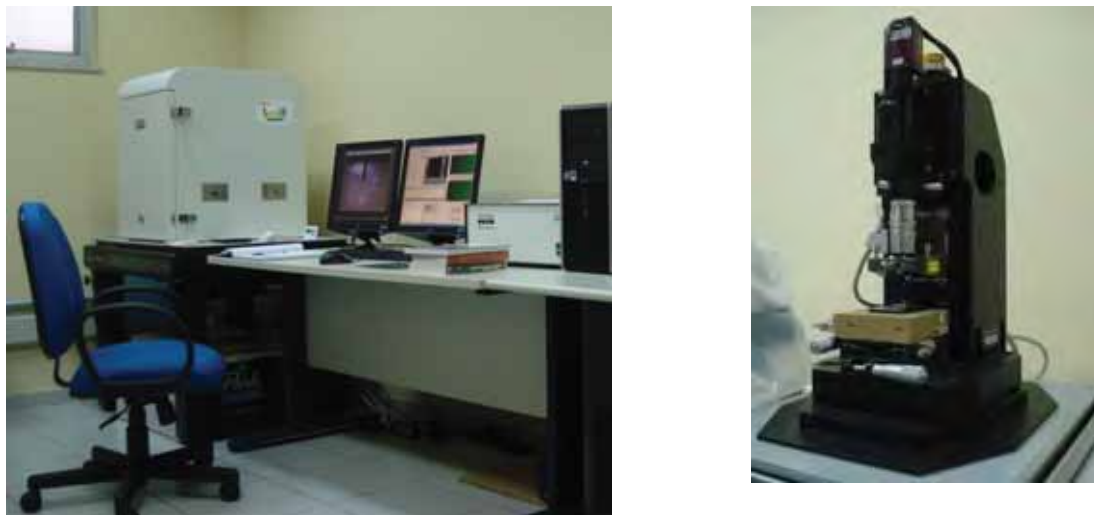


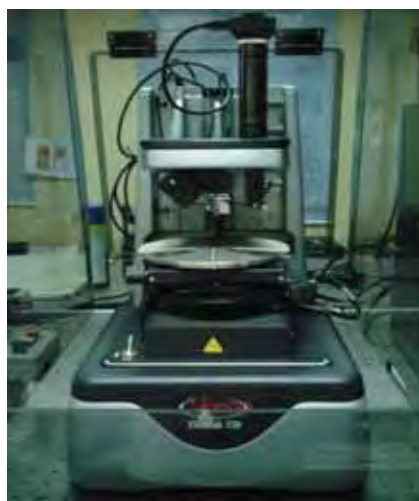
Figura 9: Foto ilustrativa do microscópio de força atômica (modelo XE-100 da Marca Park System).

Durante a varredura podem ocorrer forças de atração ou repulsão, entre os átomos da amostra e os átomos da ponta, que variam em função da distância entre a ponta e a amostra, essas forças são responsáveis pela deflexão do cantilever. A imagem obtida é resultado da topografia real da amostra com a forma da ponta da alavanca [Silva, 2010; Canevarolo, 2004]. As medidas da morfologia superficial dos filmes de ZnO, rugosidade e imagens dos filmes, foram realizadas em um microscópio de força atômica, pelo modo contato, modelo XE-100 da Park Systems (processo Fapesp 2008/53311-5), ilustrado na Figura 9.

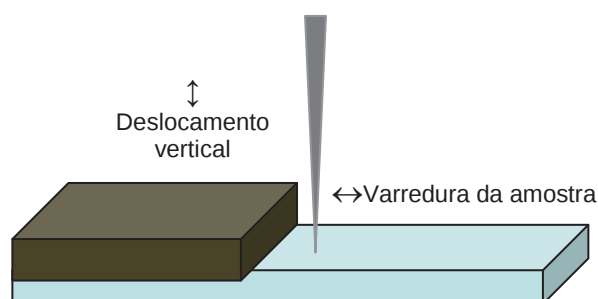
3.3.2. Perfilometria

As medidas de espessura de filmes finos são obtidas comumente através de um equipamento denominado perfilômetro (Rangel, 2008). O perfilômetro utilizado

foi o modelo Dektak 150 da marca Veeco. Neste equipamento, uma agulha com uma ponta de diamante de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ se desloca horizontalmente sobre a superfície. Quando encontra um obstáculo, a agulha percorre uma distância vertical igual à altura do obstáculo.



(a)



(b)

Figura 10: (a) Foto do perfilômetro (modelo Dektak 150, marca Veeco) (b) Representação esquemática da medida de espessura por perfilometria.

Sinais elétricos proporcionais ao comprimento do degrau são captados por um detector acoplado à ponta. Este sinal analógico é convertido para o formato digital e processado pelo computador na forma de perfil vertical, que contém os comprimentos dos deslocamentos verticais e horizontais. O computador analisa o sinal digital resultante e fornece o valor de espessura.

A Figura 10 ilustra a foto do equipamento (perfilômetro) utilizado e a representação esquemática da medida de espessura. Este equipamento possui capacidade de medir espessuras a partir de $100\text{ }\text{\AA}$.

Para as análises por perfilometria, os filmes foram depositados sobre substrato de vidro contendo uma máscara em uma parte do substrato para a

formação do degrau. A máscara foi realizada com a fita de Kapton, indicada para processos de baixa pressão, como os processos a plasma.

Após a deposição dos filmes a fita de Kapton foi retirada, formando um degrau entre a região com máscara e a região exposta ao plasma. Para cada amostra foram realizadas nove medidas em diferentes regiões do degrau e então foi feita uma média aritmética.

No substrato de PET não foi possível medir a espessura, por isso, os filmes foram depositados em substratos de vidro.

3.3.3. Espectroscopia óptica

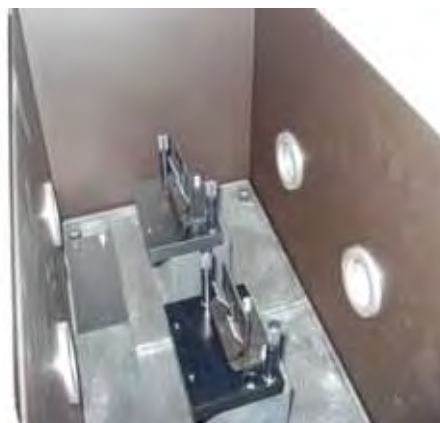
A espectroscopia óptica é uma técnica que requer pouca ou nenhuma preparação da amostra, além de ser precisa e não destrutiva. Permite determinar as características de um filme, tais como espessura e pela sua interação com a luz, as constantes ópticas [Willians, 1989].

Nessa técnica um feixe monocromático de radiação eletromagnética é direcionado ao filme que o absorve, transmite ou reflete de acordo com a composição química, arranjo atômico e rugosidade da superfície do filme, assim como do ângulo de incidência do feixe [Ferreira, 2008].

As propriedades ópticas dos filmes de ZnO depositados em substratos de PET foram analisadas pelos espectros de transmissão obtidos em um espectrômetro UV-Visível modelo Lambda 750 da Perkin Elmer, ilustrado na Figura 11.



(a)



(b)

Figura 11: (a) Foto do espectrômetro UV-Visível (modelo 750 da Perk Elmer) (b) Foto do porta-amostra localizado na parte interna do equipamento.

Este equipamento possui uma fonte de tungstênio para comprimentos de onda de 350 nm a 3300 nm e uma fonte de deutério para comprimentos de onda entre 180 nm a 350 nm. O detector deste equipamento possui uma grade de difração holográfica de 1440 linhas/mm linear. Ele permite a detecção na faixa espectral de 190 a 3300 nm com resolução de 0,17 nm por pixel na região do azul e 0,2 nm por pixel na região do vermelho.

Para analisar a amostra deve-se colocá-la no caminho óptico do equipamento, em seguida um feixe monocromático de radiação eletromagnética de um determinado comprimento de onda atravessará a amostra. Parte desta luz será absorvida pela amostra, parte será transmitida e parte será refletida.

Os espectros de refletância óptica dos filmes de óxido de zinco, foram adquiridos utilizando-se um espectrômetro óptico, modelo USB 4000 do fabricante Ocean Optics. Este equipamento possui um detector CCD linear com 3648 pixels e uma grade de difração de 600 linhas/mm, permitindo a detecção na faixa espectral de 200 a 850 nm com resolução de 0.2 nm por pixel.



Figura 12: (a) Ilustração do espectrômetro modelo USB 4000 *Ocean Optics* e (b) ilustração da parte interna do espectrômetro.

Em particular, as medidas de refletância foram feitas utilizando-se uma fonte de luz pulsada de Xenônio com espectro na faixa de 300 a 800 nm.

3.3.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho, consiste na absorção de um feixe de luz na região do infravermelho do espectro eletromagnético, pode ser utilizada para investigar a estrutura química de uma amostra ou para identificar um composto [Mayo et al., 2004].

A técnica consiste, basicamente, na interação de um feixe de radiação infravermelha com a amostra, com comprimento de onda de 2,5 a 25 μm, ou número de ondas de 4000 a 400 cm⁻¹. É essa faixa que abrange as frequências de vibração da maioria das ligações químicas. Por isso, essa técnica possibilita a identificação da estrutura molecular destes compostos [Mayo et al., 2004].

As frequências de vibrações específicas, das ligações químicas, correspondente aos níveis de energia vibracionais dos compostos dependem da geometria molecular e das massas dos átomos. Quando a amostra é exposta a

radiação infravermelha de diferentes comprimentos de onda, e há absorção de luz a radiação incidente tem a mesma energia de frequência de vibração de um grupo presente na amostra. Para que ocorra a absorção da radiação, a molécula precisa variar seu momento dipolar durante essa vibração. A energia absorvida, do feixe, promove a molécula para níveis vibracionais e rotacionais de maior energia, fazendo com que a intensidade do feixe transmitido seja menor que a do incidente para o respectivo comprimento de onda [Skoog et al., 2002]. Variando-se o comprimento de onda da radiação incidente obtém-se então o espectro correspondente ao material analisado.

As frequências de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada extremidade dela. Existem dois tipos de vibração, a de deformação angular, em que ocorre modificação angular entre as ligações e plano de referência, como ilustrado na Figura 13, e a de estiramento que envolve a variação nas distâncias interatômicas [Pine, 1960; Scheinmann, 1970].

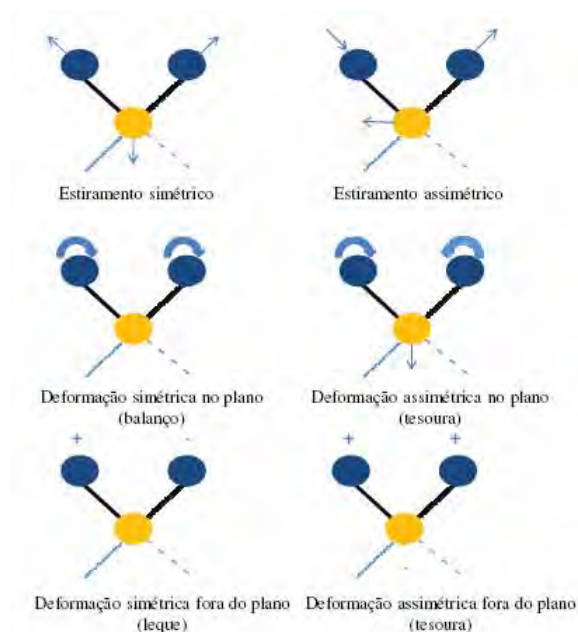


Figura 13: Modos vibracionais simétricos e assimétricos de uma molécula. Os sinais (+) e (-) indicam o movimento perpendicular ao plano da página.

