

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Michel Chaves

**EFEITO DA PRESSÃO EM FILMES FINOS DE ZnO:Al POR RF *MAGNETRON*
SPUTTERING REATIVO**

SOROCABA

2014

Michel Chaves

**EFEITO DA PRESSÃO EM FILMES FINOS DE ZnO:Al POR RF *MAGNETRON*
SPUTTERING REATIVO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais Eletrônicos e Fotônicos, sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

SOROCABA

2014

Ficha catalográfica elaborada por

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – Bauru

Chaves, Michel.

Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por
RF *magnetron sputtering* / Michel Chaves, 2014

92 f.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

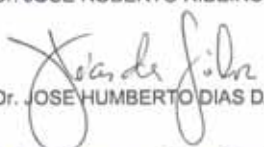
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

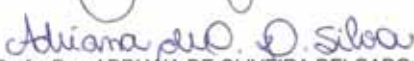
1. Óxido de zinco. 2. RF *magnetron sputtering*. 3.
Caracterização óptica e elétrica. I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

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

Aos 16 dias do mês de julho do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Campus Experimental da Unesp em Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Campus Experimental / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MICHEL CHAVES, intitulado "EFEITO DA PRESSÃO EM FILMES FINOS DE ZnO:Al POR RF MAGNETRON SPUTTERING REATIVO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Profa. Dra. ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, por ter dado forças durante os anos de estudos e ter me ajudado a realizar mais este trabalho, dando coragem, fé, persistência e ânimo para a conclusão deste ciclo.

Aos meus pais Reinaldo e Rode e meus irmãos Micael e Micaelli, meus avós Fuade e Irene juntamente com meu tio Milquiades que deram total apoio e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto por esses anos de pesquisa desde a iniciação científica, pela orientação, paciência e pelo seu conhecimento transmitindo ao longo desta jornada.

À Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pelo apoio e colaboração através das análises de EDS.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pelas análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Steven Frederick Durrant pela sua paciência e colaboração pelas análises de espectroscopia UV-Vis-NIR.

À Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado pela sua paciência, incentivo e seu conhecimento transmitido.

Aos meus amigos do LaPTec, Érica, Cesar, Andressa, Rita, Adriana, Péricles, Wesley e Rafael pela ajuda, colaboração e companheirismo. Principalmente a minha amiga Érica pela amizade, ensinamentos e paciência.

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

Às agências financiadoras CNPq e FAPESP.

M. CHAVES – **Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF *magnetron sputtering* reativo**. 2014. 92f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2014.

RESUMO

Filmes finos de AZO foram sintetizados sobre substratos de vidro utilizando um alvo de Zn-Al (5% at Al) com 99,999% de pureza através da técnica RF *magnetron sputtering* reativo a temperatura ambiente. As propriedades estruturais, elétricas, ópticas e morfológicas foram investigadas em função da variação da pressão de argônio no intervalo de 10 a 50 mTorr. As análises de DRX revelaram que os filmes obtidos são policristalinos com estrutura hexagonal wurtzita e orientação preferencial no plano (002). Além disso, mostrou que o aumento da pressão, reduziu os valores tensão e ocasionou o aumento da presença de vazios entre os grãos. Para todos os filmes finos obtidos as medidas de transmitância óptica apresentaram valores acima de 80% na região visível do espectro entre 500-700 nm. Já os valores de gap óptico decresceram de 3,68 para 3,55 eV com o aumento da pressão. O filme sintetizado a 10 mTorr apresentou os melhores resultados em termos de densidade de portadores e mobilidade elétrica, sendo os valores $2,68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $3,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente.

Palavras-chave: RF *magnetron sputtering*, óxido de zinco, morfologia superficial, transmitância óptica, resistividade elétrica.

M. CHAVES – **Pressure effect on the ZnO:Al thin films by reactive RF magnetron sputtering**. 2014. 92f. Monograph (Master in Science and Technology of Materials). São Paulo State University - UNESP, Sorocaba, 2014.

ABSTRACT

Aluminum zinc oxide (AZO) thin films were synthesized on glass substrates by radiofrequency (RF) magnetron sputtering of a Zn-Al (5 at% Al) target of 99.999% purity at ambient temperature. The structural, electrical, optical and morphological properties of the films were investigated as a function of the argon pressure, which was varied from 10 to 50 mTorr. X-ray diffraction (XRD) analyses revealed that the films obtained are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure with a preferential orientation in the (002) plane. In addition, it was shown that an increase in pressure reduced the tension and produced an increase in the inter-grain spaces. For all of the films produced optical transmission was above 80% in the visible region (wavelength between 500 nm and 700 nm). As the system pressure was increased the optical gap fell from 3.68 to 3.55 eV. The film synthesized at 10 mTorr presented the best results in terms of the carrier density and electrical mobility, which were $2.68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectively.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Matriz flexível com conjunto de transistores passivos e outros componentes eletrônicos.....	17
Figura 2: Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cristalina cúbica <i>rocksalt</i> , (b) estrutura cúbica <i>zinc blende</i> e (c) estrutura wurtzita	19
Figura 3: Representação esquemática de estrutura wurtzita do ZnO	20
Figura 4: Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do AZO. Os raios iônicos de cada elemento são: oxigênio 1,40 Å, zinco 0,74 Å e alumínio 0,54 Å.	21
Figura 5: Ilustração do método de <i>magnetron sputtering</i> . (a) esquema do alvo de Zn-Al sendo bombardeado por átomos de Ar^+ para a formação do filme AZO. (b) ilustração da trajetória dos elétrons sobre o alvo provocada pelo campo magnético.	24
Figura 6: Modelo de estrutura por zona de Thornton modificado por Kluth <i>et al.</i> (2003) para filmes finos de AZO. As micrografias localizadas à esquerda indicam a zona de crescimento e sua morfologia	28
Figura 7: Gráfico de mobilidade de elétrons livres em função da densidade de portadores. Neste gráfico comparam-se as diferentes composições dos alvos e técnicas para sintetização de filmes finos de AZO	32
Figura 8: Gráfico de transmitância, refletância e absorbância óptica típico de filmes finos de ZnO. A borda de absorção está indicada por λ_g e a região de refletância é representada por λ_p . Onde λ_g é o comprimento de onda do <i>gáp</i> e λ_p é o comprimento de onda do plasma. Gráfico modificado	36
Figura 9: Modelo de estrutura de banda para semicondutores, comparando o material não dopado (a) com o (b) dopado. A região em azul no modelo indica os estados ocupados.	39

Figura 10: A fotografia (a) mostra o sistema de deposição utilizado para a obtenção dos filmes de AZO, a imagem i) mostra o sistema de <i>sputtering</i> completo, ii) câmara de deposição, iii) fluxômetro, iv) radio frequência, v) medidor de pressão e vi) bomba de vácuo. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.	44
Figura 11: Fotografia do alvo utilizado para as deposições de filmes finos de AZO composto de 98% de Zn e 2% de Al. As linhas sobre o alvo indicam a área efetiva de <i>sputtering</i>	46
Figura 12: Espectro típico de emissão óptica do plasma utilizado nesse trabalho. As linhas espectrais de Zn e Ar utilizadas para estimar a concentração de átomos de zinco estão indicadas no espectro.	48
Figura 13: Microscópio de força atômica XE-100 (Park Systems)	50
Figura 14: Fotografia frontal do perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150.	51
Figura 15: Ilustração da difração de raios-X em uma estrutura cristalina apresentando uma interferência construtiva.	52
Figura 16: Fotografia interna do difratômetro.....	53
Figura 17: Fotografia do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com EDS acoplado para a identificação da composição química do material.	56
Figura 18: Fotografia do espectrômetro Uv-Vis-NIR modelo Lambda 750 da marca Perkin Elmer utilizado nas medidas de transmitância óptica.....	57
Figura 19: Ilustração do espectrômetro modelo USB 4000 <i>Ocean Optics</i>	58
Figura 20: (a) Ilustração do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica. (b) Fotografia do sistema de medição por quatro pontas desenvolvido no LabVIEW.....	60
Figura 21: Micrografias de AFM realizadas em modo de não-contato com dimensões de 2 x 2µm ² de filmes AZO sintetizados em função da pressão de argônio. (a) Substrato de vidro, (b) 10 mTorr, (c) 20 mTorr, (d) 30 mTorr, (d) 40 mTorr e (f) 50 mTorr.....	63

Figura 22: Difração de raios-X dos filmes de AZO em função da pressão.	65
Figura 23: (a) célula unitária sem tensão. (b) célula unitária com tensão compressiva aplicada ao eixo-c.	67
Figura 24: Tamanho de cristalito dos filmes de AZO em comparação com resultados experimentais de Kim & Kim (2011) e Yue <i>et al.</i> (2011).	68
Figura 25: Espectro de transmitância óptica dos filmes de AZO em função do comprimento de onda.	69
Figura 26: Espectro de transmitância óptica dos filmes de AZO em função do comprimento de onda.	70
Figura 27: Método de extrapolação para a obtenção dos valores de <i>gap</i> óptico.	71
Figura 28: Gráfico da energia do <i>gap</i> óptico em função da pressão para os filmes de AZO. A linha tracejada indica o valor do ZnO intrínseco de 3,28 eV para filmes sintetizados por RF <i>magnetron sputtering</i>	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes finos de AZO. Neste caso, o parâmetro variável é a pressão de argônio.....	46
Tabela 2: Resultados morfológicos dos filmes de AZO obtidos através da análise de AFM em função da variação de pressão de argônio.	64
Tabela 3: Resultados estruturais dos filmes de AZO obtidos através da análise de DRX em função da variação de pressão de argônio.	66
Tabela 4: Resultados das propriedades elétricas dos filmes de AZO obtidos através do método de quatro pontas em função da variação de pressão de argônio.....	73
Tabela 5: Valores de eficiência de ionização, densidade de impurezas neutras, mobilidade de contornos de grão, mobilidade de impurezas neutras e densidade de armadilhas obtidas através do estudo da variação de pressão de argônio.	75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Motivação	12
1.2 Justificativa e Objetivos	14
1.3 Relevância do Tema	16
2 REVISÃO TEÓRICA	18
2.1 Introdução ao Óxido de Zinco	18
2.2 Pulverização Catódica	22
2.2.1 <i>Magnetron Sputtering</i>	23
2.2.2 <i>Sputtering</i> Reativo	25
2.3 Propriedades Estruturais de Filmes Finos por <i>Sputtering</i>	26
2.4 Propriedades elétricas	30
2.5 Propriedades ópticas	35
3 EXPERIMENTAL	42
3.1 Síntese dos Filmes Finos de AZO	42
3.1.1 Limpeza dos Substratos e do Alvo	43
3.1.2 Sistema de Síntese	44
3.1.3 Parâmetros de Deposição.....	45
3.2 Técnicas de Caracterização	48
3.2.1 Caracterização Morfológica e Estrutural.....	48
3.2.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)	48
3.2.1.2 Perfilometria	51

3.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)	52
3.2.2 Caracterização Química.....	55
3.2.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	55
3.2.3 Caracterização Óptica.....	57
3.2.3.1 Espectroscopia Óptica no UV-Vís-NIR	57
3.2.3.2 Espectroscopia Óptica de Emissão (OES).....	58
3.2.4 Caracterização Elétrica	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 Caracterização Morfológica	62
4.2 Caracterização Estrutural.....	65
4.3 Caracterização Óptica.....	69
4.4 Caracterização Elétrica	72
5 CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS	80
TRABALHOS PUBLICADOS.....	88

1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Filmes finos são descritos como materiais que possuem espessura na ordem de $\sim 1\mu\text{m}$. Estes podem ser crescidos sobre diversos tipos de substratos, através de um conjunto de técnicas físicas e químicas. Cada técnica apresenta suas vantagens e desvantagens em relação ao tipo de substrato utilizado (vidro, silício, polímero entre outros) e ao material a ser depositado (metal, semi-metal ou óxidos) (LUNAS, 2009). Existem diversas aplicações tecnológicas para filmes finos; estes podem ser aplicados em dispositivos eletrocromáticos, optoeletrônicos, revestimento de peças metálicas para aumentar a dureza, filmes contra corrosão, transistores de filmes finos e filmes ferromagnéticos.

Em particular, diversos filmes finos óxidos apresentam uma excelente combinação de transparência óptica e condutividade elétrica. Devido a estas características

são denominados de TCO (do inglês *Transparent Conducting Oxide*). Para que um filme fino seja classificado como um TCO ele deve apresentar resistividade elétrica em torno de 10^{-3} – 10^{-4} Ωcm e transparência óptica acima de 80% na região do visível do espectro, reprodutibilidade e estabilidade físico- química.

Recentemente, os filmes óxidos transparentes condutivos (TCOs) têm despertado bastante interesse científico e tecnológico, devido a sua potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos, painéis luminosos, células solares, entre outros (PARK *et al.*, 2001; ALIA *et al.*, 2005). Em particular, óxidos dopados tais como óxido de índio (In_2O_3), óxido de estanho (SnO_2) e o óxido de zinco (ZnO) têm sido investigados. Do ponto de vista comercial, o óxido de índio-estanho (ITO) é o mais utilizado. Contudo, devido à escassez do índio, o emprego do ITO tem resultado em um elevado custo de produção. Assim, um objetivo mais recente é desenvolver TCOs livres do elemento químico índio. Nesse sentido, um dos candidatos mais promissores é o ZnO:Al (AZO) devido a sua baixa toxicidade, abundância de material, baixo custo de produção, alta estabilidade em plasmas de hidrogênio e a ciclos térmicos utilizados na produção de dispositivos (SAHU & HUANG, 2006).

Em termos dos métodos de síntese, os filmes finos e nanoestruturas de AZO têm sido fabricados através de diversos tipos de técnicas, tais como evaporação térmica (MTANGI *et al.*, 2011), ablação a laser (TANAKA *et al.*, 2004), MOCVD (do inglês *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) (SU *et al.*, 2012), CVD térmico (SOULETIE & WESSELS, 1988; OGAWA *et al.*, 1990), epitaxia por feixe molecular (SIAH *et al.*, 2000; IWATA *et al.*, 2000), *sputtering* por RF (KUMAR *et al.*, 2006; HINZE & ELLMER, 2000), e em menor escala, o PECVD (LI, 2003; ROBBINS *et al.*, 2004). Contudo, nem todas as aplicações permitem o emprego de todas as técnicas citadas acima. Há certas limitações que devem ser consideradas. Por exemplo, diodos de emissão de luz orgânicos (chamados de OLEDs do inglês *Organic Light Emitting Diode*) requerem eletrodos transparentes e condutivos, tanto

para a injeção de portadores de carga quanto para não bloquear a saída da luz emitida. Porém, para explorar completamente a flexibilidade de dispositivos eletrônicos de grande área baseados nessa tecnologia (como por exemplo, monitores de TV, painéis luminosos flexíveis e mesmo células solares), é essencial que a deposição dos filmes transparentes condutivos seja feita sobre substratos poliméricos (TAK *et al.*, 2002; PLÁ *et al.*, 2003), o que automaticamente proíbe o emprego de técnicas de processamento a altas temperaturas. Nesse sentido, técnicas de deposição em temperaturas baixas, nas quais se acentua as diversas técnicas a plasma, se tornam essenciais para o progresso tecnológico nessa área da optoeletrônica (ONG *et al.*, 2005).