As análises foram realizadas no modo ATR (traduzido do inglês como Refletância Total Atenuada), pois, esse acessório permite uma maior sensibilidade na análise superficial, onde a profundidade de penetração do feixe incidido na amostra é da ordem de 2 μm . O substrato de PET tem espessura na ordem de milímetros, portanto, seria inviável a detecção pelo modo de transmissão [Mirabella, 1993].

Essa técnica de análise utilizando o método por Transformada de Fourier fornece o espectro infravermelho mais rápido. Neste método a luz, com todos os comprimentos de onda da faixa usada, é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é um interferograma, que após a transformada de Fourier inversa, é obtido um espectro de absorção no infravermelho [Campbell et al., 1991].

As informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente, por isso, os espectros de FTIR são obtidos mais rapidamente. Isso permite múltiplas leituras de uma mesma amostra, sendo utilizada a média delas. Devido a várias vantagens, a maioria dos espectrômetros de absorção no infravermelho modernos utiliza o método FTIR.

O instrumento utilizado para análise dos filmes foi o espectrômetro Jasco 410 com divisor de feixes de KBr com resolução em números de onda de $0,9\text{ cm}^{-1}$, ilustrado na Figura 14.



Figura 14: Foto do espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, modelo Jasco FTIR-410.

Para as medidas absorção no Infravermelho, realizadas nos substratos poliméricos, foi utilizado o acessório ATR (refletância total atenuada), de acordo com o manual do fabricante do instrumento.

3.3.5. Difração de raios X

Através do difratômetro de raios X (Rigaku, modelo Ultima 2000 +) do Laboratório de Multiusuários do Departamento de Física da UNESP – Bauru com a colaboração do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho, foi analisada a cristalinidade do filme. É uma técnica muito utilizada para a determinação da direção cristalográfica de um material.

Quando um feixe de raios X incide num material sólido, uma fração deste feixe é espalhada para todas as direções, esse espalhamento acontece devido aos elétrons e íons presentes na estrutura cristalina do material, quando as distâncias entre os átomos de uma estrutura cristalina estiverem próximas ao comprimento de

onda do feixe incidente, é possível observar a periodicidade das relações de fases entre os espalhamentos, e o resultado da difração de raios X poderá ser examinado através de vários ângulos [Callister, 2008]

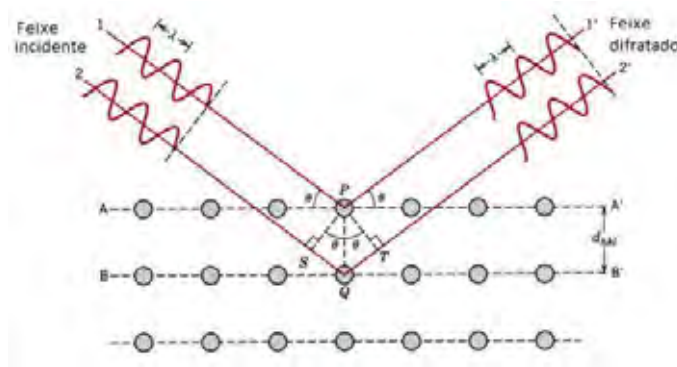


Figura15: Difração de raios X por planos de átomos [Callister, 2008].

Quando dois planos paralelos apresentam os mesmos índices de Miller h k e l e estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , conforme Figura 15, a lei de Bragg, mostrada na equação 13, estabelece a condição para que ocorra a difração de raios X. O efeito de difração de raios X depende do comprimento de onda do feixe incidente λ e da diferença de caminho percorrida pelos raios X [Callister, 2008].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (13)$$

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

3.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O EDS (do inglês *Energy Dispersive spectroscopy*) é um acessório que é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). É uma das principais técnicas para análises qualitativas e quantitativas de uma composição química para certo volume de material, além de permitir a análise de pequenos tamanhos de amostras, em amostras menores que 5 μm .

A análise consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre um determinado material. Quando o feixe incidente interage com os elétrons dos níveis mais internos dos átomos do material, provoca a ionização dos elétrons e o átomo fica no estado de maior energia. Para minimizar esta energia, ocorrem transições eletrônicas dos elétrons dos níveis mais externos para os níveis mais internos. A energia adquirida é emitida num determinado comprimento de onda no espectro de raios X, quando estes elétrons retornam para seu estado fundamental. Através do detector é analisada a energia liberada pelos elétrons, como essa energia é distinta para cada átomo, é possível identificar qual a composição química do material analisado.

A análise foi realizada com os seguintes parâmetros: voltagem de 20 kV, ampliação de 2500 vezes e foi utilizado um detector BSED (retro espalhado).

3.3.7. Ângulo de contato

A medida de ângulo de contato é a medida da interação entre uma superfície e um determinado líquido. Uma superfície é chamada hidrofóbica quando sua interação com a água é fraca e seu ângulo de contato é maior que 90°. Uma

superfície é chamada hidrofílica quando sua interação com a água é forte e seu ângulo de contato é menor que 90° [Burkarter, 2006].

Para determinar, qualitativamente, a receptividade de uma superfície a um dado líquido, deposita-se uma gota sobre ela e analisa-se se houve espalhamento ou não da gota. No entanto, resultados quantitativos podem ser obtidos através de medidas do ângulo de contato [Mascagni, 2009]. O ângulo de contato, θ , é definido pela intersecção da reta tangente à gota com aquela que define a superfície da amostra, conforme esquematicamente ilustrado na Figura 16 em três situações diferentes.

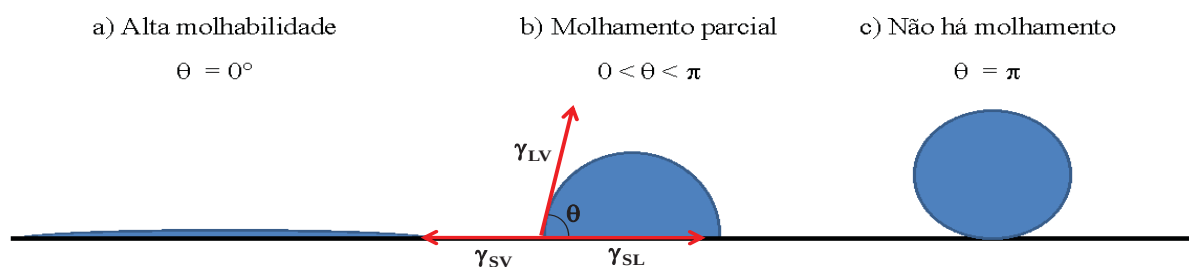


Figura 16: Ilustração do ângulo de contato de uma superfície com (a) alta molhabilidade ($\theta \sim 0^\circ$), (b) molhabilidade parcial ($0 < \theta < \pi$) e (c) baixa molhabilidade ($\theta = \pi$) [Rangel, 2008].

Quando o líquido tem afinidade com a superfície e se espalha sobre ela, têm-se ângulos menores que 90° , indicando assim uma interação da gota com a superfície do substrato. Quando não há afinidade da gota com a superfície, os ângulos de contato são maiores que 90° . Pode ocorrer uma situação intermediária, o que caracteriza a superfície como parcialmente hidrofílica ou parcialmente hidrofóbica. No entanto, pode-se obter um parâmetro quantitativo acerca da interação líquido-sólido e então inferir sobre as propriedades de superfície.

O ângulo de contato, que é formado pela interação da gota com a superfície, entra em equilíbrio quando a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação do estado de equilíbrio é descrita pela Equação de Young apresentado na equação 14.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (14)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (15)$$

O ângulo de contato é então dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (16)$$

Sendo γ_{SV} a tensão superficial na interface sólido-vapor, γ_{SL} a tensão superficial na interface sólido-líquido e γ_{LV} a tensão superficial na interface líquido-vapor, e θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície [Rangel, 2008].

A presença ou ausência de forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície vai determinar o formato adquirido pela gota. Quando a superfície é constituída por grupos polares (dipolos), ou seja, é polar, e um líquido também polar é depositado sobre ela, forças eletrostáticas tais como ligações de hidrogênio atuam e atraem as moléculas do líquido e ocorre o espalhamento da gota. Neste caso as forças de atração são maiores que o θ .

Quando a superfície é apolar, ou seja, possui a concentração de grupos polares baixa, as forças coesivas entre as moléculas do líquido não são vencidas

pelas exercidas pela superfície e a gota mantém a forma esférica. Quanto maior o θ , mais predominante é este efeito.

Um fator que afeta os resultados, de ângulo de contato, é a topografia da superfície, a variação da rugosidade ou da micro-porosidade pode implicar na alteração da área de contato entre o líquido e a superfície e, conseqüentemente, das forças atuando entre os materiais. Sendo assim, modificações nas propriedades termodinâmicas de superfície do material podem ser obtidas alterando-se a concentração dos grupos polares e/ou a topografia superficial. Estas modificações são devidas ao mesmo processo: variação na intensidade das interações entre moléculas do líquido e da superfície [Burkarter, 2006].

Para a realização das medidas do ângulo de contato, foi utilizado um goniômetro da marca Ramé Hart modelo 100-00 e o programa RHI 2001 *Imaging*, disponibilizado pelo fabricante do goniômetro. A Figura 17 ilustra a foto do equipamento utilizado para as medidas de ângulo de contato.



Figura 17: Ilustração do equipamento utilizado para as medidas de ângulo de contato.

As medidas de molhabilidade deste trabalho foram conduzidas utilizando-se água deionizada, à temperatura ambiente, como líquido de prova. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra e foi utilizada uma média aritmética.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1. Efeito do fluxo de oxigênio

Antes de realizar a série dos filmes, foi realizada uma série, para cada filme, variando o fluxo de O_2 . Foram utilizados os mesmo parâmetros de deposição para os dois filmes, conforme citado na Tabela 1 e Tabela 5, sendo: potência de 70 Watts, 10 mTorr de argônio, tempo de deposição de 60 minutos e foi variado o fluxo de oxigênio. Para essas séries os filmes foram depositados em substrato de vidro.

A Figura 18 exibe os resultados obtidos para o filme de ZnO em função do fluxo de O_2 , a Figura 18 (a) exibe o gráfico da espessura em função do tempo de deposição dos filmes e a Figura 18 (b) exibe os espectros de transmitância dos filmes.

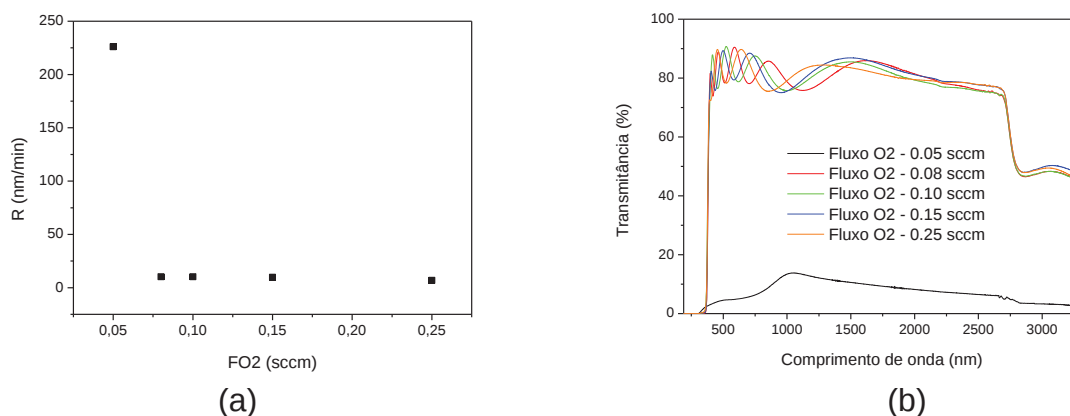


Figura 18: Filmes de ZnO obtidos por RF *Magnetron Sputtering* depositados em PET variando o fluxo de O_2 . (a) Gráfico de espessura em função do fluxo de oxigênio e (b) espectros de transmitância óptica dos filmes.

A partir dos resultados exibidos no gráfico da Figura 18 (a) é possível dizer que o filme mais espesso encontrado foi o filme depositado com fluxo de 0,05 sccm.

Os filmes que tiveram fluxo entre 0,08 até 0,25 sccm tiveram espessuras bem próximas uma das outras.

Em relação à transmitância apresentada no gráfico da Figura 18 (b), notou-se que em geral a transmitância óptica se manteve entre 65 e 85% na região do visível, e os filmes mostraram-se transparentes, com exceção do filme depositado com fluxo de 0,05 sccm, o qual ficou opaco apresentando aproximadamente 5% de transmitância óptica na região do visível.

Como o objetivo deste trabalho é sintetizar filmes transparentes, decidiu-se utilizar o fluxo de 1,0 sccm para a síntese dos filmes de ZnO, pois, o filme sintetizado com este fluxo mostrou-se transparente.

O gráfico da Figura 19 exibe os resultados do filme de SnO_2 , em função do fluxo de O_2 , a Figura 19 (a) exibe o gráfico da espessura em função do tempo de deposição dos filmes e a Figura 19 (b) exibe os espectros de transmitância dos filmes.

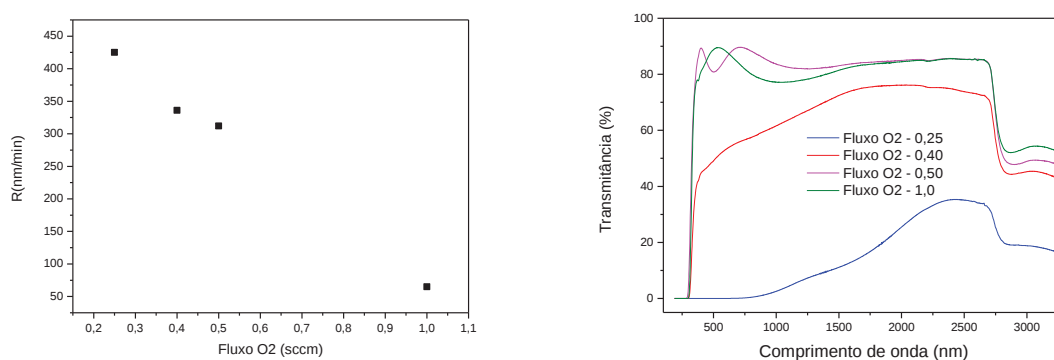


Figura 19: Filmes de SnO_2 obtidos por RF *Magnetron Sputtering* depositados em PET variando o fluxo de O_2 . (a) Gráfico da espessura em função do tempo de deposição e (b) espectros de transmitância óptica dos filmes.

A partir dos resultados exibidos no gráfico da Figura 19 (a) é possível dizer que quanto menor o fluxo de O_2 utilizado, maior a espessura do filme, sendo o filme mais espesso o filme obtido utilizando o fluxo de 0,25 sccm de O_2 .

Em relação à transmitância, notou-se que o filme obtido com menor fluxo foi o que obteve menor transmitância, deixando de ser transparente na região do visível, mostrando assim que quanto menor a quantidade de oxigênio na composição do filme, menor a transparência do mesmo.

Com base nesses resultados obtidos, foi determinado que o fluxo utilizado para a síntese dos filmes de SnO_2 seria de 0,5 sccm.

4.1.2. Taxa de deposição e Transmitância óptica

4.1.2.1. Taxa de deposição dos filmes de ZnO

Os filmes de óxido de zinco (ZnO), foram depositados seguindo os parâmetros apresentados na Tabela 2, sendo: 70 Watts de radio frequência, 10 mTorr de argônio e 0,10 sccm de oxigênio, o tempo de deposição variou de 5 a 120 minutos. A Figura 20 exhibe o gráfico da espessura do filme em função do tempo.

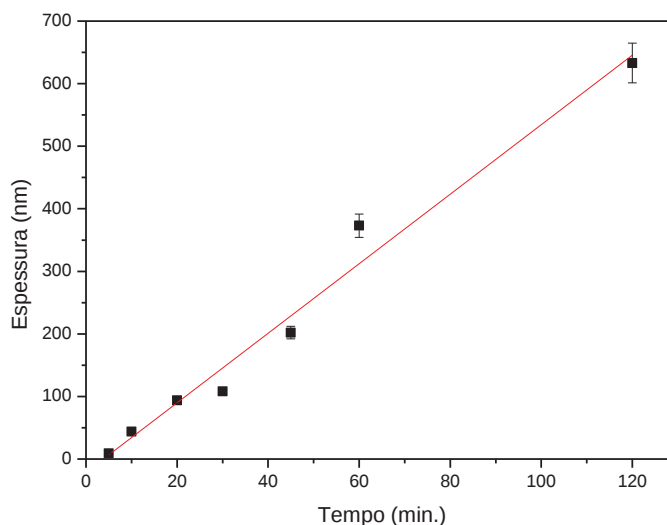


Figura 20: Espessura em função do tempo de deposição dos filmes finos de ZnO obtidos por RF Magnetron Sputtering depositados em vidro.

Pode-se observar que conforme o tempo de deposição aumenta, aumenta também a espessura do filme. O filme com 120 minutos de deposição foi o que apresentou uma maior espessura. A partir do gráfico, da Figura 20, foi realizado um ajuste linear ($r^2=0,98$) e foi observado que a taxa de deposição foi de $5,60 \pm 0,42$ nm/min.

4.1.2.2. Taxa de deposição dos filmes de SnO_2

Para essa série os filmes foram depositados seguindo os parâmetros citados na Tabela 6, sendo: 70 Watts de radio frequência, 10 mTorr de argônio e 0,50 sccm de oxigênio, o tempo de deposição variou de 5 a 120 minutos. O gráfico apresentado na Figura 21 exibe as espessuras dos filmes de SnO_2 , em função do tempo de deposição.

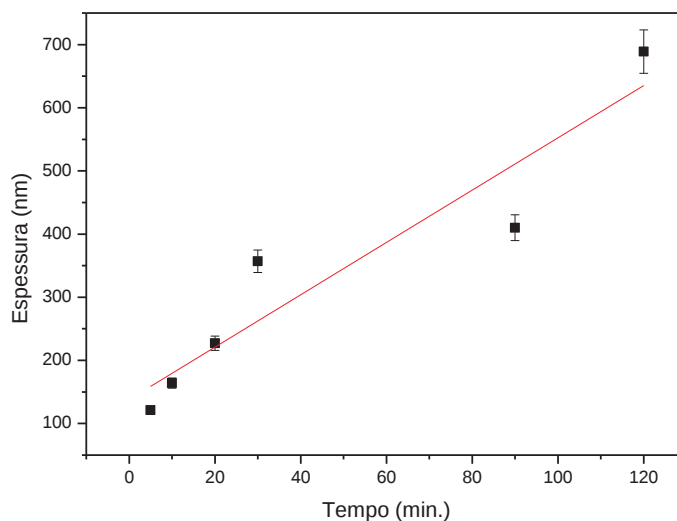


Figura 21: Gráfico da taxa de deposição, espessura em função do tempo de deposição, dos filmes finos de SnO_2 obtidos por RF *Magnetron Sputtering* depositados em vidro.

O filme com o tempo de deposição de 120 minutos foi o que apresentou uma maior espessura, onde foi encontrada uma espessura de 689 nm. Pode-se observar que conforme o tempo de deposição aumentou, aumentou também a espessura do filme, o filme que obteve menor espessura foi o filme depositado com menor tempo, ou seja, o filme com 5 minutos de deposição.

A partir do gráfico, da Figura 21, foi realizado um ajuste linear ($r^2=0,86$) e foi encontrada uma taxa de deposição foi de $4,14 \pm 0,71$ nm/min.

Comparando a série dos dois filmes, o de ZnO e o de SnO_2 , percebeu-se que obtiveram um comportamento similar, conforme se aumentou o tempo de deposição, aumentou-se também a espessura do filme. Nas duas séries, os que obtiveram maior espessura foram para o tempo de deposição de 120 minutos.

4.1.3. Transmitância óptica

4.1.3.1. Filmes de ZnO depositados sobre substrato de PET

Para caracterizar a evolução óptica dos filmes, foram analisadas as suas transmitâncias por espectroscopia UV-Vis-Nir. O gráfico da Figura 22 apresenta o espectro de transmitância óptica do filme fino de óxido de zinco depositado sobre PET. A síntese foi realizada variando o tempo de deposição de 5 até 120 minutos.

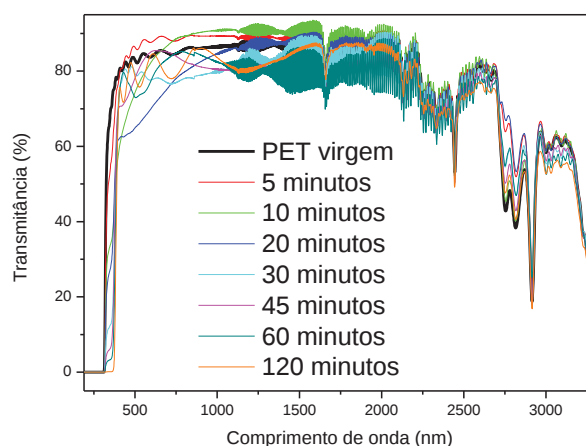


Figura 22: Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO obtidos por RF *Magnetron Sputtering* depositados em PET variando o tempo de deposição.

Ao analisar o espectro da figura 22, pode-se observar que houve variação na transmitância na região do visível (faixa de comprimento de onda de 400 – 700 nm), que foi de 64 a 86%. A transmitância, abaixo de 400 nm, diminuiu progressivamente e teve uma alta absorção. Na região do infravermelho quase não houve alteração, quando comparado com o substrato de PET.