Nesse contexto, a técnica *magnetron sputtering* (pulverização catódica reativa) tem sido amplamente utilizada em diversas pesquisas científicas e tecnológicas. De fato, sua utilização vem sendo ampliada ultimamente em relação a outras técnicas, principalmente por gerar menos resíduo e por permitir o processamento a temperaturas mais baixas. Além disso, permite a síntese em grandes áreas de substrato e com alta taxa de deposição, o que se torna ideal para aplicação em escala industrial.

1.2 Justificativa e Objetivos

Como discutido na seção anterior, os filmes finos de AZO têm grande potencial na substituição do material ITO em diversas aplicações na área optoeletrônica. Atualmente, o custo de fabricação do elemento índio tem-se elevando grandemente devido à sua escassez, como mencionado anteriormente. Hoje no mercado internacional o índio é vendido a \$500,00/kg, custo alto que dificulta a sua utilização para revestimento de grandes áreas, por outro lado, a substituição pelo elemento zinco proporciona grande vantagem, pois, seu preço no mercado internacional é vendido a \$2,00/kg. Sua aplicação permitiria a redução dos custos

de produção de células fotovoltaicas, painéis luminescentes, entre outros dispositivos. Além disso, o AZO é um material com baixa toxicidade e, portanto, não agride tanto o meio ambiente.

Por outro lado, apesar de diversos artigos reportarem certo progresso na produção e aplicação de filmes finos baseados no semicondutor ZnO (PLÁ *et al.*, 2003; ONG *et al.*, 2005), há ainda diversas questões a serem respondidas, principalmente com respeito à correlação entre as condições de síntese e as propriedades morfológicas resultantes.

Os filmes de AZO crescidos por *magnetron sputtering* variam suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas em função dos parâmetros de deposição como temperatura, pressão, potência, tipo de alvo utilizado, entre outros (Bellingham *et al.*, 1992; Ellmer & Mientus, 2008). Mais especificamente, há trabalhos da literatura que mostram relações distintas para um mesmo parâmetro de crescimento. Por exemplo, no caso da pressão, Czternastek (2004) reportou que a cristalinidade e a mobilidade elétrica aumentam com a pressão na faixa de 2 a 14 Pa. Nesse estudo, os filmes de AZO foram sintetizados utilizando-se um alvo metálico Zn-Al (3% at) a uma temperatura de 470K. Por outro lado, Zhou *et al.* (2012) reportaram que a resistividade elétrica aumenta com a pressão na faixa de 0,5 a 2 Pa. Nesse estudo, os filmes finos de AZO foram sintetizados utilizando-se um alvo cerâmico de ZnO-Al₂O₃ (2% wt) a uma temperatura de 553K. Isso indica que o efeito da pressão, principalmente nas propriedades elétricas, pode estar correlacionado com os demais parâmetros empregados.

Nesse contexto, o presente trabalho investigou a influência da pressão de argônio nos filmes de AZO sintetizados através da técnica de RF *magnetron sputtering* reativo a temperatura ambiente. As propriedades estruturais e elétricas foram investigadas, a fim de identificar os processos de espalhamento (impurezas ionizadas, neutras e barreiras de

contornos de grão), que determinam o comportamento da mobilidade elétrica e da densidade de elétrons livres.

1.3 Relevância do Tema

Os filmes finos TCO podem ser aplicados em diversas áreas. Uma das mais importantes aplicações se encontra em circuitos eletrônicos transparentes. O aprimoramento de filmes TCO viabiliza o desenvolvimento de sistemas inovadores como vitrines eletrônicas, monitores em para-brisas de automóveis e papel eletrônico, entre outras aplicações (JIANG *et al.*, 2003).

Inúmeros estudos também têm sido realizados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de base orgânica a partir da descoberta de polímeros condutores incluindo OLEDs, transistores, células fotovoltaicas e memórias não-voláteis (SONG *et al.*, 2013). Estes dispositivos apresentam vantagens devido ao seu potencial de flexibilidade e também a forma de fabricação inovadora em larga escala e baixo custo através de revestimento por rolo (SONG *et al.*, 2013).

As memórias não-voláteis têm como objetivo substituir crachás, etiquetas, entre outros itens que tenham a integração de uma memória feita de silício, a qual, não é viável economicamente. Como, os polímeros ferroelétricos podem ser processados a temperaturas em torno de 150 °C, permitem a utilização de polímeros como substratos. A Figura 1 mostra uma fotografia de uma matriz polimérica que contém transistores e outros dispositivos eletrônicos. Esta matriz tem o objetivo de ler e gravar informações de maneira confiável (BREEMEN *et al.*, 2013).

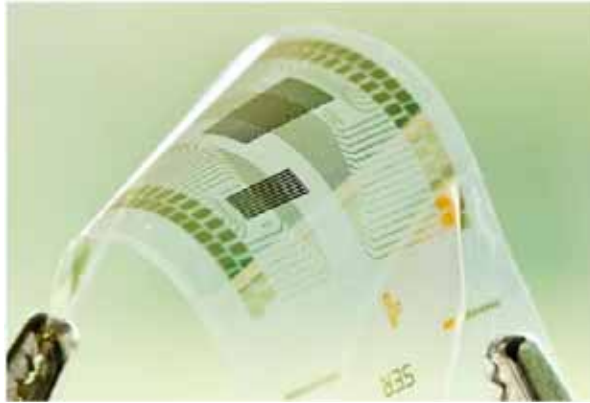


Figura 1: Matriz flexível com conjunto de transistores passivos e outros componentes eletrônicos (BREEMEN *et al.*, 2013).

Especificamente, os trabalhos atuais sobre o AZO têm visado principalmente à obtenção de filmes com propriedades típicas de TCO (transmitância óptica acima de 80% e resistividade elétrica entre 10^{-3} a $10^{-4} \Omega\text{cm}$), sintetizados a baixas temperaturas, viabilizando a integração sobre substratos poliméricos.

2

REVISÃO TEÓRICA

2.1 Introdução ao Óxido de Zinco

Óxido de zinco (ZnO) ou zincita como também pode ser chamado, é um material de grande importância, devido as suas propriedades ópticas, elétricas e piezoelétricas. Estas características fazem do ZnO um material aplicável em diversas áreas tecnológicas.

Em particular, o ZnO é considerado um excelente TCO uma vez que exibe alta condutividade elétrica quando dopado e transparência a luz visível, ponto de fusão em torno de 1975 °C, alta abundância natural, energia de *band gap* alta e baixa toxicidade. Em sua forma cristalina mais estável, possui densidade em torno de 5,6 g/cm³ (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

O ZnO pode ser encontrado em três formas cristalinas: *zinc blende*, *rocksalt* e *wurtzita* como pode ser visto na Figura 2. A estrutura cristalina *rocksalt* é obtida somente em

pressões elevadas, enquanto, que a estrutura *zinc blende* é obtida por crescimento epitaxial em substratos com estruturas cristalina cúbica (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009). O ZnO é encontrado mais comumente na forma de estrutura cristalina wurtzita, a qual é a mais estável a temperatura ambiente.

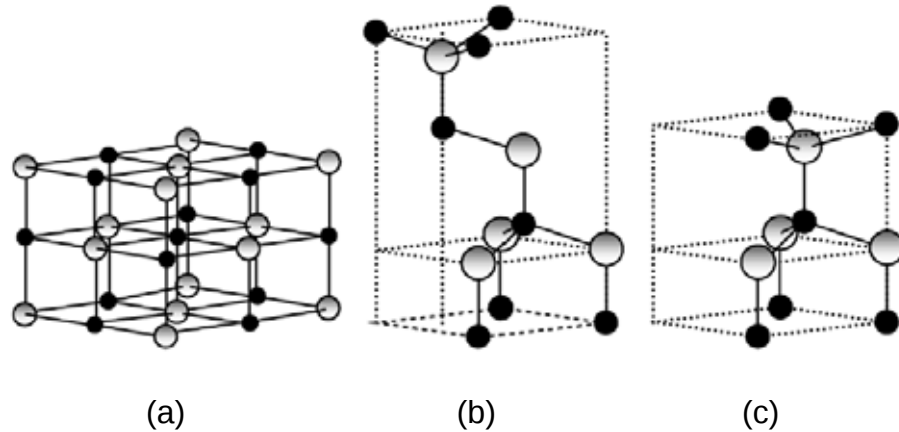


Figura 2: Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cristalina cúbica *rock salt*, (b) estrutura cúbica *zinc blende* e (c) estrutura wurtzita (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

A estrutura wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial $P6_3mc$, a qual é formada por duas subredes hexagonais compactas de Zn e O, que estão ligadas de maneira mútua, conforme apresentada em mais detalhes na Figura 3. Esta estrutura é composta por íons de O^{2-} e Zn^{2+} e forma um grande número de planos coordenados de maneira tetraédrica e orientado em apenas uma direção de modo alternado (WANG, 2004). A coordenação tetraédrica faz com que o ZnO apresente uma configuração assimétrica e central, resultando em um único óxido dentre todos a obter propriedades duais de piezoeletricidade e piroeletricidade (FERREIRA, 2008; VANDEPOL, 1990).

Na Figura 3 os parâmetros de rede da estrutura cristalina wurtzita são $a = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm, a qual a razão $c/a = 1,633$, o que é um valor próximo de uma célula hexagonal, que apresenta valor teórico de 1,60.

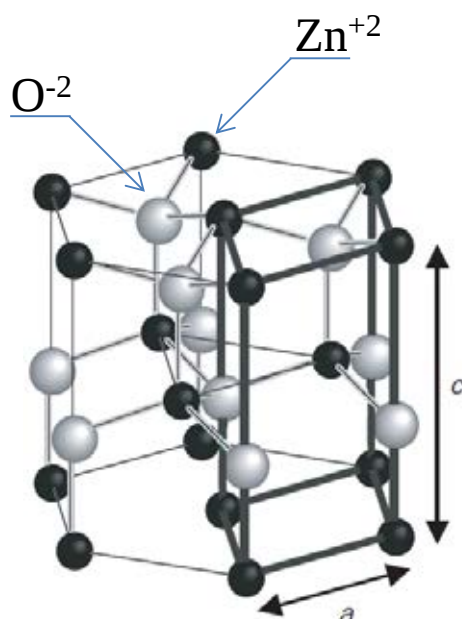


Figura 3: Representação esquemática de estrutura wurtzita do ZnO (BUNDESMANN *et al.*, 2008).

Devido o ZnO ter uma estrutura aberta, ele apresenta facilidade em incorporar impurezas, contaminantes e elementos dopantes, ocasionando defeitos em seu reticulado cristalino. Estes defeitos podem ser formados através do deslocamento de átomos do próprio composto para os interstícios da estrutura cristalina. Este processo é chamado de defeitos intrínsecos. Este tipo de defeito em sua estrutura cristalina, faz com que o ZnO seja um semicondutor do tipo-n com um *band gap* na faixa de 3,1 a 3,5 eV (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

A presença de defeitos intrínsecos na rede cristalina pode ocasionar uma relação não estequiométrica do ZnO, uma vez que são causados pela perda de oxigênio originando vacância de oxigênio (V_o) ou através da migração de átomos de zinco (Zn_i) para o interstício do retículo cristalino. A Figura 4 ilustra os defeitos intersticiais e vacância que ocorrem na estrutura cristalina do ZnO. Contudo, há uma discussão na literatura sobre qual defeito é mais predominante (LOOK, 2001).

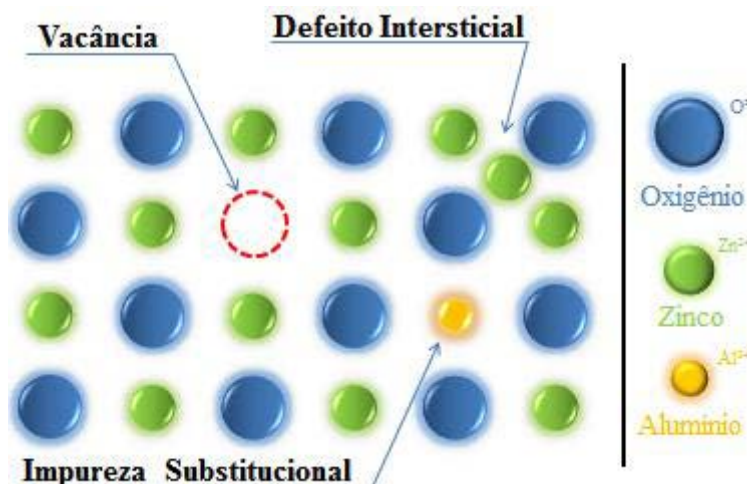


Figura 4: Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do AZO. Os raios iônicos de cada elemento são: oxigênio 1,40 Å, zinco 0,74 Å e alumínio 0,54 Å.

O ZnO pertence a família II-VI, e possui uma energia de ligação de éxciton de 60 meV. Além dessas características, por ser um semiconductor do tipo-n, permite a dopagem com os elementos do grupo IIIA como B, Ga, In e também do grupo VA tais como, Sb e Bi. Porém, os melhores dopantes são os que possuem raio iônico próximo ao do Zn^{2+} (0,74 Å). Podem ser citados os íons de Al^{3+} (0,54 Å) e Ga^{3+} (0,62 Å) (FERREIRA, 2008).

A dopagem do ZnO por átomos de Al se dá pela substituição de um átomo de Zn por um átomo de Al em sua rede hexagonal ou pelo desmembramento para uma região não cristalina no contorno de grão formando ligações entre Al-O. Grande parte destes átomos é capaz de substituir o Zn^{2+} ao se ionizar em Al^{3+} . Desta maneira, os átomos de alumínio tem uma grande participação na rede cristalina atuando como íons substitucionais. Em consequência, origina-se um elétron livre na banda de condução por cada átomo de Al (YU *et al.*, 2005).

2.2 Pulverização Catódica

A técnica de pulverização catódica (do inglês *sputtering*) foi descoberta no século passado, tendo sua primeira aplicação em 1877 como processo de deposição de filmes finos. Esta técnica consistia de dois eletrodos paralelos entre si, iguais a um capacitor no interior de uma câmara de vácuo contendo um gás nobre. Ao longo do tempo, a técnica de *sputtering* recebeu várias modificações em sua estrutura para aumentar sua eficiência, se tornando uma das técnicas mais utilizadas na deposição de filmes finos. Duas modificações significativas que merecem ser citadas são a utilização de campos magnéticos buscando o aumento da eficiência de ionização e o emprego de fontes de rádio frequência (FERREIRA, 2008).