Conforme se pode observar, o filme foi ficando mais espesso tendendo a um *gap* óptico próximo de 370 nm, o filme de ZnO absorve na faixa de 190 a 370 nm por ter um *gap* óptico acima de 3 eV.

Os espectros apresentados mostram que na região do visível o filme é transparente, apresentando franjas de interferência nessa região. Essas franjas aparecem devido ao índice de refração do PET, que é em torno de 1,5, ser diferente do índice de refração dos filmes, e também quanto mais espessos os filmes, mais próximas, uma das outras, estão essas franjas. Na região do infravermelho, a transmitância entre todos os filmes tiveram comportamento similar quando comparado ao espectro do substrato, mostrando que os filmes sintetizados são transparentes nessa região, um comportamento característico de filmes finos óxidos.

4.1.3.2. Filmes de SnO₂ depositados sobre substratos de PET

Os gráficos da Figura 23 apresentam os espectros de transmitância óptica dos filmes finos de SnO₂. A síntese foi realizada seguindo os parâmetros citados na tabela 6, variando o tempo de deposição de 5 a 120 minutos.

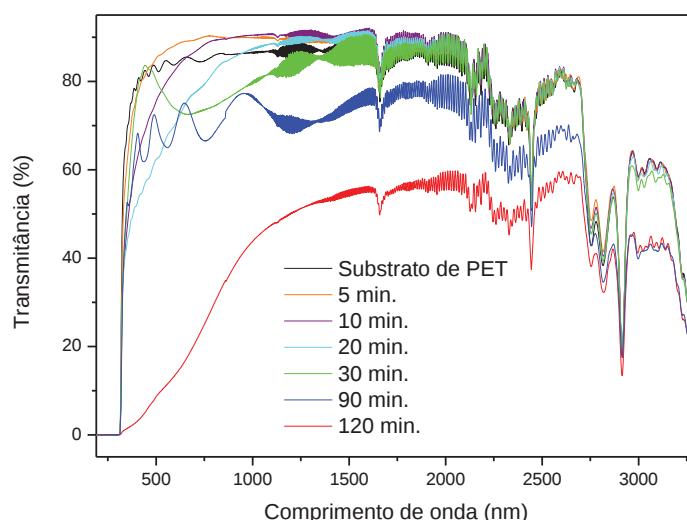


Figura 23: Espectro de transmitância óptica dos filmes finos de SnO_2 variando o tempo de deposição, depositados em PET, sintetizados por RF Magnetron Sputtering.

Notou-se que quanto maior o tempo de deposição, menor era a transmitância na região do visível. Para os filmes depositados com menor tempo de deposição, depositados com tempos de 5 e 10 minutos, observou-se que houve uma transmitância maior que o do substrato de PET, isso pode ocorrer por ter pequenas variações de transmitância entre um substrato e outro, mesmo sendo eles do mesmo fornecedor e do mesmo lote.

Para o filme com tempo de deposição de 30 minutos, notou-se que na região do visível houve uma queda na transmitância, diminuindo a transmitância de 80%, que é o valor de transmitância do substrato virgem, para 75%, e na região do infravermelho esse filme obteve o mesmo comportamento que o que o substrato de PET virgem.

Para um dos filmes mais espessos (90 min.) verificou-se que houve franjas de interferências na região do visível (400 – 700 nm), e teve uma transmitância menor quando comparado ao substrato de PET, pois quanto mais espesso o filme menor a

sua transparência. Na região do infravermelho também teve uma queda na transmitância no comprimento de onda até aproximadamente 2750 nm e acima desse comprimento de onda a transmitância se manteve igual a do substrato.

Para o filme mais espesso houve uma alta absorção na região do visível e do infravermelho, esse filme mostrou-se menos transparente que os outros depositados com menos tempo, sendo assim notou-se que quanto maior o tempo de deposição menor a transmitância dos filmes, principalmente na região do visível.

Com base nesses resultados apresentado para a série dos dois filmes, ZnO e SnO₂, notou-se que o filme de ZnO exibiu uma maior transmitância na região do visível, mostrando-se um filme mais transparente que o filme de SnO₂.

Visualmente também, pôde-se perceber que o filme de ZnO aderiu bem a superfície do substrato. Notou-se que o filme de SnO₂ se deslocou da superfície do substrato, indicando que possivelmente ele possui uma maior tensão interna do que o filme de ZnO. A Figura 24 mostra as imagens do filme de ZnO e SnO₂.



Figura 24: Imagens do filme de SnO₂ e do filme de ZnO, com o tempo de deposição de 120 minutos.

Conforme se pode observar na imagem da Figura 24, o filme de ZnO depositado com tempo de 120 minutos, obteve uma transparência maior que a do filme de SnO₂, também depositado com tempo de 120 minutos.

O filme de SnO_2 , por ter se deslocado da superfície, se quebrou em pedaços pequenos e isso fez com que o filme se tornasse opaco. Como o objetivo do estudo era o de obter filmes transparentes, decidiu-se realizar mais caracterizações nos filmes de ZnO , porque foram os que exibiram melhores resultados.

4.2. Propriedades ópticas ZnO/PET

4.2.1. Gap Óptico

Para calcular o *Gap* Óptico foi considerada a região de alta absorção no espectro de transmitância do filme de óxido de zinco com maior tempo de deposição (120 min.) [Vinodkumar et al., 2010].

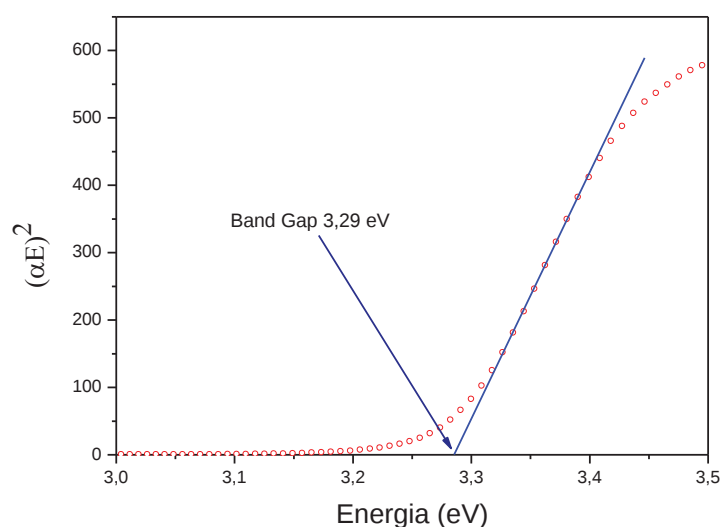


Figura 25: Gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton para o filme de ZnO com tempo de deposição de 120 min. sobre substrato de PET. A energia do gap óptico calculado foi de 3,29 eV.

Conforme se pode observar no gráfico da Figura 25, para o filme isolante de ZnO sintetizado sobre PET, foi encontrado um valor de *gap* óptico de 3,29 eV, valor

próximo ao citado por Roth et al., que reportou um valor de 3,28 eV para um filme de ZnO também isolante. Ele citou que filmes isolantes com essa energia de *gap* possuem concentração de portadores de carga de $n \sim 5.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

4.2.2. Índice de Refração

A Figura 26 mostra os espectros de refletância do filme sobre PET, com maior tempo de deposição (120 min.). A linha em preto é o espectro teórico de interferência, de onde foi extraído a espessura e o índice de refração do filme.

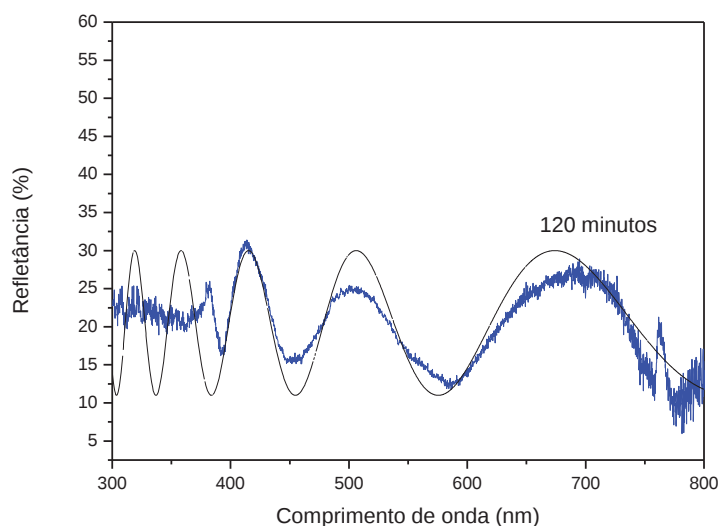


Figura 26: Espectro de refletância do filme de óxido de zinco sobre PET com o tempo de deposição de 120 min., seguindo os parâmetros citados na Tabela 2. A linha em preto é o espectro teórico de interferência, de onde foi extraído a espessura e o índice de refração do filme. Foi utilizada aproximação de Cauchy para a dependência do índice de refração com o comprimento de onda.

Para determinar o índice de refração foi realizado um ajuste teórico, conforme representado na equação 4, os valores de índice de refração e espessura estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Valores utilizados para o cálculo do índice de refração dos filmes, utilizando a equação de Cauchy.

Tempo de deposição (min.)	A	B (μm)²	t (nm)	n (550 nm)
120	1,85	0,06	425	2,05
60	1,85	0,06	215	2,05
45	1,85	0,055	145	2,03
30	1,85	0,065	120	2,06
20	1,85	0,06	55	2,05
10	1,85	0,06	35	2,05

Conforme se pode observar na Tabela 7, os valores encontrados para o índice de refração dos filmes foram de aproximadamente 2, que é um valor característico para filmes de ZnO.

4.2.3. Transmissão no infravermelho (FTIR)

No gráfico da Figura 27 estão apresentados os espectros de transmissão no infravermelho. Esse espectro é uma continuação do espectro de transmissão por espectroscopia UV-Vis-Nir apresentado na Figura 22, que permitiu observar-se somente até o comprimento de onda de 3300 nm. Nesse gráfico, da figura 27 é possível observar até o comprimento de onda de 20000 nm.

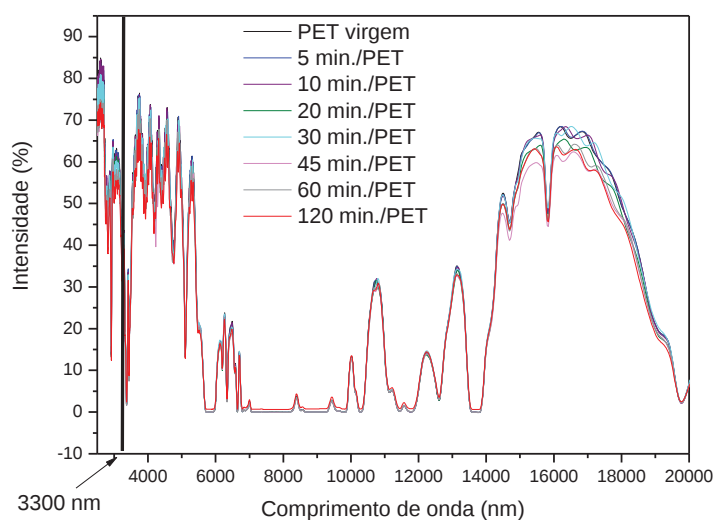


Figura 27: Espectros de transmissão no infravermelho dos filmes finos de ZnO obtidos por RF *Magnetron Sputtering* depositados em substrato de PET variando o tempo de deposição.

Foram analisados os filmes de ZnO variando o tempo de deposição, após a análise dos espectros é possível observar que os espectros apresentados são muito parecidos com o do substrato de PET, mostrando que o filme de ZnO não absorve luz nesses comprimentos de ondas (3300 a 20000 nm), indicando assim um filme transparente nessa região.

4.3. Propriedades estruturais, morfológicas e composicionais

4.3.1. Propriedades estruturais

Na Figura 28 está apresentado o espectro de raios X para o filme de ZnO com o tempo de deposição de 120 min.

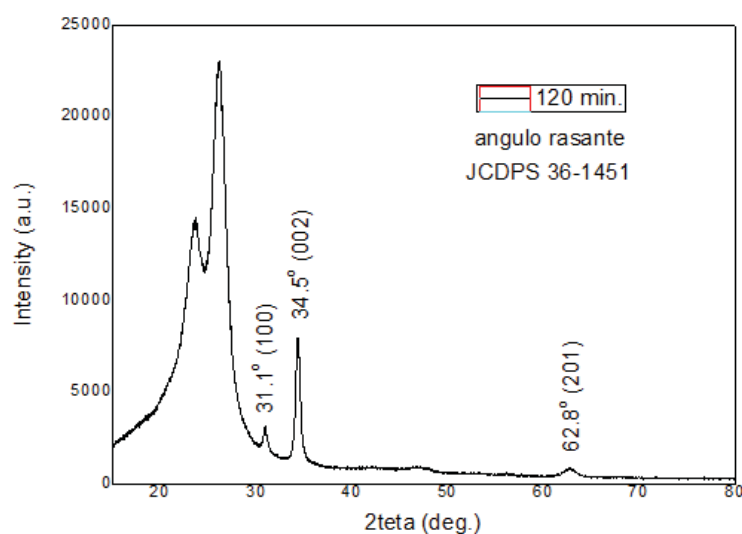


Figura 28: Espectro de difração de raios X do filme fino de ZnO com o tempo de deposição de 120 min. depositado sobre substrato de PET.

No espectro é possível observar um pico de difração de raios X com orientação preferencial no plano (002). Este tipo de plano é correspondente a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Filmes de ZnO com orientação cristalográfica preferencial no plano (002) também foram relatados em outros trabalhos [Lin et al.; 2004; Rolo et al.; 2007; Brett et al.; 1985; Acosta et al.; 2009].

4.3.2. Propriedades morfológicas

A Figura 29 mostra imagens de AFM, de 2 μm x 2 μm de área, da série de filmes de óxido de zinco em função do tempo, sintetizados sobre substratos de PET.

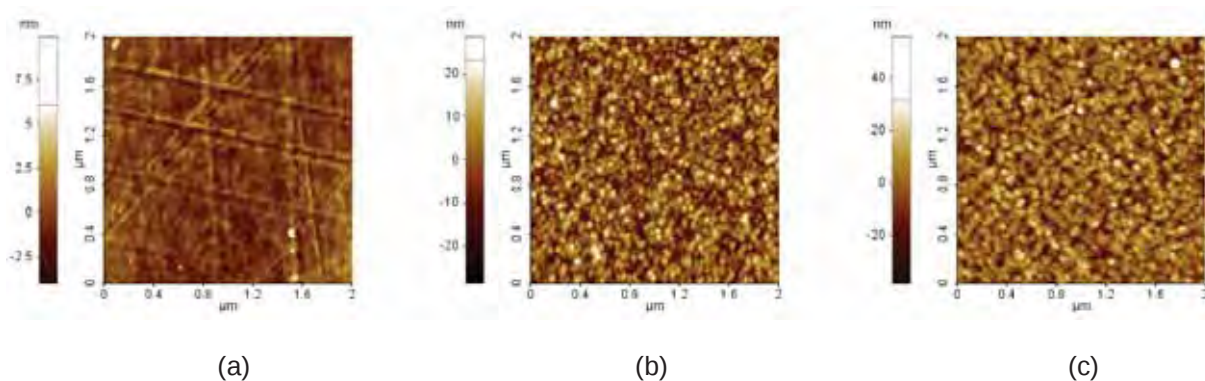


Figura 29: Imagens de AFM de 2μm x 2μm da série de filmes de óxido de zinco em função do tempo sintetizados sobre substratos de PET (a) PET virgem (b) 60 min. (c) 120 min.

Conforme aumenta o tempo de deposição e a espessura, a estrutura cresce continuamente em tamanho e altura, a rugosidade da superfície é perceptível e a distribuição de grão é homogênea para os filmes.

A rugosidade superficial (RMS) encontrada para o PET virgem foi de 1,04 nm, para o filme de 60 min. 7,34 nm e para o filme de 120 minutos foi de 9,37 nm. Observou-se que quanto maior o tempo de deposição maior a rugosidade da superfície do filme.

4.3.3. Caracterização no microscópio eletrônico de varredura

A Figura 30 é uma micrografia, que foi realizada através do MEV, do filme sintetizado com maior tempo de deposição (120 min.).

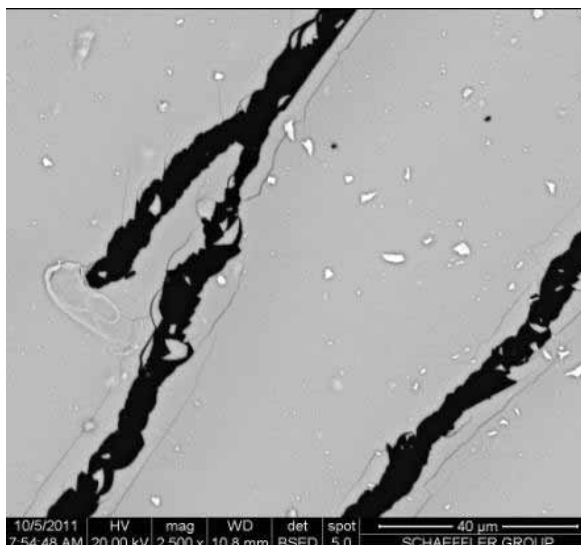


Figura 30: Micrografia de MEV do filme de ZnO com tempo de deposição de 120 min. sintetizado sobre substrato de PET, a região escura representa o substrato de PET e a região clara o filme de ZnO.

Ao realizar a análise o filme rachou-se, essa rachadura pode ter ocorrido durante o manuseio da amostra para realizar a análise, pois aparentemente observou-se uma boa adesão do filme ao substrato. As partes escuras da micrografia são as rachaduras, ou seja, o substrato de PET sem o filme e a parte clara é o filme.

Foi realizada a análise dos elementos químicos do filme e do PET sem filme (parte onde houve a rachadura). O gráfico da Figura 31 (a) mostra o espectro da parte onde o filme foi arrancado, ou seja, o substrato de PET e a Figura 26 (b) mostra o espectro do filme.

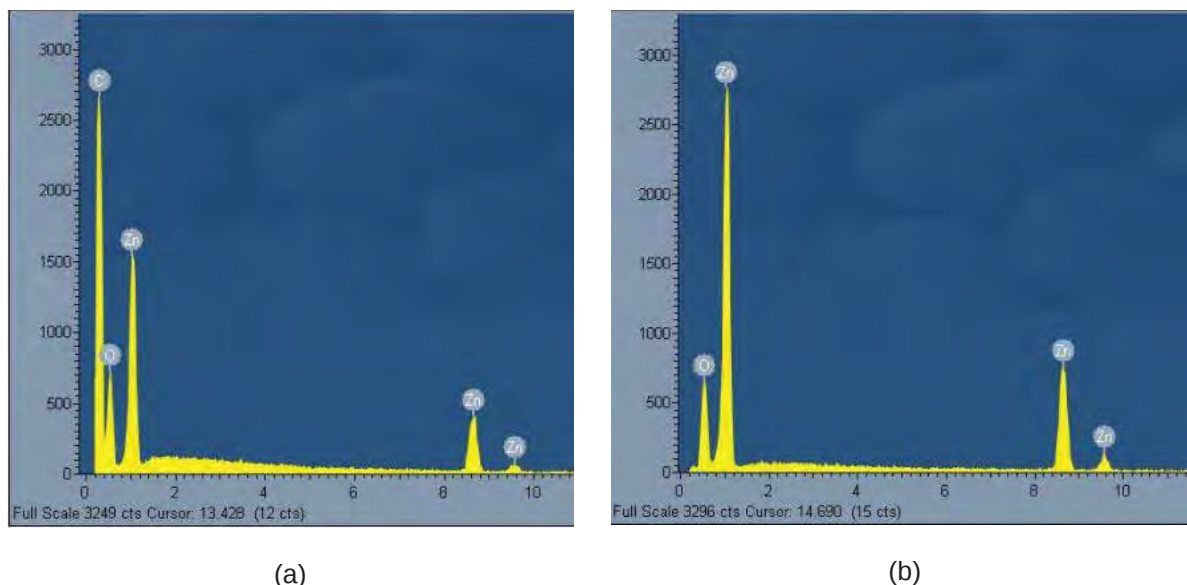


Figura 31: Espectros de EDS para o (a) Substrato PET e (b) filme de óxido de zinco com tempo de deposição de 120 min. sintetizado sobre substrato de PET.

Após a análise do gráfico da Figura 31 (a) foi possível identificar os elementos químicos: carbono, oxigênio e zinco. O carbono e o oxigênio fazem parte da estrutura química do PET, mas a presença do zinco indica que mesmo após o filme ser arrancado da superfície ainda sobraram alguns vestígios de um elemento químico que compõe o filme.

Através do espectro do filme da Figura 31 (b) foi possível identificar os elementos químicos zinco, observando-se a presença de um pico intenso de zinco, e oxigênio, indicando assim que o filme sintetizado é formado por esses elementos químicos. Não houve a presença de nenhum outro elemento químico além dos mencionados, indicando que não há contaminação de outros elementos químicos no filme.

4.4. Tratamento a plasma do substrato de PET

Como visualmente foi obtido uma melhor adesão do filme de ZnO, decidiu-se tentar melhorar ainda mais sua adesão ao substrato, fazendo um pré tratamento

com gás argônio na superfície do PET antes da deposição. Os tratamentos foram realizados seguindo os parâmetros citados na Tabela 3, sendo: 50 mTorr de argônio, 15 minutos de tratamento e variou-se a potência da radio frequência de 25 a 100 Watts.

4.4.1. Ângulo de contato

A seguir são apresentados os resultados de ângulo de contato dos substratos de PET tratados a plasma com gás argônio. As medidas de ângulo de contato foram realizadas imediatamente após o tratamento, o líquido utilizado para as medidas foi a água, um líquido polar.