Para que haja o fenômeno físico *sputtering*, uma descarga elétrica ou uma ddp (diferença de potencial) deve ser aplicada entre os dois eletrodos paralelos em ambiente com gás inerte a baixa pressão. Geralmente é utilizado gás argônio devido ao seu peso atômico, que torna o processo de *sputtering* mais eficiente. Ao ser aplicada uma tensão elétrica, os elétrons livres do argônio são acelerados através do campo elétrico, colidindo com os átomos do próprio gás, provocando sua ionização e gerando assim, uma descarga gasosa luminescente dentro da câmara (FILHO, 1991).

No sistema de *sputtering* convencional, também conhecido como diodo de corrente contínua, o material ou o alvo que se deseja fazer o *sputtering* é conectado ao polo negativo (cátodo) de uma fonte de corrente contínua de alta tensão. Durante a descarga luminescente, os íons gerados são acelerados pelo campo elétrico em direção ao eletrodo que possui polaridade oposta em relação à carga do íon, produzindo assim, uma corrente elétrica no sistema. Estes íons são acelerados em direção ao cátodo onde se encontra o alvo sólido, arrancando fisicamente átomos da superfície. Os átomos ejetados da superfície são arrancados através da transferência de momento linear na colisão do íon positivo com os átomos da

superfície do alvo, que ao ganharem energia conseguem se desprender da superfície. Os átomos ejetados vão para todas as direções, inclusive sobre o substrato, formando um filme fino do mesmo material do alvo (FILHO, 1991; OHRING, 1991). O porta-amostra permanece geralmente aterrado ou em potencial flutuante durante a deposição (FILHO, 1991).

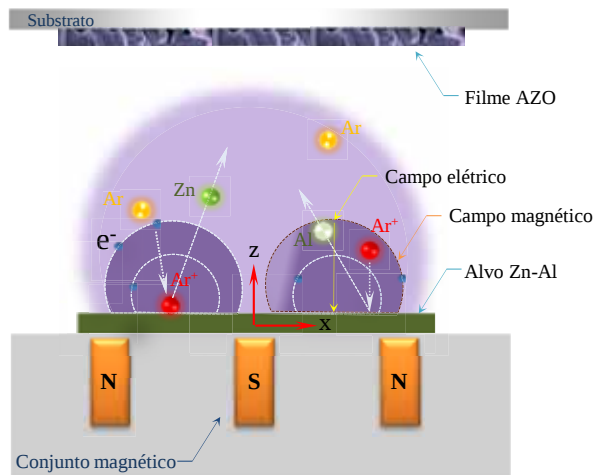
O processo de *sputtering* utilizando uma fonte de radio frequência é parecido com o sistema convencional. Nesse caso, o cátodo é conectado a uma fonte de corrente alternada em alta frequência, normalmente 13,56 MHz, fazendo com que a polarização do alvo seja alternada. Uma das vantagens de se utilizar sistema de *sputtering* com fonte de RF é a possibilidade de trabalhar com alvos cerâmicos (eletricamente isolantes) (FILHO, 1991). Quando o alvo está polarizado negativamente, íons positivos são atraídos em sua direção carregando positivamente. No meio ciclo seguinte o alvo é polarizado positivamente atraindo os elétrons e neutralizando o alvo (FERREIRA, 2008; FILHO, 1991).

2.2.1 Magnetron Sputtering

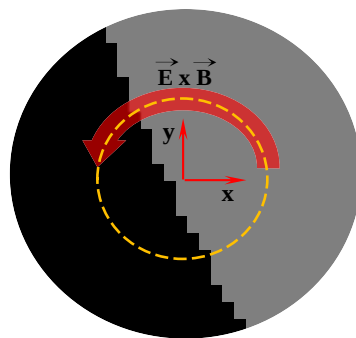
No início dos anos 70, a técnica *sputtering* passou por um desenvolvimento em seu sistema, quando foi adaptado um *magnetron* próximo ao alvo, onde se faz uso de ímãs para a geração de campos magnéticos, proporcionando vantagens sobre outras técnicas de deposição e consequentemente um aumento em sua utilização (FILHO, 1991).

A técnica de *magnetron sputtering* consiste basicamente do uso de ímãs colocados estrategicamente em relação ao cátodo gerando um campo magnético que confina o plasma próximo à superfície do alvo, conforme esquematizado na Figura 5(a). As linhas formadas pelo campo magnético fazem os elétrons descreverem orbitais helicoidais como ilustrado na Figura 5(b). O percurso realizado pelo elétron de forma espiralada aumenta seu livre caminho médio. Dessa maneira, a probabilidade de colisões entre os elétrons e os átomos do gás

aumenta significativamente, ocorrendo assim, um aumento na eficiência de ionização. Durante estas colisões, os elétrons perdem velocidade, porém, a ação de um campo elétrico acelera-os novamente antes de atingir a superfície do alvo, fazendo com que os elétrons voltem a descrever novamente o percurso helicoidal (OHRING, 1991).



(a) Vista Lateral



(b) Vista Superior

Figura 5: Ilustração do método de *magnetron sputtering*. (a) esquema do alvo de Zn-Al sendo bombardeado por átomos de Ar^+ para a formação do filme AZO. (b) ilustração da trajetória dos elétrons sobre o alvo provocada pelo campo magnético.

O método *magnetron sputtering* proporciona diversas vantagens: boa aderência dos filmes depositados sobre os substratos; filmes com densidade igual ao do alvo; deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes ou refratários; e também é uma técnica em que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos). Além disso, destaca-se pela melhora no processo de ionização e

consequentemente aumento da taxa de deposição. No processo convencional a ionização dos átomos do gás é prejudicada pela perda de elétrons energéticos durante o processo. Isso ocorre através de vários eventos como, choques com o substrato, choques com a câmara e recombinações químicas, entre outros (FILHO, 1991). Especificamente, as taxas de deposição dos filmes atingem valores em torno de 1000 a 10000 vezes maior se comparado ao *sputtering* convencional (FILHO, 1991).

2.2.2 *Sputtering* Reativo

O *sputtering* reativo é um processo no qual, além de utilizar um gás inerte (geralmente argônio) para retirar átomos da superfície de um alvo metálico, utiliza-se também um gás reativo, como precursor para a formação do filme fino. Nesse caso pode ser utilizado um alvo de metal puro, liga ou composto da mistura de espécie que deseja depositar, numa atmosfera de gás reativo combinado com gás inerte (FILHO, 1991).

O *sputtering* reativo normalmente é empregado em alvos metálicos para a formação de óxidos/nitretos, mas também pode ser utilizado em alvos cerâmicos para compensar ou variar limitadamente a estequiometria do filme. A vantagem de utilizar um alvo metálico é a obtenção de alta taxa de deposição, redução de custo e a possibilidade da variação da estequiometria do filme fino. Em contra-partida, uma das desvantagens é o controle do processo, que neste caso exige o monitoramento do plasma para a obtenção de filmes estequiométricos e estabilidade da descarga elétrica (SAFI, 2000).

No caso do bombardeamento iônico de alvos cerâmicos, estes podem apresentar decomposição química afetando na formação do filme com deficiência de um ou mais constituintes do alvo. Assim, a função do gás reativo é compensar o constituinte perdido (FILHO, 1991).

Existe um grande número de gases reativos que podem ser utilizados no processo de *sputtering* de alvos metálicos. Estes gases podem ser O_2 ou H_2O para a formação de filmes óxidos, N_2 ou NH_3 utilizados para filmes de nitretos e mistura de O_2 e N_2 para a formação de filmes oxi-nitretos. Também são empregados outros gases reativos tais como, SiH_4 (silicetos), HF ou CF_4 (fluoretos), H_2S (sulfetos) e C_2H_2 ou CH_4 (carbetos) (FILHO, 1991).

2.3 Propriedades Estruturais de Filmes Finos por *Sputtering*

A evolução do crescimento de filmes finos pode ser dividida em dois estágios, sendo eles o estágio inicial responsável pela nucleação e coalescência e o estágio intermediário responsável pelo crescimento. O estágio inicial tem um papel muito importante, pois ele é responsável pela primeira formação do filme com a superfície do substrato. Quando as primeiras camadas formadas no estágio inicial recobrem toda a superfície do substrato, o crescimento intermediário é iniciado, ocorrendo a interação entre as partículas que irão ser depositadas com o filme já formado (FERREIRA, 2008).

A formação da estrutura de grãos, assim como, a morfologia durante o crescimento do filme são determinadas por processos físicos de superfície, tais como, bombardeamento na superfície substrato/filme, adsorção dos átomos na colisão e difusão dos átomos na superfície dos filmes.

Os processos físicos estão relacionados com a interação física e química existentes entre os átomos e a superfície substrato/filme, assim como, com a absorção da energia no momento da colisão, com o ângulo de incidência, e com a temperatura do substrato, que influencia na difusão dos átomos (FERREIRA, 2008; VANDEPOL, 1990).

Uma maneira de correlacionar a estrutura de grãos e a morfologia dos filmes crescidos é através do modelo de estruturas por zona. Este modelo foi proposto por Thornton

em 1974, e explica o crescimento da estrutura de grãos em função da pressão de argônio e da razão entre a temperatura do substrato pela temperatura de fusão do material a ser depositado. O modelo é dividido em quatro zonas diferentes, denominadas de zona I, zona T, zona II e zona III (THORNTON, 1974).

Embora, o modelo proposto por Thornton tenha sido desenvolvido para crescimento de metais através da técnica *sputtering*, ele é muito utilizado na literatura para explicar o crescimento de filmes com a utilização de outros materiais realizados pela mesma técnica. No entanto, as características apresentadas pelos materiais TCOs são diferentes dos materiais metálicos. Estas diferenças podem ser citadas, como exemplo, para o material ZnO, cujo ponto de fusão fica em torno de 1975 °C (ELLMER, 2010), valor bem mais alto comparado aos dos metais. Logo, a razão entre a temperatura do substrato T_s e a temperatura de fusão T_m do material a ser depositado, apresenta um valor muito pequeno em comparação aos valores propostos de T_s entre 80 – 400 °C (ELLMER, 2010) pelo modelo de Thornton durante a deposição. Logo, Kluth *et al.* (2003) propôs um modelo modificado de Thornton para filmes TCOs. Devido ao fato do valor entre T_s/T_m ser baixo, o modelo modificado de Thornton é analisado somente pela temperatura do substrato.

Este modelo pode ser visto na Figura 6, o qual apresenta três zonas de crescimento em função da pressão de trabalho pela temperatura do substrato T_s . É observado que neste novo modelo a zona III, que corresponde ao processo de recristalização dos grãos, é suprimida, devido ao ZnO apresentar um elevado ponto de fusão (1975 °C), sabendo que este processo só é presente em elevadas temperaturas do substrato (KLUTH *et al.*, 2003; ELLMER, 2010). Porém, outros aspectos do modelo original são mantidos como a relação entre o aumento da temperatura do substrato com a diminuição da pressão de trabalho, resultando em um aumento da compactação e da densidade da estrutura dos filmes (KLUTH *et al.*, 2003).

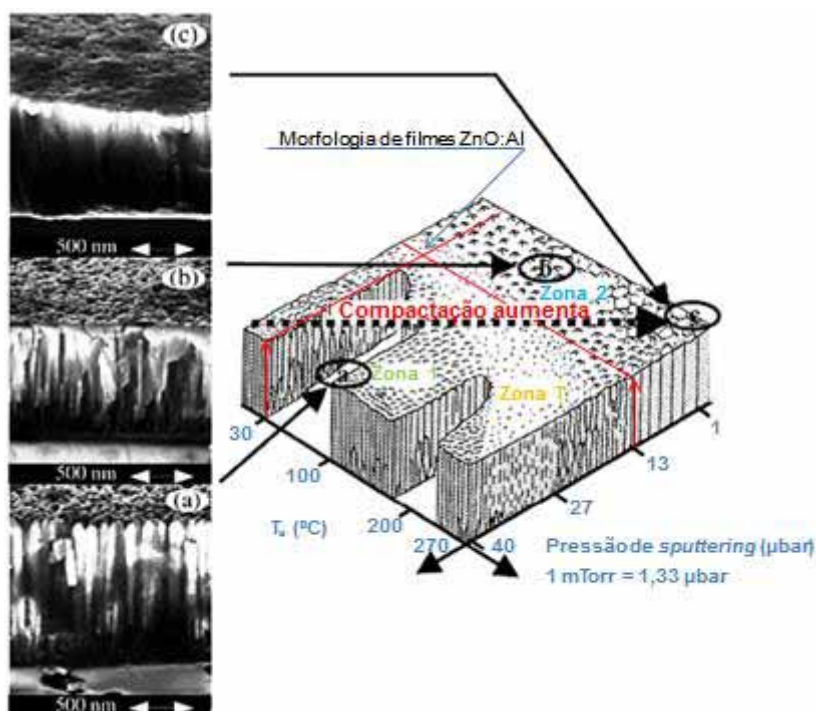


Figura 6: Modelo de estrutura por zona de Thornton modificado por Kluth *et al.* (2003) para filmes finos de AZO. As micrografias localizadas à esquerda indicam a zona de crescimento e sua morfologia (KLUTH *et al.*, 2003).

A seguir os três tipos de zona são descritos em maiores detalhes para uma melhor compreensão.

- A Zona I mostrado na Figura 6(a) corresponde ao desenvolvimento de estruturas com cristalitos cônicos estreitos separados por vazios. Este tipo de estrutura está relacionada à baixa difusão dos átomos.
- A Zona T é denominada região de transição. Nesta região os vazios deixados na Zona I são preenchidos através do aumento da difusão dos átomos. Dessa maneira, os contornos de grãos apresentam dificuldades para sua identificação. A superfície apresenta característica relativamente lisa com estruturas densas e formação de grãos em “V”.
- Já a Zona II, é caracterizada pela alta difusão dos átomos e também ao efeito de migração que ocorre nos contornos de grãos. Nesse caso, os grãos maiores seguem uma situação energética favorável, que é o seu crescimento a custa de grãos menores, seguindo uma orientação preferencial. Assim, o filme formado sobre a superfície do substrato apresenta

uma estrutura colunar de cristais de mesma orientação. Este comportamento é visto na Figura 6(b).