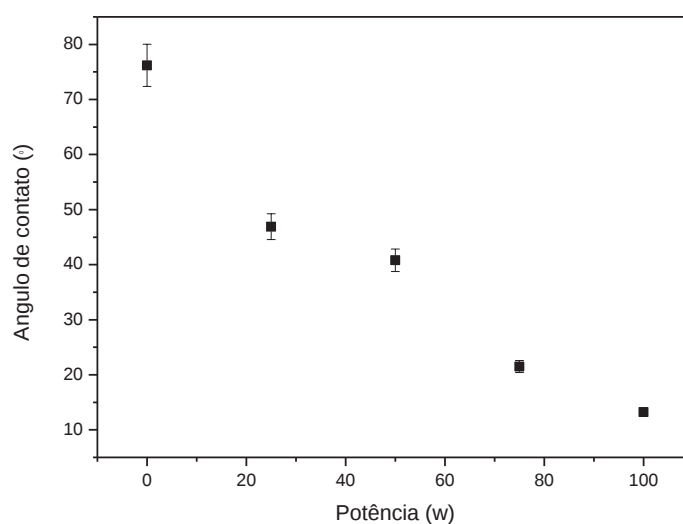


Figura 32: Ângulo de contato do PET em função da potência do sinal de excitação do plasma. O valor de ângulo de contato para o PET virgem é apresentado para potência de 0 W.

No gráfico da Figura 32, pôde-se observar que com o aumento da potência do tratamento, a superfície do PET se tornou mais hidrofílica, diminuindo o ângulo de

contato. O menor valor de ângulo de contato encontrado foi para o PET tratado com potência de 100 W, onde foi encontrado em valor de 13,2°, observando-se assim que o ângulo de contato do PET diminuiu bastante com o tratamento, principalmente quando comparado ao PET virgem que obteve um valor de ângulo de contato de 76,2°.

A molhabilidade de uma superfície está relacionada com o balanço das forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície. Quando grupos polares como C-O, C=O, (C=O)-O, estão presentes na superfície e o líquido usado, como a água, também é polar, prevalece a atração eletrostática, havendo assim uma maior atração entre as moléculas da superfície e as moléculas do líquido. Sendo assim, a atração entre o oxigênio da superfície e o hidrogênio da água é maior que a repulsão entre os átomos de oxigênio. Quanto maior a quantidade de oxigênio na superfície, mais hidrofílica ela será e menor será o ângulo de contato [Davies, 2000].

4.4.2. Evolução Morfológica

O tratamento a plasma pode modificar não somente a composição química de um material, mas também sua morfologia superficial. A rugosidade analisada foi a do PET virgem, do PET tratado com a menor potência (25 W) e do tratado com maior potência (100 W). As imagens obtidas do PET tratado podem ser observadas no gráfico da Figura 33.

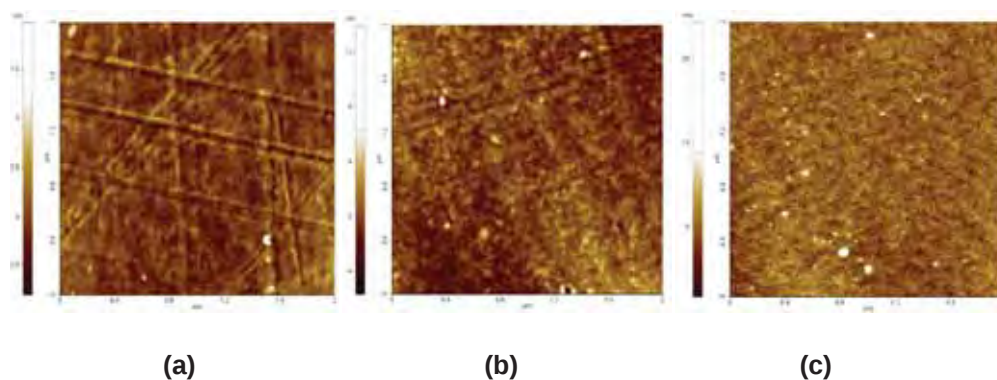


Figura 33: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de área) da superfície dos substratos de PET tratados com a potência de (a) PET virgem (b) 25W e (c) 100 W.

Para o PET virgem, foi encontrado um valor de rugosidade RMS de 1,04 nm, para o PET tratado com uma potência de 25 W foi encontrado um valor de 1,24 nm, e para o PET tratado com potência de 100 W foi encontrado um valor de 4,67 nm.

Observou-se que quanto maior a potência do tratamento maior a rugosidade da superfície do PET, mostrando assim que o tratamento modificou a superfície, deixando-a mais rugosa, principalmente para o PET tratado com maior potência.

4.4.3. Transmitância óptica

O gráfico da Figura 34 apresenta os espectros de transmitância óptica do PET tratado.

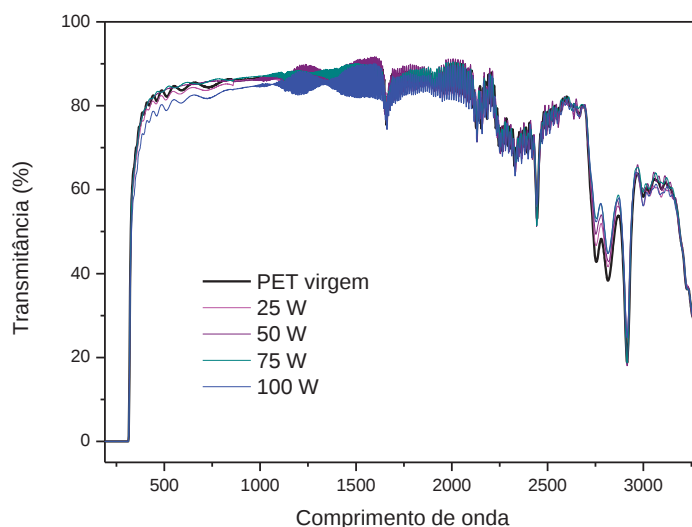


Figura 34: Espectros de transmitância óptica dos substratos de PET tratados à plasma de argônio com diferentes potências de radio frequência.

Como uma tendência geral a transmitância, dos substratos tratados, manteve-se praticamente constante na região do visível, cerca de 84% e diminuiu progressivamente, tendo uma alta absorção abaixo do comprimento de onda de 315 nm.

O menor valor de transmitância encontrado (81%), na região do visível, mais precisamente em 550 nm, foi o do PET tratado com maior potência (100 W).

Quando há potências altas há uma maior fragmentação de espécies por quebra de ligações, ou seja, uma maior modificação na superfície, conseqüentemente diferentes espécies do plasma se recombinaem ocasionando um maior entrelaçamento e distorções nas cadeias rearranjadas, diminuindo assim, o livre caminho da radiação incidente, aumenta o R (refletância) e diminui o T (transmitância), para o substrato tratado com maior potência, que foi o que obteve maior modificação na superfície, conforme mostrado anteriormente através do

ângulo de contato, essa modificação na superfície fez com que aumentasse a reflexão e diminuísse a transmitância [Turner, 2004].

4.4.4. Transmissão por ATR no infravermelho (FTIR)

Na Figura 35 observa-se um espectro de infravermelho típico do PET virgem, com suas principais bandas de absorção [Agnelli, 1994].

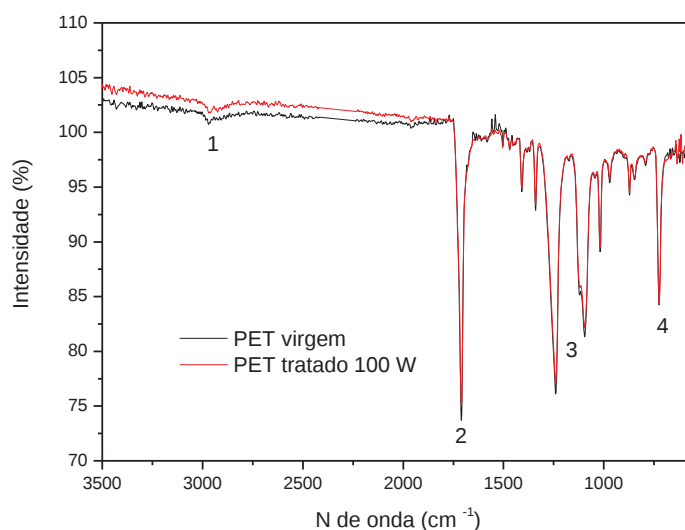


Figura 35: Espectro de absorção no infravermelho, por ATR, do substrato de PET virgem e do PET tratado com potência de 100 W.

No gráfico da Figura 35, além do PET virgem, também está representado o PET tratado com potência de 100 W. Através desse gráfico não foi possível detectar mudança na estrutura do PET, pois, as bandas de absorção encontradas são as mesmas do PET virgem, conforme bandas mencionadas na Tabela 8. No entanto, essa análise não permite observar-se somente a superfície do substrato, que foi onde houve a mudança da estrutura, conforme demonstrada através do ângulo de contato.

Tabela 8: Bandas de absorção no infravermelho.

Identificação	Absorção (cm ⁻¹)	Ligação	Atribuição
1	3000	(C-H)	Estiramento
2	1715	Carbonila de ésteres saturados	Estiramento
3	1050 e 1290	éster (C-O)	Estiramento
4	730	Anel aromático – carbonila	Substituição “para” do anel aromático conjugado com a carbonila

4.5. Caracterização do ZnO/PET tratado a plasma

Para essa série, os filmes de ZnO foram depositados de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4, sendo: 70 Watts de radio frequência, 10 mTorr de argônio e 0,50 sccm de oxigênio e variou-se o tempo de deposição. Nesta série os filmes foram depositados sobre substratos de PET tratados a plasma com gás argônio, que seguiram os parâmetros apresentados na Tabela 3.

No entanto entre os substratos tratados foi escolhido o que foi tratado com 100 W para a deposição dos filmes, pois foi o que apresentou menor valor de ângulo de contato, sendo o substrato que apresentou a superfície mais diferente que o substrato virgem, em relação ao ângulo de contato.

4.5.1. Transmitância Óptica

O gráfico da Figura 36 apresenta o espectro de transmitância óptica do filme fino de óxido de zinco depositado sobre substrato de PET tratado com argônio. Juntamente com esses filmes está apresentado no gráfico os espectros dos filmes variando o tempo de deposição, também com 5 e 120 min., depositados sobre substrato de PET sem tratamento.

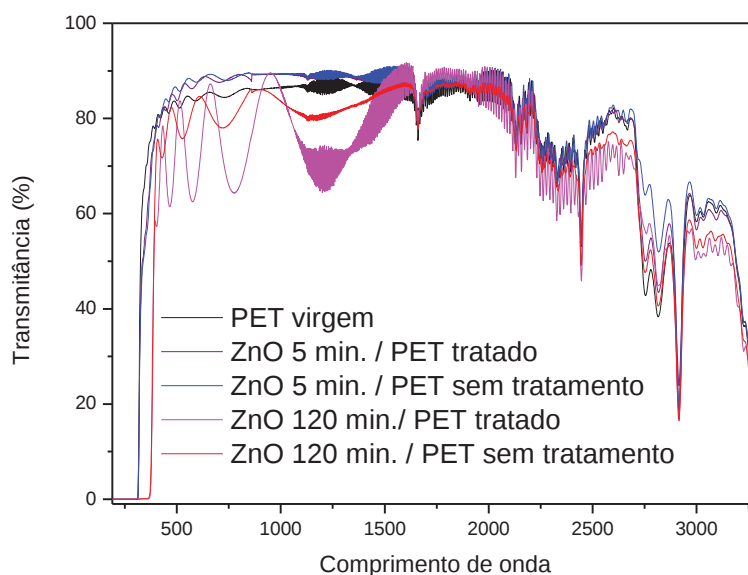


Figura 36: (a) Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO sintetizados por RF *Magnetron Sputtering* depositados em PET tratado com argônio variando o tempo de deposição, e também filmes finos de ZnO sintetizados por RF *Magnetron Sputtering* depositados em PET sem tratamento.