O aumento da pressão de argônio causa a diminuição da energia das partículas que chegam à superfície do substrato/filme. Isto ocorre devido ao maior número de colisões com os átomos de argônio, causando assim, a diminuição da energia para difusão superficial. Além disso, a mobilidade dos adátomos torna-se limitada por causa dos átomos de argônio adsorvidos. Portanto, o aumento da temperatura de transição que ocorre nas zonas I, T e II está diretamente relacionada com a pressão de argônio. Já a temperatura de transição que ocorre entre as zonas II e III não é influenciada pela pressão de argônio e sim pela difusão interna do material (THORNTON, 1974).

Desse modo, os filmes de AZO obtidos pela técnica de *sputtering* apresentam estruturas policristalinas e grãos com orientação preferencial ao longo do eixo-*c* na direção (002). Este tipo de orientação poder ser compreendido pelo modelo de “sobrevivência do mais rápido” relatado por Drift (YU *et al.*, 2005). Nesse modelo, os núcleos formados no primeiro estágio de deposição podem apresentar várias orientações. Então, núcleos passam a competir entre si para crescerem. Porém, somente os núcleos que tem uma taxa maior de crescimento sobrevivem, ou seja, somente os núcleos que tem o eixo-*c* paralelo à superfície do substrato crescerão.

As micrografias apresentadas na Figura 6 como (a), (b) e (c) são filmes de AZO sintetizados pela técnica RF *magnetron sputtering* (KLUTH *et al.*, 2003). Os filmes depositados sobre substrato de vidro foram sintetizados em diferentes valores de pressão e temperatura. Para a síntese do filme exibido na micrografia Figura 6(a), a pressão foi mantida em 30 mTorr e não houve aquecimento intencional do substrato. O filme da micrografia 6(b) foi sintetizado a pressão de 1,8 mTorr e temperatura de 150 °C e o último filme 6(c) foi sintetizado a pressão de 0,3 mTorr e temperatura de 270 °C.

2.4 Propriedades elétricas

De acordo com a teoria clássica da condução de elétrons livres em metais, desenvolvida por Drude (1900), a condutividade elétrica de um semicondutor pode ser expressa pela Equação (1):

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

onde N representa a densidade de portadores livres na banda de condução, e a carga elementar do elétron, μ é a mobilidade elétrica e ρ a resistividade elétrica do material, que é o inverso da condutividade elétrica.

O número de partículas livres portadoras de carga elétrica por unidade de volume é determinada como densidade de portadores livres no filme (N). Os filmes finos de ZnO apresentam características de um semicondutor tipo-n. Então, os portadores de carga majoritários são os elétrons. Para os filmes de AZO a densidade de portadores livres reportados na literatura se encontra na ordem de 10^{20} - 10^{21} cm⁻³ (LU, 2007).

Já a mobilidade de portadores livres (μ) na Equação (1) é a razão da velocidade de arraste dos elétrons sobre a ação de um campo elétrico. Esta propriedade caracteriza a habilidade de um portador de carga se mover através de um meio, mediante a aplicação de um campo elétrico. O aumento da mobilidade resulta em uma melhor condutividade elétrica do material. Os valores de densidade de portadores reportados na literatura para os filmes de ZnO ficam entorno de 210 cm²/Vs (ELLMER & MIENTUS, 2008). Já os valores encontrados de mobilidade para os filmes de AZO são baixos em relação aos filmes de ZnO intrínseco. Para os filmes de AZO reportados na literatura tem-se encontrado valores de mobilidade elétrica na

ordem de 1,5 a 50 cm²/Vs (WANG *et al.*, 2011; HONG *et al.*, 2003; TANAKA *et al.*, 2004; OKUHARA *et al.*, 2011).

A baixa mobilidade apresentada nos filmes de AZO está relacionada com o número de defeitos contidos na rede cristalina, tais como contorno de grãos, vacâncias e inclusive os átomos de alumínio. Estes defeitos estruturais causam o aprisionamento de elétrons e/ou agem como centros espalhadores (KESHMIRI *et al.*, 2002).

Os mecanismo de espalhamento dos elétrons ocorrem em sítios como (i) impurezas ionizadas, (ii) contornos de grão e (iii) impurezas neutras. Dessa maneira, o valor da mobilidade total nos filmes pode ser calculado, a partir da Equação (2).

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2)$$

onde μ é a mobilidade total no filme e μ_i é a mobilidade devido às impurezas ionizadas, neutras e contornos de grão, individualmente. A seguir será descrito em mais detalhes os três tipos de espalhamento citados acima.

(i) Espalhamento por impurezas ionizadas

O espalhamento por impurezas ionizadas é causado pela interação elétrica entre os elétrons livres e os átomos ionizados: (átomos substitucionais de Al que cederam um elétron para a banda de condução) presentes na rede cristalina.

A Figura 7 apresenta um gráfico da mobilidade elétrica em função da densidade de portadores para diferentes tipos de alvos e técnicas de deposição de filmes finos de AZO policristalinos encontrados na literatura (CORNELIUS *et al.*, 2009). Neste gráfico também são apresentados dois tipos de curvas teóricas. A primeira curva (linha contínua) descreve o

comportamento da mobilidade em função do aumento da densidade de portadores levando em conta apenas os defeitos ocasionados por impurezas ionizadas. Esta curva foi obtida a partir do modelo teórico desenvolvido por Masetti *et al.* (1983). A segunda curva (linha tracejada) aborda o valor da mobilidade elétrica em função da densidade de portadores considerando apenas os defeitos por espalhamento em contornos de grão. Esta última foi proposta por Seto (1975).

Através do gráfico da Figura 7 é possível determinar os valores de mobilidade elétrica para filmes policristalino de AZO. Para densidade de portadores entre 1×10^{19} a $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ os valores de mobilidade obtidos é $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Este baixo valor apresentado pelos filmes de AZO é devido principalmente ao espalhamento causado pelas impurezas ionizadas (ELLMER *et al.*, 2008). De acordo com a curva teórica de Masetti *et al.* (1983) para densidade de portadores de até $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a mobilidade elétrica máxima é limitada a $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

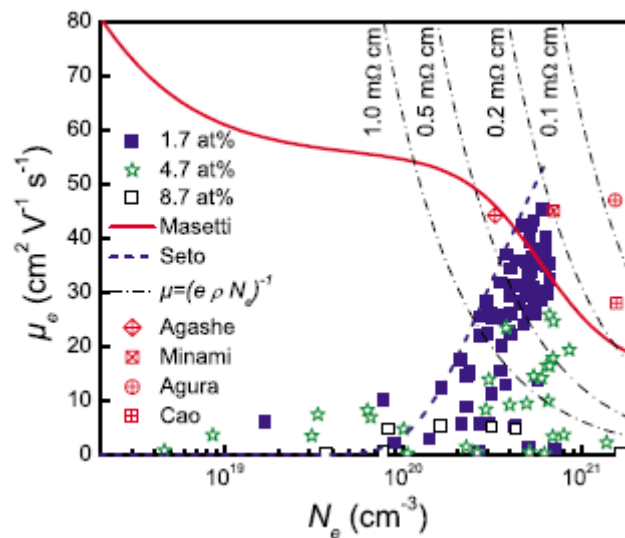


Figura 7: Gráfico de mobilidade de elétrons livres em função da densidade de portadores. Neste gráfico comparam-se as diferentes composições dos alvos e técnicas para sintetização de filmes finos de AZO (CORNELIUS *et al.*, 2009).

Para filmes TCOs policristalinos, o mecanismo dominante reportado pela literatura é o espalhamento por impurezas ionizadas. Porém os mecanismos de espalhamento por contornos de grão e impurezas neutras também podem contribuir para a redução da mobilidade elétrica.

(ii) Espalhamento por contorno de grão

Os contornos de grão são formados pela separação originada entre os cristais ou grãos que possuem diferentes direções cristalográficas. Normalmente, a distância entre grãos adjacentes é de alguns átomos. Nesta região a energia presente é alta devido ao número de ligações incompletas formadas através do desalinhamento dos átomos pela alteração de orientação cristalina de um grão para outra orientação do grão adjacente.

O alto grau de desordem e ligações incompletas criadas pelos contornos de grão influencia nas propriedades elétricas dos filmes policristalinos, atuando como barreira de potencial ao movimento dos elétrons e reduzindo a mobilidade elétrica dos portadores livres.

Através da Equação (3) é possível determinar os valores de mobilidade elétrica causado pelo espalhamento de contorno de grão (ELLMER & MIENTUS, 2008).

$$\mu_G = \left(\frac{eL}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \right) \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT} \right) \quad (3)$$

onde L é o tamanho de grão, m^* é a massa efetiva do elétron, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura da amostra e Φ_B é a altura da barreira energética nos contornos de grãos. Para filmes de ZnO, m^* pode ser assumido igual a $0,38m_o$ (ROTH *et al.*, 1981).

Na Equação (3) dois parâmetros podem influenciar a redução da mobilidade elétrica; o tamanho de grão e a altura da barreira energética nos contornos de grãos. A barreira energética nos filmes policristalinos pode ser determinada através da Equação (4) (ELLMER & MIENTUS, 2008):

$$\Phi_B = \begin{cases} \frac{e^2 L^2 N}{8\epsilon_r \epsilon_0} & \text{para } LN < Q_t \\ \frac{e^2 Q_t^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 N} & \text{para } LN > Q_t \end{cases} \quad (4)$$

onde Q_t é a densidade de armadilhas no filme, ϵ_0 é a permissividade no espaço, ϵ_r é a permissividade relativa em baixas frequências. Para os filmes AZO ϵ_r é igual a 8 (HONG *et al.*, 2003).

No gráfico da Figura 7 a curva teórica proposta por Seto (1975) mostra os valores de mobilidade elétrica em função da densidade de portadores considerando apenas o espalhamento por contornos de grãos. É possível observar que para valores de densidade de portadores acima de 10^{20} cm^{-3} a mobilidade elétrica tende a aumentar continuamente até o valor máximo de $55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

(iii) Espalhamento por impurezas neutras

Para síntese de filmes TCOs com baixa resistividade, alta mobilidade elétrica e estabilidade, é necessário introduzir certa quantidade de átomos na rede hospedeira do óxido para dopá-los. No entanto, para diferentes materiais existem um quantidade de solubilidade diferente. Para um determinado material ao introduzir uma concentração acima do limite de solubilidade que este material pode dissolver, há a formação de outra solução sólida ou de um

novo composto. Nesse caso, parte do dopante permanece inativo e pode levar a formação de complexos neutros.

O espalhamento causado por impurezas neutras se dá através de pontos defeituosos não ionizados. Nesse caso, a Equação (5) é utilizada para calcular o valor da mobilidade causada pelas impurezas neutras (HONG *et al.*, 2003).

$$\mu_N = \frac{m^* e^3}{20 \epsilon_0 \epsilon_r \hbar^3 N_N} \quad (5)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ e h é a constante de Planck e N_N é a densidade de impurezas neutras, que pode ser obtida pela diferença entre a concentração de impurezas e a concentração de portadores livres no filme.

2.5 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes finos de AZO podem ser caracterizadas através da exposição à radiação eletromagnética. Esta característica está relacionada à interação da luz com os elétrons e também com a estrutura cristalina do filme. Dessa maneira, para que um TCO apresente boas propriedades ópticas é preciso reduzir essas interações a fim de aumentar a transmitância da luz na região do visível. As interações causadas com os elétrons podem ser citadas como, a largura da banda de absorção e os efeitos causados pela ressonância do plasma (COUTTS *et al.*, 2000). Já a estrutura cristalina dos filmes influencia na interferência óptica e no espalhamento da luz (SATO *et al.*, 1994). A Figura 8 mostra um gráfico de transmitância óptica típico de filme de ZnO. Nota-se três regiões distintas: (I) região alta absorção devido às transições eletrônicas da banda de valência para banda de condução; (II) região de alta transmitância, com a presença de franjas de interferência. Nas

regiões (I) e (II) os filmes TCOs se comportam como materiais dielétricos; (III) região de média transmitância/absorção e alta refletância para comprimentos de onda mais longos, devido à presença de elétrons livres na banda de condução. Nessa região os filmes TCOs exibem comportamento típico dos materiais metálicos.

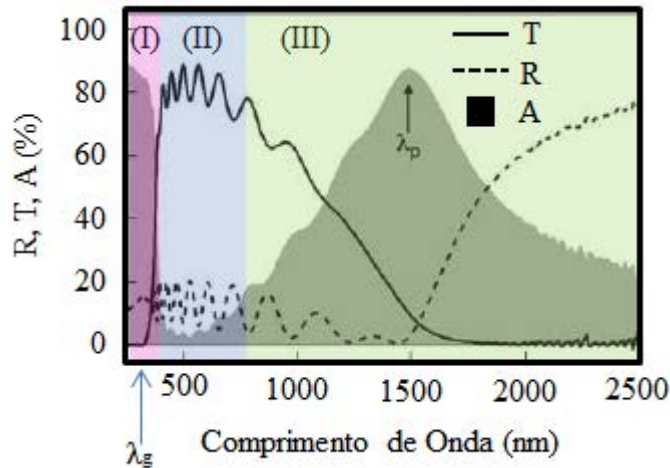


Figura 8: Gráfico de transmitância, refletância e absorbância óptica típico de filmes finos de ZnO. A borda de absorção está indicada por λ_g e a região de refletância é representada por λ_p . Onde λ_g é o comprimento de onda do *gap* e λ_p é o comprimento de onda do plasma. Gráfico modificado (GINLEY *et al.*, 2010).

As propriedades ópticas de um material dielétrico são descritas pelo índice de refração complexo, conforme a Equação (6):

$$\tilde{n} = n - ik \quad (6)$$

onde n é o índice de refração (parte real) e k é o coeficiente de extinção (parte imaginária que descreve a absorção da luz num meio dielétrico). A parte real n é o termo que descreve a relação refletância/transmitância nas interfaces entre um meio material e outro. Em geral, o seu valor varia com o comprimento de onda da luz incidente. Em 1836 o matemático Augustin Louis Cauchy definiu, para a região transparente dos materiais ópticos, ou seja, onde $k \approx 0$, uma relação matemática de n em função de λ dada pela Equação (7) (VOLINTIRU *et al.*, 2006):

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda e A , B , $C \dots$, correspondem a coeficientes constantes. Frequentemente é utilizada uma equação simplificada de Cauchy, considerando apenas dois coeficientes A e B , conforme a expressão (8):

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

Ao expor os filmes de AZO a uma radiação eletromagnética os fenômenos de reflexão, absorção e transmissão ocorrem simultaneamente. Para que a luz incidente sobre os filmes de AZO possa ser transmitida, os fótons devem possuir um comprimento de onda maior que o comprimento de onda do *gap*. Assim, a luz incidente não é absorvida pelo filme. A luz transmitida de um meio para o outro pode ser expressa através da Equação (9) (CALLISTER, 2008):

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha l} \quad (9)$$

onde I_0 é o feixe incidente, R é a refletância, l é a espessura e α é o coeficiente de absorção.