Fazendo uma comparação entre os dois filmes, o que foi depositado sobre PET tratado é o que apresentou franjas de interferências mais próximas uma das outras. Comparando os dois filmes menos espessos, verificou-se que não houve uma diferença significativa na transmitância, entre eles. Todos os espectros dos filmes diminuíram abaixo do comprimento de onda de 400 nm, tendo uma alta absorção.

Conforme se pode observar na Figura 36, o filme foi ficando mais espesso e foi tendendo a um *gap* óptico próximo de 370 nm, não houve diferença do *gap* óptico do filme depositado sobre PET tratado e do depositado sobre PET não tratado.

Após a análise dos espectros de transmitância, verificou-se que o filme de óxido de zinco depositado sobre PET tratado teve uma maior reflexão quando comparado com o filme depositado sobre substrato de PET sem tratamento.

Os espectros apresentados mostram que na região do visível o filme é transparente, apresentando franjas de interferência uma vez que o índice de refração do substrato tratado é diferente do filme. Para o filme de 120 minutos depositado sobre PET tratado observou-se franjas de interferências mais intensas. Na região do infravermelho, a transmitância quase não muda, isso mostra que os filmes de ZnO sintetizados são transparentes nessa região, uma vez que o filme é óxido.

4.5.2. Evolução Morfológica

A Figura 37 mostra imagens de AFM, de 2 um x 2 um de área, da série de filmes de óxido de zinco em função do tempo, sintetizados sobre substratos de PET tratados.

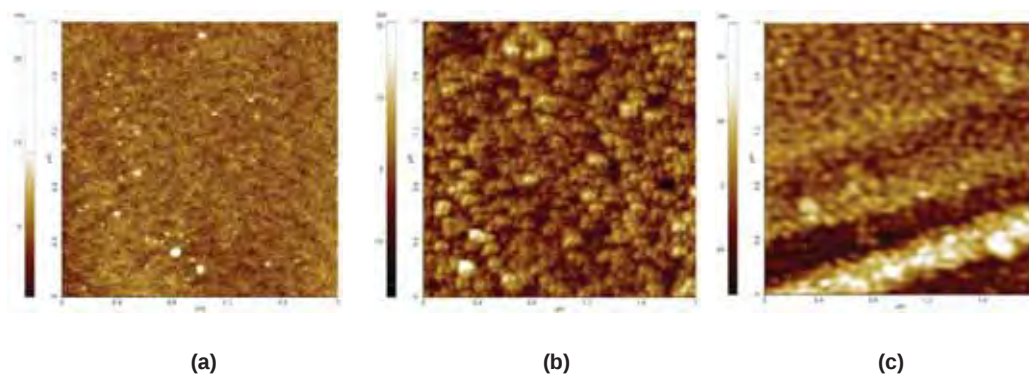


Figura 37: Imagens de AFM de 2 μ m x 2 μ m do substrato tratado e da série de filmes de óxido de zinco em função do tempo sintetizados sobre substratos tratados com gás argônio e potência de 100 W, (a) substrato de PET com tratamento de 100 W sem filme, filme de ZnO com (b) 5 minutos e (c) 120 minutos de deposição.

É possível observar na Figura 37, que conforme aumenta o tempo de deposição, a estrutura cresce continuamente em tamanho e altura, a rugosidade da superfície é perceptível e a distribuição de grão é homogênea para os filmes. A rugosidade superficial (RMS) para o filme de 5 minutos foi de 4,22 nm e para o filme de 120 minutos foi de 11,24 nm.

Notou-se que o filme depositado sobre substrato de PET tratado, com tempo de 120 minutos, teve uma rugosidade maior quando comparado ao filme depositado sobre substrato de PET sem tratamento.

4.5.3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 38 é uma micrografia do filme de ZnO sintetizado com tempo de 120 min., e foi feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV), ao realizar a análise o filme rachou-se, então foi realizada a análise dos elementos químicos do filme e do PET tratado sem filme, na parte onde houve a rachadura.

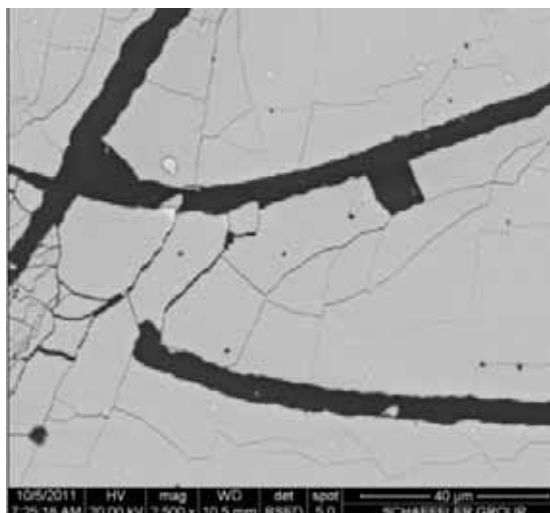


Figura 38: Imagem de EDS do filme de ZnO com tempo de deposição de 120 min. sintetizado sobre substrato de PET tratado, a região escura representa o substrato de PET e a região clara o filme de ZnO.

Na Figura 38, as partes escuras são rachaduras, ou seja, o substrato de PET sem o filme e a parte clara é o filme. Mesmo após o tratamento do PET, ainda houve rachaduras no filme. Observou-se que nesse filme as rachaduras foram mais intensas do que o filme depositado sobre substrato sem tratamento, essas rachaduras podem ter ocorrido devido ao manuseio dos filmes durante a análise.

5. CONCLUSÕES

Os filmes de SnO_2 sintetizados exibiram uma transmitância óptica na região do visível menor que a do filme de ZnO , principalmente para o filme mais espesso, com 120 minutos de deposição. Além de ser menos transparente o filme não aderiu bem à superfície e visualmente pode se observar o filme soltando-se do substrato.

Os filmes de ZnO sintetizados sobre substrato de PET sem tratamento exibiram uma alta transmitância óptica na região do visível, em torno de 70% e mostraram-se transparentes na região do infravermelho, pois não absorveram nessa região. O índice de refração encontrado, em torno de 2,0, é característico de filmes de ZnO . O valor do *gap* óptico encontrado foi de um filme isolante, mostrando assim que o filme sintetizado não é condutivo.

A evolução morfológica, analisada através de AFM, mostrou que o filme cresce em tamanho e altura conforme se aumenta o tempo de deposição, além de crescer homogeneamente. Através do gráfico de taxa de deposição foi possível observar que quanto maior o tempo de deposição, maior a espessura do filme. O filme mais espesso foi o sintetizado com tempo de 120 minutos. Através da análise de MEV-EDS foi possível dizer que o filme sintetizado é formado pelos elementos químicos zinco e oxigênio, e não possui elementos químicos contaminantes.

Quando se analisou a micrografia do filme por MEV, o filme rachou-se, isso pode ter ocorrido devido ao manuseio do filme durante a análise.

Foi sintetizado uma nova série de filmes de ZnO depositados sobre substrato de PET tratado, para melhorar ainda mais a adesão do filme ao substrato. O substrato de PET utilizado foi o tratado com gás argônio e com potência de 100

Watts, pois, após a análise dos substratos tratados, esse foi o que obteve um menor valor de ângulo de contato.

Para essa série de filmes de ZnO, os filmes exibiram altos valores de transmitância óptica na região do visível e apresentaram franjas de interferência mais próximas, quando comparado com o filme depositado sobre substrato de PET sem tratamento. Na análise de micrografia por MEV, o filme também obteve rachaduras, mas isso pode ter sido pelo mesmo motivo citado na série anterior, devido ao filme ter sido exposto a uma grande pressão na superfície durante a análise, pois, visualmente pode-se perceber que o filme aderiu bem à superfície.

Com base nesses resultados é possível dizer que os filmes de ZnO sintetizados, podem ser utilizados como filmes óxidos transparentes em diversas aplicações. No entanto, para serem utilizados em janelas refletoras, ainda é necessário melhorar os filmes para que estes possam refletir mais a radiação infravermelha. Esta melhora pode ser alcançada com a dopagem do filme com elementos químicos como alumínio e gálio. A dopagem do filme de ZnO também pode diminuir a sua resistividade elétrica, a qual é uma importante propriedade para que o filme seja aplicado como um TCO, podendo substituir o ITO em diversas aplicações como células solares e *displays* flexíveis.

Para o filme de SnO₂ sintetizado, ainda precisa ser melhorada a adesão filme/substrato. A transmitância óptica do filme, na região do visível, também precisa ser aumentada para o filme tornar-se mais transparente e poder ser utilizado em aplicações mencionadas anteriormente para o ZnO.

Além do filme de ZnO ter exibido bons resultados nas análises, é o que é economicamente mais viável, tendo um menor custo de produção do que o filme de SnO₂.

PERSPECTIVAS FUTURAS

São sugestões para trabalhos futuros:

Desenvolver um filme em multicamadas de óxido de zinco dopado com alumínio para janelas refletoras de calor. Os espectros de transmitância apresentados na Figura 39 são de filmes finos (multicamadas) comerciais utilizados como refletor de calor em janelas. Esses filmes são de poliéster e possuem 220 camadas e refletem a radiação no infravermelho mantendo uma transmitância acima de 70%. Nessa figura também se encontra o espectro do filme de óxido de zinco sintetizado por *RF magnetron sputtering* depositados sobre substrato de PET espessura de 600 nm.

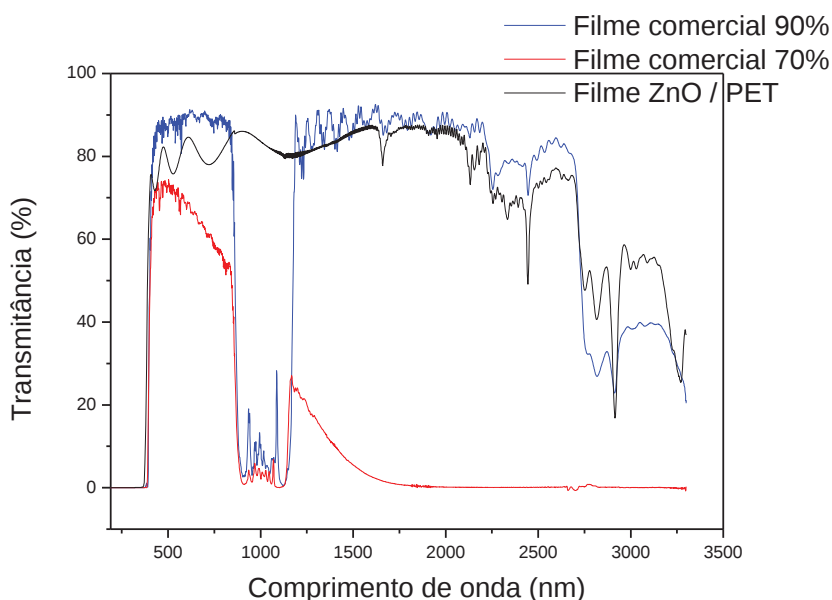


Figura 39: Comparação dos espectros de transmitância óptica do filme ZnO depositado sobre PET com tempo de deposição de 120 minutos, e filmes comerciais utilizados para janela refletora de calor.