Para um filme fino ser classificado como um TCO ele deve exibir transmitância óptica acima de 80% na região visível do espectro, ou seja, no intervalo de 380 a 750 nm. Então, a espessura l obtida nos filmes pode comprometer a transmitância óptica, pois a absorbância é proporcional à espessura. Os filmes mais espessos apresentam maior absorbância e, por consequência, redução na transmitância da luz (GUILLÉN *et al.*, 2006).

O coeficiente de absorção α está relacionado com o coeficiente de extinção conforme a Equação (10).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (10)$$

Para filmes transparentes, a faixa do espectro visível deve apresentar um valor baixo de absorção para $\lambda > \lambda_g$. Para que a luz incidente sobre um material possa ser absorvida, como mostra na Figura 8 na região de absorção o comprimento de onda do fóton tem que ser menor ou igual que o comprimento de onda do *gap*, isto é, $\lambda \leq \lambda_g$.

Para o comprimento de onda limite λ_g referente à região de alta absorbância na Figura 8, o valor de transmitância é ainda nulo. Na borda de absorção o coeficiente de absorção α pode ser calculado pela Equação (11) (VINODKUMAR *et al.*, 2010)

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

onde B representa a constante que depende do índice de refração do material, da velocidade da luz no vácuo e da massa efetiva do elétron. Já $h\nu$ é a energia que o fóton possui e

$E_g = \frac{hc}{\lambda_g}$ representa a energia da banda proibida para transições diretas.

Através de dados obtidos por espectroscopia óptica é possível extrair os valores de *gap* óptico de filmes finos de ZnO utilizando a Equação (11). Construindo um gráfico de $[\alpha(h\nu)]^2$ em função da energia incidente $h\nu$, pode-se extrapolar a região linear da curva até cortar o eixo x, no qual o valor do α é igual a zero, obtendo o valor de *gap* óptico.

Para os óxidos semicondutores que apresentam alta dopagem em sua estrutura cristalina é observado um alargamento da banda óptica proibida para valores de maior energia, devido ao aumento do número de portadores de carga maior que a densidade crítica que tem um valor na ordem de 10^{19} cm^{-3} (SINGH *et al.*, 2004). Este fenômeno é reportado na literatura como efeito de Burstein-Moss (BURSTEIN, 1954). Este efeito descreve que a energia de Fermi apresenta um deslocamento para dentro da banda de condução quando há um aumento da concentração de portadores. Os níveis mais baixos da banda de condução tornam-se ocupados. Portanto, para que ocorra a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um estado desocupado, este elétron deve ter uma energia maior (FERREIRA, 2008). A Figura 9 ilustra um modelo de banda para o ZnO, o qual mostra a comparação entre filme intrínseco (a) e dopado com alumínio (b). Fica visível que a energia necessária para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução é menor para o material intrínseco em relação ao material dopado.

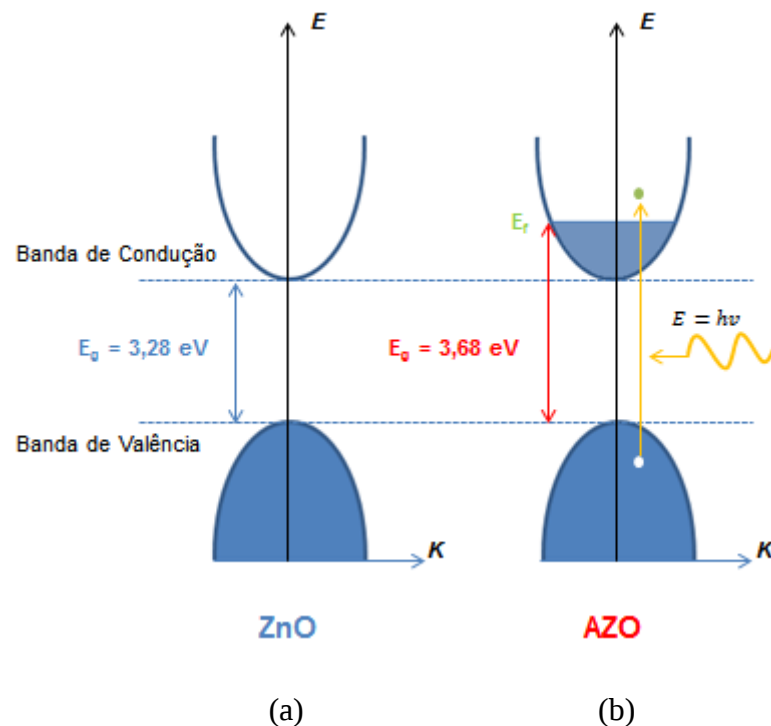


Figura 9: Modelo de estrutura de banda para semicondutores, comparando o material não dopado (a) com o (b) dopado. A região em azul no modelo indica os estados ocupados.

O deslocamento da energia de Fermi para a banda de condução pode ser expressa pela Equação (12) (ROTH *et al.*, 1981).

$$\Delta E_n = \left(\frac{h^2}{8m^*} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} N^{2/3} \quad (12)$$

onde h é a constante de Planck.

Os filmes finos de AZO podem ter sua transmitância óptica na região do infravermelho limitada pela densidade de portadores de carga. No espectro eletromagnético da Figura 8, a região (III) do filme de ZnO apresenta comportamento metálico e, conseqüentemente, são altamente refletivos para $\lambda > \lambda_p$. Porém, na região da faixa do visível os TCOs apresentam alta transmitância, ou seja, são altamente transparentes e seu comportamento é comparado aos dielétricos. A frequência onde ocorre a máxima absorção é chamada de frequência de plasma, a qual é dada pela Equação (13) (FERREIRA, 2008).

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m^*} - \gamma^2 \quad (13)$$

onde ε_∞ é a constante dielétrica de alta-frequência e γ é o amortecimento. Este termo é calculado como sendo $\gamma = e/m^* \mu$. Para os filmes de ZnO o valor de ε_∞ é 3,73 (BRETT, 1985). Se considerar um filme de AZO com uma densidade de portadores igual $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a qual corresponde a uma mobilidade máxima de $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o valor da frequência de plasma seria de:

$$\omega_p^2 = \frac{6 \times 10^{26} (1,6 \times 10^{-19})^2}{3,73 \times 8,85^{-12} \times 0,38 \times 9,11 \times 10^{-31}} - \left(\frac{1,6 \times 10^{-19}}{0,38 \times 9,11 \times 10^{-31} \times 5 \times 10^{-3}} \right)^2$$

$$\omega_p^2 = 1,3245 \times 10^{30} - 8,5446 \times 10^{27}$$

Então:

$$\omega_p = 1,147 \times 10^{15} \text{ rad/s}$$

Uma vez que $\omega_p = 2\pi c / \lambda_p$, o valor do comprimento de onda do plasma (λ_p), para uma densidade igual $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, é igual a $1,6 \text{ }\mu\text{m}$.

3

EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os métodos e os equipamentos utilizados para a síntese dos filmes finos, assim como, as técnicas empregadas para a caracterização dos filmes obtidos. No decorrer do capítulo são descritos os procedimentos experimentais e também os materiais utilizados para a deposição dos filmes de AZO.

3.1 Síntese dos Filmes Finos de AZO

Nesta seção é discutido detalhadamente o procedimento realizado para a limpeza dos substratos e do alvo, assim como, os procedimentos experimentais para a produção de filmes finos utilizando a técnica RF *magnetron sputtering*. Os filmes foram sintetizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), do Campus Experimental de Sorocaba/UNESP.

3.1.1 Limpeza dos Substratos e do Alvo

Os filmes de AZO foram crescidos sobre lâminas de vidro de microscopia da marca *Precision* com dimensões de 26 x 76 mm² e 1 mm de espessura. Para melhor fixação dos substratos sobre o porta amostra as lâminas foram recortadas em dimensões de 25 x 40 mm².

Inicialmente as lâminas de vidro passaram por um processo de limpeza para a remoção de impurezas, antes de serem inseridas dentro da câmara de *sputtering* para o crescimento dos filmes finos. O procedimento utilizado para lavagem das lâminas é composto por três etapas de banhos ultrassônicos, sendo que cada etapa tem duração máxima de 480 s. Para tal procedimento foi utilizado uma cuba ultrassônica (*Ultrasonic clear* CBU-100). Abaixo se encontram as etapas em maiores detalhes:

1. Primeiramente, os substratos foram lavados com uma solução aquosa composta de água deionizada (DI) e detergente em pó (*Det limp S32*);
2. Em seguida, eles foram lavados novamente apenas com água deionizada (DI) para retirar o excesso deixado pela solução aquosa;
3. Para finalizar, o processo de limpeza os substratos foram imersos em álcool isopropílico (*Ecibra*).

Por fim, os substratos foram secos individualmente através de um soprador térmico (HL 1500 *Steinel*) e acondicionados em placas de Petri.

Para a síntese dos filmes finos de AZO foi utilizado um alvo metálico em formato de disco, fornecido pela empresa Votorantim metais. Este também passou por um processo de limpeza, composto por uma lavagem em água corrente e detergente neutro líquido. É importante destacar que este procedimento foi realizado antes de cada deposição.

3.1.2 Sistema de Síntese

Para a síntese dos filmes finos de AZO foi utilizado um sistema de RF *magnetron sputtering* do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), da UNESP de Sorocaba. Este sistema é composto por uma câmara cilíndrica de aço inox 304, com dimensões de 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Este sistema pode ser visto na Figura 10(a). Internamente, o reator é constituído de dois eletrodos paralelos entre si, sendo o eletrodo superior o porta-alvo, com dimensões de 75 mm de diâmetro e o eletrodo inferior o porta amostra com dimensões de 100 mm de diâmetro, separados por uma distância de 20 mm. Para uma melhor compreensão e entendimento do sistema foi proposto um desenho para ilustrar a área interna do reator e seus componentes, o qual pode ser visto na Figura 10(b).

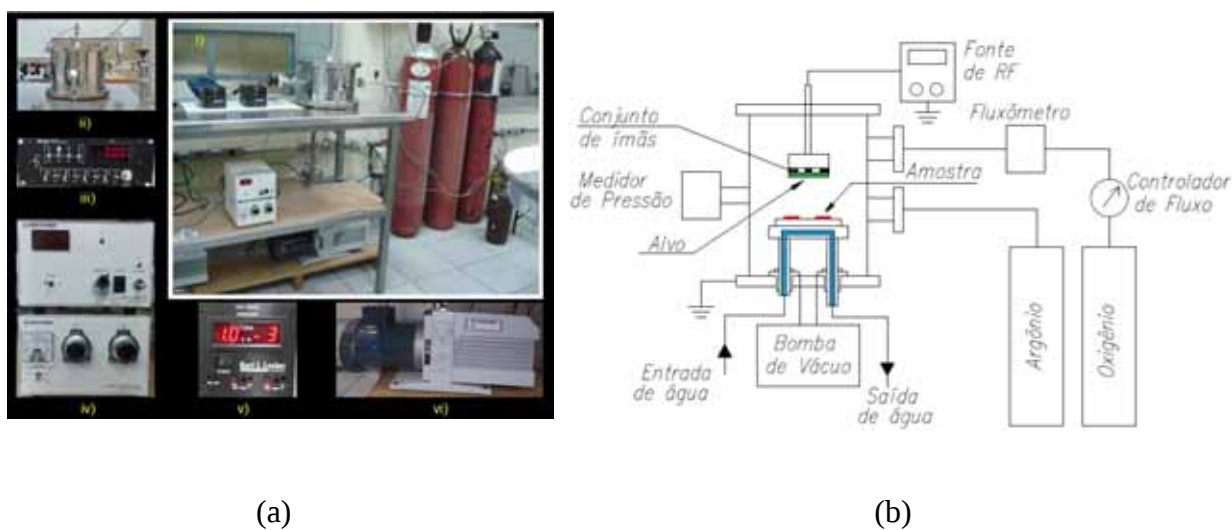


Figura 10: A fotografia (a) mostra o sistema de deposição utilizado para a obtenção dos filmes de AZO, a imagem i) mostra o sistema de *sputtering* completo, ii) câmara de deposição, iii) fluxômetro, iv) radio frequência, v) medidor de pressão e vi) bomba de vácuo. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.

Para aumentar a eficiência de bombardeamento e o confinamento do plasma foi utilizado um conjunto de ímãs de Samário-Cobalto (SmCo) com formato circular. Este foi

montado no eletrodo superior juntamente com o alvo de zinco alumínio, o qual foi conectado a fonte de RF como ilustrado na Figura 10(b).

Para evitar a desmagnetização do imã devido à temperatura ocasionada pelo intenso bombardeamento, foi utilizado um sistema de refrigeração de água corrente, a fim de manter o campo magnético de mesma intensidade e eficiência durante o crescimento dos filmes. Este sistema é ilustrado na Figura 10(b).

Para a deposição dos filmes finos, o sistema de síntese foi evacuado utilizando uma bomba mecânica de palhetas rotativas (Leybold D25B) e a pressão foi monitorada por um sensor tipo pirani (KJL 945). Para o controle dos gases argônio e oxigênio foram utilizadas válvulas agulhas (Edwards, modelo LV-10K) e um fluxômetro de massa (MKS 1179A) apenas para a medição de oxigênio injetado na câmara.

Como fonte de excitação do plasma foi utilizada uma fonte de potência RF, com frequência de 13,56 MHz e potência máxima de 300 W, acoplado a um casador de impedância (*Tokyo Hy-Power*, MB-300). Esta fonte de RF é conectada ao eletrodo superior da câmara e o eletrodo inferior em potencial flutuante, como pode ser visto na Figura 10(b).

3.1.3 Parâmetros de Deposição

Os filmes finos de AZO foram sintetizados através da técnica RF *magnetron sputtering* para estudar o efeito da pressão nos filmes finos. Para isso a câmara foi evacuada a uma pressão de $1,0 \times 10^{-3}$ Torr. Em todas as deposições realizadas, foi utilizado argônio como gás de processo e oxigênio para formação do óxido e como fonte de zinco foi utilizada um alvo Zn-Al (2% wt de Al). O alvo metálico de Zn-Al pode ser visto na Figura 11.

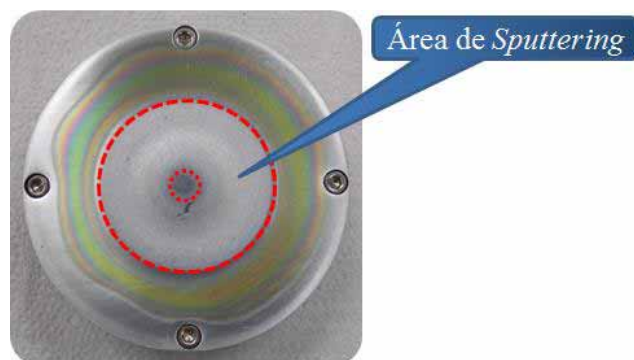


Figura 11: Fotografia do alvo utilizado para as deposições de filmes finos de AZO composto de 98% de Zn e 2% de Al. As linhas sobre o alvo indicam a área efetiva de *sputtering*.

Os parâmetros utilizados para a obtenção dos filmes de AZO, como potência, fluxo, tempo, taxa de *sputtering* e pressão são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes finos de AZO. Neste caso, o parâmetro variável é a pressão de argônio.

Potência de RF (W)	Fluxo de O ₂ (sccm)	Tempo de deposição (min)	Taxa de <i>sputtering</i> I_{Zn}/I_{Ar}	Pressão Ar (mTorr)
50 - 100	0,08 – 0,10	20	0,5	10
				20
				30
				40
				50

Para controlar a taxa de *sputtering* mostrada na Tabela 1 foi utilizada a técnica chamada espectroscopia óptica de emissão (OES). Esta técnica analisa a luz produzida pelo plasma. Esta técnica permite monitorar as intensidades das linhas espectrais de cada elemento contido no plasma. Esse monitoramento só é possível devido ao fóton liberado após o elétron voltar a seu nível de menor energia. Logo o fóton liberado na transição possui comprimento de onda específico para cada material.

O monitoramento do espectro óptico de cada elemento permite ter um controle na produção dos filmes finos de AZO. Neste trabalho foram monitoradas as intensidades das linhas espectrais com comprimento de onda de 307 nm e 420 nm, as quais correspondem ao

elemento Zn e Ar. Dessa forma, a concentração da espécie zinco pode ser mantida constante ao longo da deposição.

A partir deste monitoramento pode-se controlar a taxa de *sputtering* do alvo metálico, ou seja, controlar a quantidade de átomos ejetados do alvo a partir da variação da potência de rádio frequência acoplada ao plasma. Portanto, a estequiometria dos filmes pode ser controlada.

Para uma densidade específica de átomos de argônio no ambiente de plasma, a concentração relativa de uma espécie no estado fundamental pode ser encontrada através do monitoramento das intensidades espectrais da espécie desconhecida e de outra espécie com concentração já conhecida (SZYMANSKI *et al.*, 2007). Portanto, a concentração de átomos de zinco [Zn] no plasma pode ser estimada através da razão entre as intensidades de emissão da espécie de Zn e de Ar, conforme a Equação (14).

$$[Zn] = C \left[\frac{(I_{Zn}) - (I_{GND})}{(I_{Ar}) - (I_{GND})} \right] \quad (14)$$

onde C é a constante de proporcionalidade, I_{Zn} e I_{Ar} são as intensidades das linhas espectrais de zinco e de argônio e I_{GND} é a intensidade de *background*. O gráfico da Figura 12 ilustra um espectro de emissão óptica utilizado nesse trabalho, o qual foi monitorado as intensidades das linhas espectrais do zinco (307 nm) e do argônio (420 nm) para estimar a concentração de átomos de zinco.

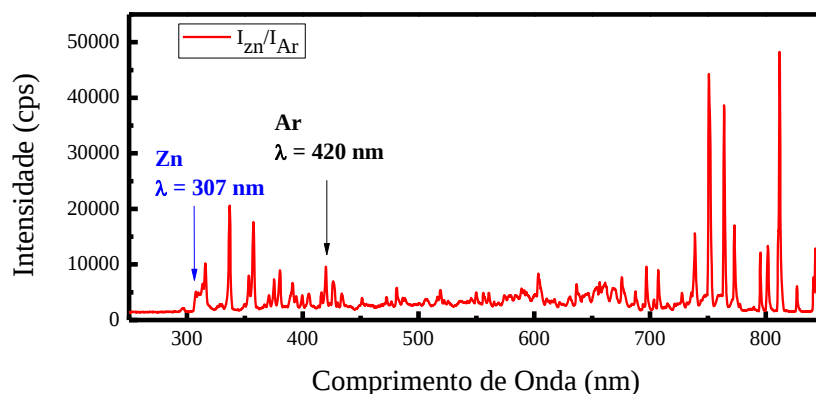


Figura 12: Espectro típico de emissão óptica do plasma utilizado nesse trabalho. As linhas espectrais de Zn e Ar utilizadas para estimar a concentração de átomos de zinco estão indicadas no espectro.

3.2 Técnicas de Caracterização

As análises de topografia dos filmes de AZO realizadas por microscópio de força atômica (AFM), as medidas elétricas e a espectroscopia de emissão óptica (OES) foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), do Campus Experimental de Sorocaba/UNESP. A caracterização por espectroscopia óptica (UV-Vís-NIR), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e perfilometria foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) do Campus Experimental de Sorocaba/UNESP.

3.2.1 Caracterização Morfológica e Estrutural

3.2.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Esta técnica permite avaliar a morfologia superficial e também nanoestruturas tridimensionais, assim como, investigar a rugosidade de superfícies condutoras, semi-

condutoras e isolantes. Através desta técnica é possível também obter informações a respeito do tamanho médio dos grãos (SILVA, 2010).

O AFM é composto por vários componentes: *scanner*, sonda (constituído de ponta e alavanca), sistema de detecção ponta-superfície, sistema de re-alimentação e eletrônica de controle.

Normalmente, as pontas de prova são feitas de silício ou de nitreto de silício, e estas podem ter formatos cônicos ou piramidais, apresentando um raio de curvatura do ápice na ordem de 5 a 40 nm e, permitindo, uma resolução lateral de 1 a 10 nm. A sonda faz a varredura de uma superfície em três dimensões (x, y, z) através de cerâmicas piezoelétricas controladas por um sistema eletrônico, com precisão na ordem de angstroms (Å). Ao realizar uma medida sobre a superfície de uma amostra, a alavanca sofre deflexões, cujo deslocamento vertical está relacionado com a interação dos átomos da ponta com os átomos da superfície do filme, o qual está sendo analisado. Para que estas deflexões sejam registradas e posteriormente convertidas em imagens bi ou tridimensionais da topografia, é utilizado um feixe de laser que incide sobre a superfície superior da alavanca, e é refletido para um sensor de quatro quadrantes. Logo, as informações que o sensor transmite para o computador são transformadas em imagem através de software (SILVA, 2010; CANEVAROLO, 2004).

Para a obtenção da rugosidade e topografia das superfícies dos filmes de AZO foram realizadas análises através do Microscópio de Força Atômica (AFM) da marca Park Systems modelo XE-100. A técnica AFM permite analisar a morfologia superficial de filmes finos de AZO com resolução nanométrica, proporcionando a correlação com os parâmetros de crescimento. O equipamento utilizado pode ser visto na Figura 13.

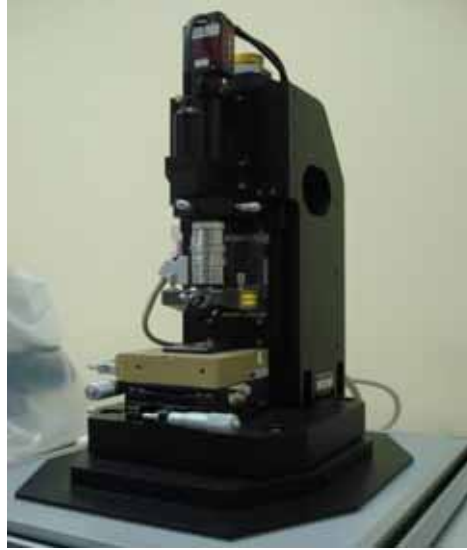


Figura 13: Microscópio de força atômica XE-100 (Park Systems), processo FAPESP 2008/53311-5.

A configuração empregada para a aquisição das imagens topográficas foi no modo não-contato, empregando-se ponta de silício com raio nominal de 5 nm. Para todas as amostras, foram realizadas varreduras laterais com tamanho de 2 μm x 2 μm com 512 pontos.

A rugosidade da superfície é o conjunto de irregularidades encontradas na superfície, tais como saliências (pico) e reentrância (vale), que descrevem a característica topográfica do filme. Para a realização das medidas de rugosidade, foi calculada a partir das imagens de AFM a rugosidade quadrática média (R_{rms}). O cálculo da R_{rms} é o desvio-padrão da distribuição das alturas encontradas na superfície do filme dado pela Equação (15).

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2} \quad (15)$$

onde h é a altura média na região calculada e N é o número total de pontos que formam a imagem de AFM.

3.2.1.2 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica muito empregada para caracterizar filmes finos. Ela é utilizada para analisar a espessura do material sintetizado sobre uma amostra ou medir a espessura de material retirado de uma amostra tratada.

Esta técnica consiste de uma alavanca onde se encontra uma ponta de diamante que faz a varredura da superfície desejada. Esta alavanca é acoplada a um transformador diferencial variável linear (LVDT), cuja função é monitorar os movimentos verticais produzidos pela ponta. Este deslocamento no eixo vertical produz um sinal elétrico que é digitalizado e processado. A Figura 14 mostra a fotografia do perfilômetro da marca *Veeco Instruments* modelo Dektak 150 utilizado para analisar os filmes de AZO.

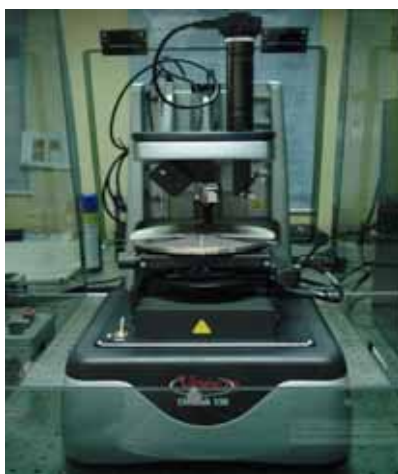


Figura 14: Fotografia frontal do perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150.

Antes das lâminas de vidro serem expostas ao plasma para deposição dos filmes, foi realizado um recobrimento parcial de cada lâmina através de uma fita de Kapton (5413, 3M). Após a deposição do filme, a fita foi retirada e o degrau formado entre o filme e a área protegida pela fita foi analisado por uma varredura de 500 μm por 12s em quatro regiões diferentes do substrato. Os dados de espessura obtidos é a média aritmética destes valores.

3.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Essa técnica consiste em incidir um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido sobre a amostra a ser analisada. O difratômetro possui um detector que varre os ângulos em torno da amostra, observando em quais ângulos ocorreu uma interferência construtiva e também se houve feixe difratado. Sabendo-se os valores dos ângulos de difração, é possível determinar a estrutura do material e a distância interplanar d_{hkl} (DELGADO, 2007).

Ao incidir um feixe de raios-X sobre um material, cada átomo atua como um centro espalhador, capaz de espalhar a radiação eletromagnética para todas as direções (DELGADO, 2007). O espalhamento desse feixe é devido aos elétrons e íons presentes na estrutura cristalina do material. No caso de uma estrutura cristalina, se as distâncias entre os átomos estiverem próximas ao comprimento de onda do feixe incidente, é possível observar a periodicidade das relações de fases entre os espalhamentos, permitindo que o resultado da difração de raios-X seja examinado de vários ângulos (CALLISTER, 2008). A Figura 15 ilustra a análise de dois planos com uma distância interplanar d_{hkl} paralelos entre si, apresentando uma interferência construtiva.

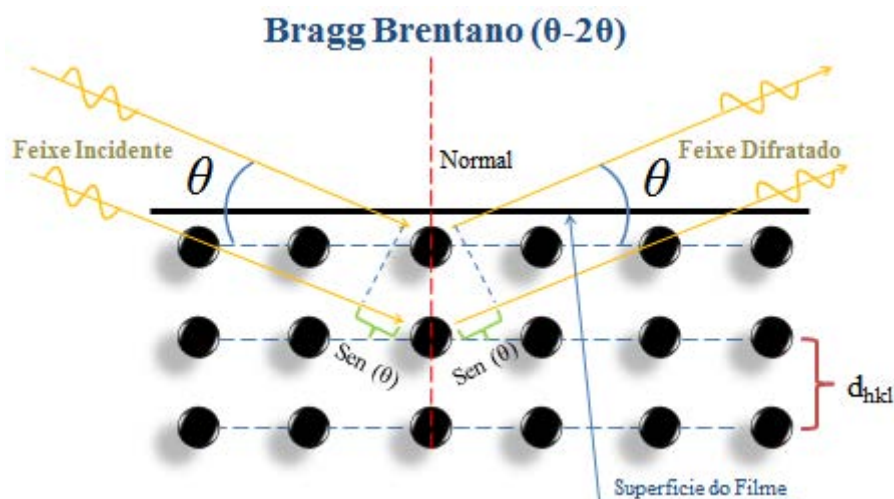


Figura 15: Ilustração da difração de raios-X em uma estrutura cristalina apresentando uma interferência construtiva.

Bragg demonstrou que a interferência construtiva depende da relação entre o comprimento de onda do feixe incidente sobre o material e a diferença de caminho percorrido pelos raios-X. Desta maneira, para ocorrer uma interferência construtiva deve-se obedecer a Equação (16), onde λ é o comprimento de onda do raio incidente, n um número inteiro (ordem de difração), d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios-X com o plano cristalino.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (16)$$

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas empregando um difratômetro de raios-X (*Panalytical X'Pert Powder*) com radiação $k\alpha$ do cobre de comprimento de onda λ igual a 1,5405 Å, permitindo identificar a estrutura, orientação cristalina e também o tamanho médio dos grãos. A Figura 16 mostra uma imagem interna do difratômetro onde é analisada a cristalinidade dos filmes.

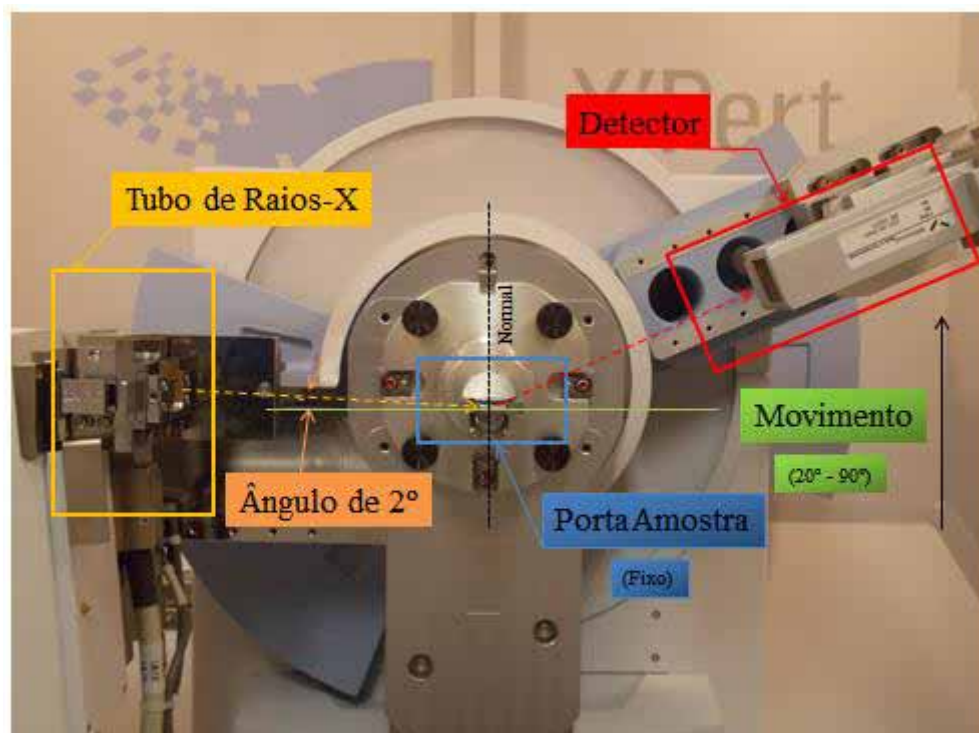


Figura 16: Fotografia interna do difratômetro.