Para o filme de ZnO ser utilizado para essa aplicação é necessário que ele tenha uma alta reflexão na região do infravermelho. Para isso ser possível é necessário um filme com várias camadas, intercalando entre filmes condutivos e não condutivos, ou então utilizando uma camada de filme fino condutivo de SnO_2 .

Também se pretende utilizar camadas de filme de ZnO dopado com alumínio. De fato os filmes de óxido de zinco dopados são os candidatos promissores para janelas refletoras de calor, conforme os resultados mostrados por Okuhara et al., que utilizou um filme com multicamadas para a reflexão da radiação infravermelha.

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 40, mostram estruturas multicamadas, compostas por camadas de ZnO dopado com alumínio e camadas de ZnO não dopado, e também filme de ZnO com excesso de dopagem de Alumínio em substratos de vidro [Okuhara et al, 2011].

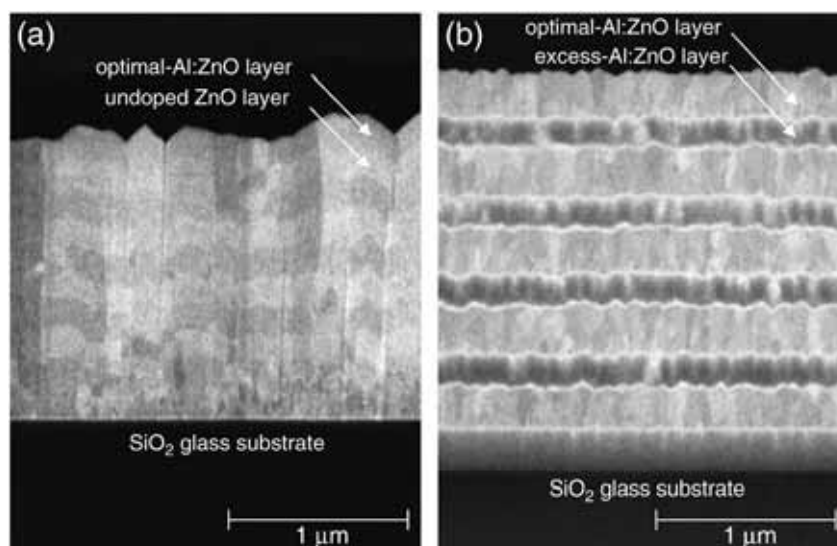


Figura 40: Imagens de MEV de um filme multicamadas que consiste em camadas ZnO, sendo, (a) as camadas dopadas com filme de ZnO dopados com alumínio e camadas de filme de ZnO não dopado e (b) filme de ZnO com excesso de dopagem de Al em substratos de vidro [Okuhara et al, 2011].

REFERÊNCIAS

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

AGNELLI, J.A.M. Espectroscopia no Infravermelho: anotações para aula da disciplina Técnicas de Medidas e Instrumentação em Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, **61** (1994).

ALI, H. M. ; Mohamed, H. A.; Mohamed, S. H. *Europe Physics Journal, Applied physics*, **31**, 87 (2005).

BEYER, W.; Hupkes, J.; Stiebig, H. *Thin Solid Films*, **516**, 147 (2007).

BÖRNSTEIN, L. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, **3**, 17(1975).

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

BURKARTER, E. “Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbicos / Hidrofílicos.” Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR (2006).

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

CAMPBELL, D.; White, J. R. *Polymer Characterization – Physical techniques*. New York: Chapman & Hall (1991).

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

CHEEK, G.; Genis, A.; Dubow, J.B. *Applied physics letters*, **35**, 495-497 (1979).

CHEN, T.H.; Liou, Y.; Wu, T. J., Chen, J. Y. *Applied physics letters*, **85**, 10 (2004).

DAVIES, J. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **174**, 287-295 (2000).

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

DONG, H.; Bell, T. *Surface Coating Technology*, **111**, 29 (1999).

EDERTH, J. ; A. Hultaker; P. Heszler; G. A. Niklasson; C. G. Granqvist; A. van Doorn, C.; Van Haag; M. J. Jongerius; D. Burgard. *Smart Materials Structure*, **11**, 675-678 (2002).

FERREIRA, N. S. “ Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio.” Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro –RJ (2008).

FILHO, S. E. “Magnetron Sputtering planar construção e aplicação.” Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP (1991).

GAUME et al. *Solar energy materials and solar cells*, **99**, 240-249 (2012).

GERALDO, V.; Scalvi, L. V.; Morais, E. A.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. *Materials Research*, **6**(4), 451-456 (2003)

GRAAF, A et al. *Energy Procedia*, **2**, 41 (2010).

GIROTTI, E.M.; Santos, I. A. *Quimica Nova*, **25** (4), 639-647 (2002).

HAMBERG, I.; Granqvist, C.G. *Applied physics letters*, **44**, 721 (1984)

HINZE, J.; Ellmer, K. J. *Applied physics*, **88**, 2443 (2000).

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

JEONG, S.H.; Boo, J.H. *Thin Solid Films*, **447–448**, 105–110 (2004).

JIANG, X. et al. *Applied physics letters*, **83**, 1875 (2003).

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

JIN, B. J.; Woo, H.S.; Im, S.; Bae, S.H.; Lee, S.Y. *Applied Surface Science*, **521**, 169-170 (2001).

JU, S.Y. ; Facchetti, A.; Xuan, Y. *Nature Nanotechnology*, **2** (6), 378-384 (2007).

KIM, J.H.; Ahn, B. D.; LEE, C.H. *Thin Solid Films*, **516** (7), 1529-1532 (2008).

KIM, B. G. ; Kim, J. Y.; Leea, S. J. ; Park, J. H.; Lim, D. G. ; Park, M. G. *Applied Surface Science*, **257**, 1063–1067 (2010).

KUMAR, B.; Gong, H.; Chow, S. Y.; Tripathy, S.; Hua, Y. *Applied physics letters*, **89**, 071922 (2006).

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

LI, B. S. ; Liu, Y. C.; Shen, D. Z.; Zhang, J. Y. ; Lu, Y. M.; Fan, X. W. *J. Cryst. Growth*, **249**, 179 (2003).

LIM, S. J.; Kwon, S.J.; Kim, H. *Thin Solid Films*, **516** (7), 1523-1528 (2008).

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

MAGALHÃES, E. C. S. “Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor.” Dissertação de mestrado – Universidade Federal da Bahia. Salvador, Bahia (2006).

MASCAGNI, D. B. T. “Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024.” Dissertação de Mestrado UNESP.Sorocaba, São Paulo – SP (2009).

MAYO, D. W.; Miller, F.A.; Hannah, R.W. *Course Notes on the interpretation of Infrared and Raman Spectra*. New Jersey: Wiley-Interscience (2004).

MIRABELLA, F. M. “*Principles, theory, and practice of Internal Reflection Spectroscopy*”, Internal Reflection Spectroscopy-Theory and Applications, ed F. M. Mirabella; M. Dekker, Inc. New York (1993).

MELLOCH, M. R.; Wagers, R. S. *Applied physics letters*, **43**, 1008 (1983).

MORKOÇ, H.; Ozgur, U. *Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology* (2007).

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

OKUHARA, Y. ; Kato, T.; Matsubara, H.; Isu, N.; Takata, M. *Thin Solid Films*, **519**, 2280–2286 (2011).

ONG, K.S.; Hu, J.Q.J.; Shrestha, R.; Zhu, F.R.; Chua, S.J. *Thin Solid Films*, **477**, 32 (2005).

OTT, A.W. ; Chang, R.P.H. *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 132-138 (1999).

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

OZGUR, U. et al. - *Journal of Applied Physics*, **98**, 041301 (2005).

PARK, S. H. ; Kim, H. M.; Rhee, B. R.; Ko, E. Y.; Shon, S. H.; *Jpn. J. Applied Physics*, **40**, 1429 (2001).

PIA, J. et al. *Thin Solid Films*, **425**, 185 (2003).

PINE, S.H. *Organic Chemistry*. Tokyo: Mc Graw-Hill (1960).

RANGEL, E. C.; Cruz, N. C.; Moraes, M.A.B.; Lepienski, C.M. *Surface Coating Technology*, **127**, 93 (2000).

RANGEL, R. C. C. “Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas.” Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, São Paulo - SP (2008).

RAKHSHAMI, A. E.; Makdisi, Y.; Ramazaniyan, H. A. *J. Applied Physic*, **83**, 2 (1998).

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

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

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

SABINO, M. E. L. “Desenvolvimento de filmes finos de óxidos condutores e transparentes de ZnO para aplicação em células solares.” Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais - MG (2007).

SAHU, D. R. ; Huang, J.L. *Thin Solid Films*, **515**, 876 (2006).

SANT’ANA, P. L. “Tratamento a plasma de substratos poliméricos comerciais transparentes” Dissertação de mestrado – Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, São Paulo - SP (2010).

SCHEINMANN, F. *Oxford: Pergamon Press* (1970).

SCHULZE, K. ; Maennig, B.; Leo, K. *Applied physics letters*, **91**, 073521 (2007)

SESHADRI, V. et al. *Organic Electronics*, **8**, 367-381 (2007).

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de análise instrumental*, **5**, 346 (2002).

SIAH, F. et al. *Applied Physic*, **88**, 2480 (2000).

SILVA, L. J. V. “Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco.”
Dissertação de mestrado em física – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS (2010).

STJERNA, B.; Granqvist, C. G. *Applied Physics Letters*, **57**, 19 (1990);

SUN, N. et al. *Journal of Physics D: applied Physics*, **43**, 445101(2010).

TAK, Y.H. ; Kim, K.B.; Park, H.G.; Lee, K.H.; Lee, J.R. . *Thin Solid Films*, **411**, 12 (2002).

TURNER, J. E.. *Health Physics*, **3**, 228 (2004).

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

VINODKUMAR, R. et al. *Applied Surface Science*, **257**, 708 (2010).

VOLINTIRUA, I. et al. *Superlattices and Microstructures*, **39**, 348 (2006).

WANG, J. et al., *Nucl. Instr. Meth. B* 166, 420 (2000).

WANG, X.B. et al. *Applied Surface Science*, **253**, 1639-1643 (2006).

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

YAMADA, T.; Miyake, A.; Kishimoto, S.; Makino, H.; Yamamoto, N; Yamamoto, T -
Surface & Coatings Technology, **202**, 973–976 (2007).

YI, G.C.; Wang, C; Park, W. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S22 (2005).

ZHU, F.; Zhang, K. ; Guenther, E.; Jin, C. S. *Thin Solid Films*, **363**, 314-317 (2000).