Para análise dos filmes foi utilizado uma tensão de 45 kV e corrente de 40 mA. O ângulo formado entre o feixe irradiado e a superfície da amostra foi de 2°. Porém, antes do feixe de raios-X atingir a amostra ele passa por uma fenda de 1/32'' e por uma máscara. Esta última foi utilizada para limitar a largura iluminada sobre a amostra em 10 mm. O detector variou de 20° a 90° com tamanho de passo de 0,01° e 1s por passo. Esta análise teve a colaboração do Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) do Campus Experimental de Sorocaba/UNESP.

A partir do espectro de difração de raios-X é possível estimar o tamanho médio do cristalito τ , o qual é determinado a partir da fórmula de Scherrer representada na Equação (17) (ELLMER, 2010; BACHARI *et al.*, 1999).

$$\tau = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (17)$$

onde λ é o comprimento de onda incidente, β é o valor da largura a meia altura do pico (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg do ápice do pico e κ corresponde a um fator de forma, normalmente com valor igual a 0,9 (ELLMER, 2010; BACHARI *et al.*, 1999).

A tensão residual em um material pode causar dois efeitos diferentes sobre o difratograma. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, seja compressivo ou distensivo, também denominado de macrotensão (*macrostress*), pode ocorrer um aumento ou diminuição das distâncias das células unitárias dos cristais, acarretando num deslocamento na posição dos picos difratados (ROSA, 2013).

Porém, para esforços não uniformes a força de compressão e distensão ocorre ao mesmo tempo, fazendo com que ocorra um alargamento dos picos difratados em sua posição original, sem que haja um deslocamento. Este fenômeno é denominado de microtensão (*microstress*), e pode estar relacionado a diferentes causas como defeitos, vacância, planos de

cisalhamento, contrações térmicas, expansões e por último deslocamentos, sendo esse o mais frequente (ROSA, 2013).

Para calcular as macrotensões σ nos filmes de AZO foi utilizada a expressão proposta por Maniv e Westwood (MANIV *et al.*, 1982) em seu trabalho sobre modelo biaxial de tensão que pode ser determinada pela constante de rede c , conforme a Equação (18) (BAHEDI *et al.*, 2011):

$$\sigma_{filme} = -232,75 \left(\frac{c_{filme} - c_{volume}}{c_{volume}} \right) [GPa] \quad (18)$$

onde c_{filme} é o parâmetro de rede obtido a partir do difratograma do filme sintetizado, c_{volume} é o parâmetro de referência para uma amostra de ZnO, sem tensão (BAHEDI *et al.*, 2011) e -232,75 é uma constante do filme de ZnO, calculada a partir das constantes elásticas de um cristalito de óxido de zinco (BAHEDI *et al.*, 2011).

3.2.2 Caracterização Química

3.2.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica não destrutiva, normalmente utilizada para identificar a composição química de certa amostra em um volume micrométrico. Esta análise permite identificar elementos do boro (Z=5) até ao urânio (Z=92) de forma qualitativa e semi-quantitativa.

Normalmente, o detector de EDS é acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), e a identificação da composição da amostra é realizada de forma pontual, podendo-se escolher uma região de maior interesse através da imagem gerada pelo MEV.

Na análise, um feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra causando a emissão de raios-X. Quando o feixe de elétrons interage com os elétrons da camada mais interna do átomo, uma vacância pode ser originada através da emissão do elétron, levando o átomo a um estado excitado. Para que o átomo volte ao estado fundamental, a vacância originada deve ser preenchida. Quando os elétrons das camadas ou subcamadas mais externas deslocam-se para a camada interna, preenchendo a vacância, a energia é liberada na forma de um fóton de raios-X. Como a diferença de energia na transição do elétron é característica de cada átomo é possível identificar a composição do material.

As análises de EDS foram realizadas no LMCMat da UNESP Sorocaba, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL modelo JSM-6010. A tensão do feixe de elétrons utilizada para análise foi de 20 kV, o spot size de 12 nm e a distância de trabalho foi de 10 mm. Este equipamento pode ser visto na Figura 17.



Figura 17: Fotografia do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com EDS acoplado para a identificação da composição química do material.

3.2.3 Caracterização Óptica

3.2.3.1 Espectroscopia Óptica no UV-Vis-NIR

A espectroscopia óptica é uma técnica que analisa as propriedades de transmitância, refletância e absorbância do material interessado, em função do comprimento de onda. Ela possui uma fonte de radiação que incide ondas eletromagnéticas sobre o material a ser analisado. A luz transmitida é detectada por um fotodetector e posteriormente através de um software é gerado um gráfico da transmitância óptica em função do comprimento de onda.

Com o objetivo de investigar a porcentagem de luz que atravessa as amostras de filmes óxidos na faixa do Uv-Visível, foi utilizado o equipamento de transmitância óptica lambda 750 ilustrado na Figura 18.



Figura 18: Fotografia do espectrômetro Uv-Vis-NIR modelo Lambda 750 da marca Perkin Elmer utilizado nas medidas de transmitância óptica.

O equipamento lambda 750 da Perkin Elmer, pertencente ao LMCMat da UNESP Sorocaba, permite a investigação da transmitância óptica dos filmes depositados através da incidência de luz passando sobre um meio material. Este equipamento possui uma fonte de deutério para comprimentos de onda entre 180 nm a 350 nm e uma fonte de tungstênio para

comprimentos de onda entre 350 nm a 1100 nm. A quantidade de luz transmitida pela amostra é medida por um detector de fótons. A faixa espectral investigada foi de 190 nm a 3300 nm com resolução de 0,17 nm por pixel na região do azul e 0,2 nm por pixel na região do vermelho.

3.2.3.2 Espectroscopia Óptica de Emissão (OES)

A taxa de *sputtering* de Zn foi investigada pela técnica de espectroscopia óptica de emissão (OES). O equipamento utilizado para realizar a espectroscopia neste trabalho foi um espectrômetro modelo SD 4000 (*Ocean Optics*) que tem sua foto e esquema interno mostrado na Figura 19.

O interior do espectrômetro apresentado na Figura 19 mostra seus principais elementos, sendo eles: um filtro (3), para restringir os comprimentos de onda medidos, um espelho colimador (4), para direcionar o feixe de luz para a rede de difração de 600 linhas/mm (5), que por sua vez redireciona a luz difratada ao espelho (6), que foca o espectro de luz para a lente detectora (7), a qual é mensurada e digitalizada pelo detector CCD linear com 3648 pixels (8). Este permite uma faixa espectral de 200 a 850 nm com uma resolução de 0,2 nm (OCEAN OPTICS).

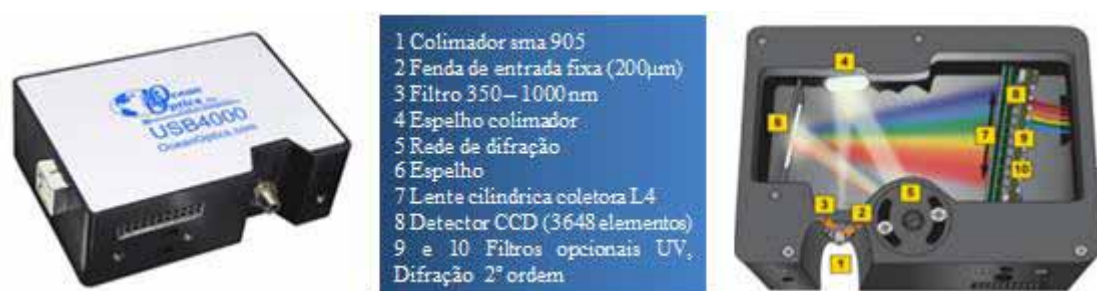


Figura 19: Ilustração do espectrômetro modelo USB 4000 Ocean Optics.

3.2.4 Caracterização Elétrica

Para realizar as medidas de resistividade elétrica ρ foi utilizado o método de quatro pontas. Este método é muito utilizado, pois apresenta facilidade na medição, rapidez, precisão e não é destrutivo (GIROTTTO *et al.*, 2002). Este método permite analisar amostras de materiais metálicos, semicondutores e filmes finos depositados sobre substratos isolantes. As amostras analisadas podem apresentar variadas formas geométricas tais como cilíndricas, circulares, entre outras. No entanto, um fator de correção deve ser aplicado para cada forma geométrica analisada (GIROTTTO *et al.*, 2002).

Esta técnica é composta por quatro pontas ou também chamado de sondas, as quais são distribuídas igualmente de forma linear em um suporte. Para medir a resistividade elétrica do material a ser analisado, é injetada corrente elétrica e efetuada a medida de tensão elétrica. Normalmente, é utilizada uma fonte de tensão contínua (dc), ligada às pontas externas. Ao aplicar a tensão da fonte uma corrente elétrica (i) circula entre as pontas, a qual é medida através de um amperímetro em série com a fonte de tensão. Simultaneamente, as pontas internas são conectadas a um voltímetro que mede a tensão (V) gerada entre as pontas (GIROTTTO *et al.*, 2002; SMITS, 1958). Esta configuração é ilustrada na Figura 20(a).

Os filmes de AZO foram analisados por um sistema automatizado desenvolvido no *LabVIEW*, tendo como base o método de quatro pontas. O sistema utilizado pode ser visto na Figura 20(b).

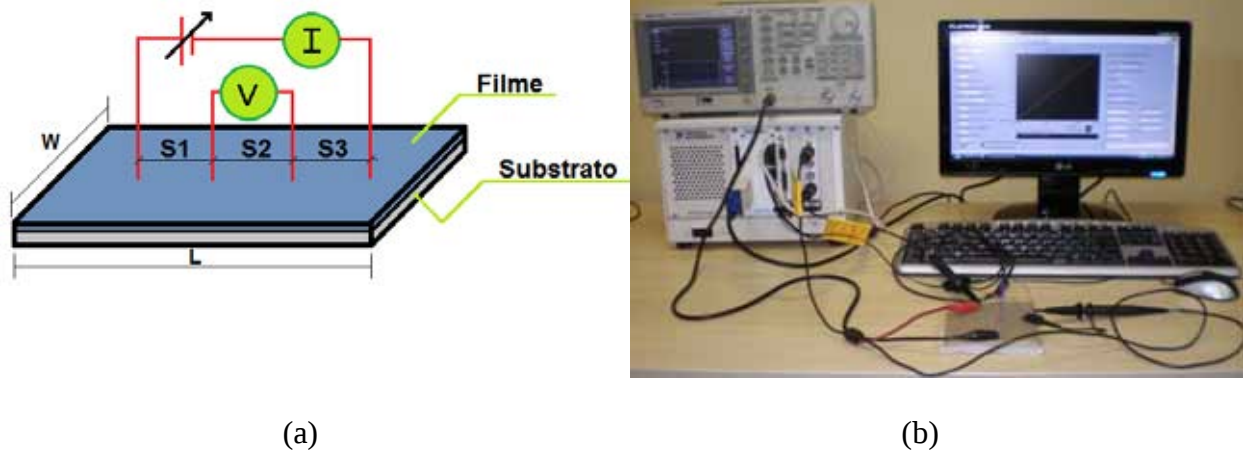


Figura 20: (a) Ilustração do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica. (b) Fotografia do sistema de medição por quatro pontas desenvolvido no LabVIEW, processo FAPESP nº 2008/53311-5.

Para análise de superfícies semi-infinitas, onde as pontas de prova sofrem variação de espaço entre elas, a resistividade é calculada de acordo com a Equação (19).

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}} \quad (19)$$

onde V é a tensão gerada nas pontas internas e i é a corrente gerada nas pontas externas através da fonte de tensão contínua aplicada. Porém, para as amostras que são analisadas com as pontas de prova distribuídas de forma iguais, a equação de resistividade é dada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (20)$$

Para as amostras que apresentam dimensões que não são semi-infinitas um fator de correção deve ser adicionado na Equação (20). Este fator corrige o efeito das bordas da amostra, originando uma nova Equação dada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad (21)$$

Para os filmes de AZO depositados sobre substratos isolantes com dimensões retangulares o fator de correção utilizado é dado pela Equação (22).

$$F = \frac{\pi}{\left\{ \left(\frac{\pi s}{w} \right) + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{w}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{w}} \right) + \left[e^{-\frac{2\pi \left(\frac{L}{s} - 2 \right) s}{w}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{w}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{w}} \right)}{\left(1 + e^{\frac{2\pi L}{w}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad (22)$$

onde w representa a largura do substrato e L o comprimento do substrato como pode ser visto na ilustração da Figura 20(a). Desta maneira, os valores de resistência superficial também podem ser calculados através da Equação (23).

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{V}{i} F \quad (23)$$

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização morfológica, estrutural, óptica e elétrica dos filmes finos obtidos pela técnica de *magnetron sputtering* a temperatura ambiente.

4.1 Caracterização Morfológica

O estudo da morfologia superficial dos filmes de AZO em função da pressão foi realizado por microscopia de força atômica. Os filmes sintetizados foram investigados no modo de não-contato, fazendo uma varredura de área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e resolução de 512×512 pontos. As micrografias de AFM bidimensionais obtidas são apresentadas na Figura 21 (a)-(f).

Através das micrografias na Figura 21 pode-se notar que para os filmes sintetizados a 10 e 20 mTorr de argônio há a formação de estruturas com formato granular e bem homogêneas, distribuídas por toda superfície. Já para os filmes sintetizados em pressões de 30 a 50 mTorr pode-se observar o crescimento de algumas estruturas granulares que se destacam tanto em largura quanto em altura, distribuídas aleatoriamente. A altura das estruturas aumenta de aproximadamente 30 para 50 nm. Conforme ocorre o aumento da pressão essas estruturas tendem a aumentar em quantidade sobre a superfície do filme.

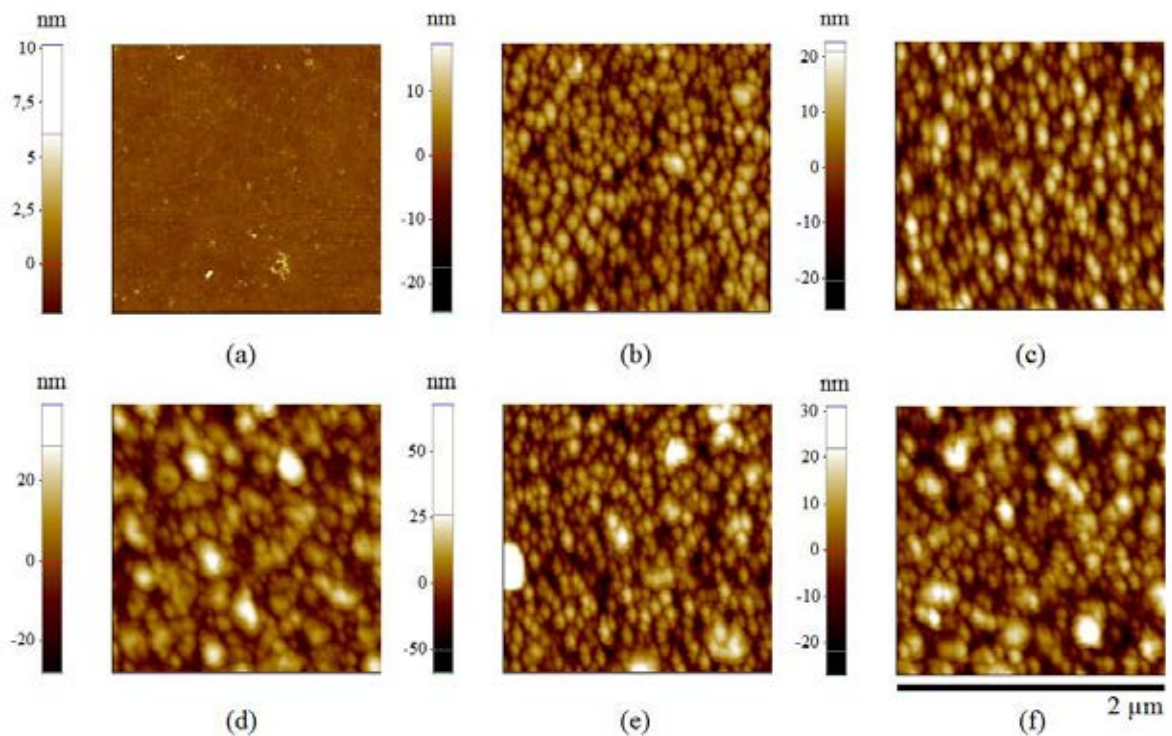


Figura 21: Micrografias de AFM realizadas em modo de não-contato com dimensões de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de filmes AZO sintetizados em função da pressão de argônio. (a) Substrato de vidro, (b) 10 mTorr, (c) 20 mTorr, (d) 30 mTorr, (e) 40 mTorr e (f) 50 mTorr.

Os dados de taxa de crescimento, espessura e rugosidade são apresentados na Tabela 2. Os valores da taxa de crescimento exibidos na Tabela 2 revelam uma redução de crescimento dos filmes de AZO com o aumento da pressão. A espessura dos filmes sintetizados apresentaram um valor mínimo de 169 e máximo de 261 nm. A redução da

espessura com o aumento da pressão pode ser causado pelo espalhamento dos átomos ejetados do alvo pelos átomos de argônio introduzidos na câmara, reduzindo o número de átomos que chegam à superfície do substrato. Outra possibilidade é a redução da taxa de *sputtering* causada pela menor energia dos íons de argônio presentes no plasma.

Tabela 2: Resultados morfológicos dos filmes de AZO obtidos através da análise de AFM em função da variação de pressão de argônio.

Pressão Ar (mTorr)	Espessura (nm)	Taxa de Crescimento (nm/min.)	Rugosidade R_{rms} (nm)	R_{rms}/Esp
Substrato	----	----	0,3	----
10	260	13,0	5,5	0,021
20	261	13,0	7,2	0,027
30	199	10,0	9,2	0,046
40	212	10,6	10,2	0,048
50	169	8,5	8,4	0,050

Os dados de rugosidade apresentados na Tabela 2 são valores de rugosidade quadrática média (RMS) calculada a partir da Equação 15. Pode-se observar um aumento da rugosidade de 5,5 para 10,2 nm com o aumento da pressão de argônio de 10 a 40 mTorr. Para a pressão de 50 mTorr ocorre uma redução da rugosidade diminuindo para 8,4 nm. Por outro lado, com o aumento da pressão a razão entre a rugosidade/espessura aumenta continuamente. Isto indica que, apesar da redução da rugosidade para 50 mTorr, o efeito da pressão é tornar a superfície mais rugosa, levando-se em conta uma mesma espessura final do filme, e ao mesmo tempo reduzir a taxa de deposição.

O aumento da rugosidade pode estar relacionado com o aumento do número de partículas no plasma, ocorrendo uma probabilidade maior de colisões e resultando na diminuição da energia das partículas que chegam até a superfície do filme. Dessa forma,

ocorre a redução da energia para a difusão e, conseqüentemente, a formação de uma morfologia mais rugosa.

4.2 Caracterização Estrutural

A Figura 22 mostra os resultados obtidos através das análises de DRX. Todos os espectros de DRX exibem picos característicos da estrutura hexagonal wurtzita (KUCHIYAMA *et al.*, 2011). Em particular, é possível observar picos para os planos (002), (100), (101), (102), (110) e (103), sendo que o pico (002) é o mais intenso. Isto indica que os filmes crescem preferencialmente ao longo do eixo-c, orientado perpendicularmente à superfície do substrato. Tal comportamento é geralmente relacionado com a menor energia livre proporcionada pelo plano (002) (FUJIMURA *et al.*, 1993).

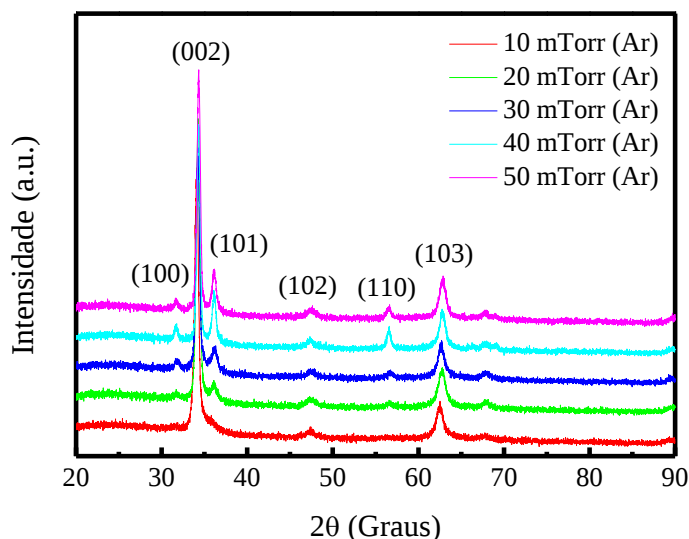


Figura 22: Difração de raios-X dos filmes de AZO em função da pressão.

Através dos valores de intensidade, largura e posição dos picos dos filmes de AZO, analisados por DRX, podem ser extraídas informações a respeito do tamanho de grão, tensão, distância interplanar e a constante de rede c . Estes valores estão apresentados na

Tabela 3 de acordo com a variação de pressão. O valor da razão entre a intensidade dos planos (101) e (002), apresentado na Tabela 3, aumenta de 0,12 para 0,32 em função da pressão de argônio. Este aumento relativo do pico (101) em relação ao (002) indica um maior grau de desalinhamento dos cristalitos, que pode provocar uma maior quantidade de vazios entre eles (ROSA *et al.*, 2013).

Tabela 3: Resultados estruturais dos filmes de AZO obtidos através da análise de DRX em função da variação de pressão de argônio.

Pressão Ar (mTorr)	2θ (graus) pico (002)	FWHM (graus) pico (002)	$I_{(101)}/I_{(002)}$	Distância d_{002} (nm)	Constante-c (nm)	Stress σ (GPa)	Tamanho Cristalito (nm)
10	34,0814	0,5877	0,12	0,2628	0,5256	-2,19	14,13
20	34,2562	0,5326	0,16	0,2615	0,5230	-1,03	15,60
30	34,2187	0,4919	0,21	0,2618	0,5236	-1,30	16,89
40	34,3163	0,4690	0,32	0,2611	0,5221	-0,63	17,72
50	34,3251	0,4872	0,26	0,2610	0,5220	-0,58	17,05
*Volume	34,420	-	-	0,260	0,521	0	-

*(KISI & ELCOMBE, 1989)

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram também que a tensão nos filmes de AZO tende a diminuir com o aumento da pressão. Os valores negativos de tensão indicam que os filmes estão sobre compressão perpendicular ao eixo-c, originando uma distensão da célula unitária neste mesmo eixo (MANIV *et al.*, 1982). Na Figura 23 é apresentado um modelo para exemplificar a tensão existente nos filmes de AZO.

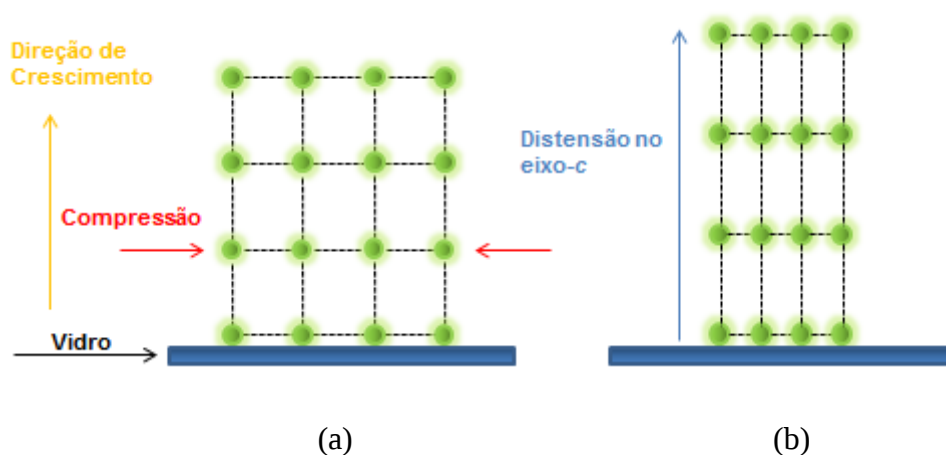


Figura 23: (a) célula unitária sem tensão. (b) célula unitária com tensão compressiva aplicada ao eixo-c.

A Figura 23(a) mostra uma célula unitária sem tensão, já em 23(b) a célula unitária após sofrer uma tensão de compressão aplicada perpendicular ao eixo-c tem seu eixo distendido na direção de crescimento, aumentando o valor de c e diminuindo o valor de a .

A redução da tensão nos filmes de AZO com a pressão pode estar relacionada com a diminuição da energia das partículas geradas no plasma, que chegam até a superfície do filme. De acordo com Maniv *et al.* (1982) e Singh *et al.* (2007) a formação de íons O^- gerados no alvo são responsáveis pelo bombardeamento na superfície dos filmes em formação ocasionando o aumento da tensão. Os estudos realizados por Kappertz *et al.* (2002) revelaram que os íons de O^- podem ter uma energia de aproximadamente 300 eV. Esta energia é suficiente para ocorrer implantação no filme em formação, gerando deslocamento de átomos e criando tensão nos filmes de AZO. O aumento da pressão gera um número maior de colisões entre as partículas e átomos do plasma, consequentemente, reduzindo a energia destas partículas.

O gráfico da Figura 24 compara os dados de tamanho de cristalito obtidos por Yue *et al.* (2011), Kim & Kim (2011) e deste trabalho. No caso de Yue *et al.* (2011) pode-se verificar uma redução de 68 para 38 nm nos tamanhos de cristalitos para pressões na faixa de 3,7 a 11,2 mTorr. Esses filmes foram sintetizados a 250 °C. Já Kim & Kim (2011), que

depositou à temperatura ambiente, apresentou cristалitos com tamanho entre 25,2 a 28,67 nm para um intervalo de pressão de 1 a 2 mTorr. Já para os filmes sintetizados neste trabalho, foi observado que para pressões entre 10 a 50 mTorr de Ar o tamanho de cristalito ficou entre 14,1 a 17,7 nm. A formação de cristалitos menores pode estar relacionada com a redução da temperatura de 250 °C para temperatura ambiente. De acordo com os resultados de Singh *et al.* (2010) e Yue *et al.* (2011), a redução da temperatura causa a diminuição do tamanho de grão, uma vez que reduz a energia de difusão, dificultando os átomos de se reorganizarem e levando a formação de pequenos cristалitos.

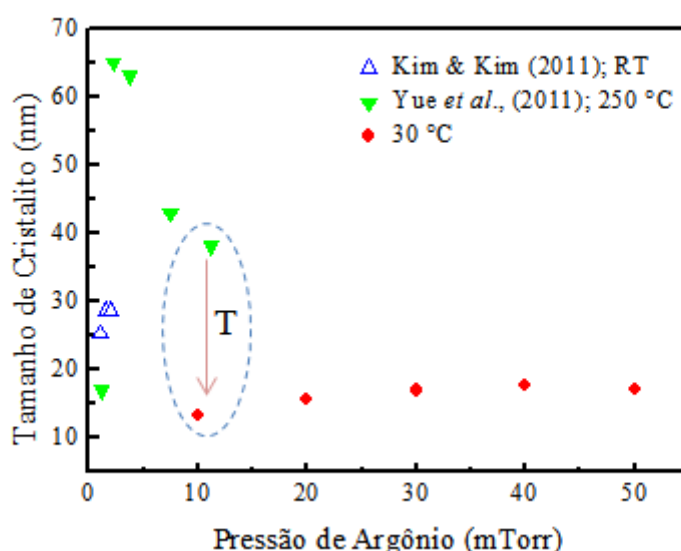


Figura 24: Tamanho de cristalito dos filmes de AZO em comparação com resultados experimentais de Kim & Kim (2011) e Yue *et al.* (2011).

De acordo com os dados reportados por Yue *et al.* (2011) o aumento da pressão até 11,2 mTorr leva a redução do tamanho dos cristалitos. Já para pressões de argônio acima deste valor, como foi realizado neste trabalho, foi observado um leve aumento no tamanho de cristalito.

4.3 Caracterização Óptica

A Figura 25 apresenta os espectros de transmitância em função do comprimento de onda dos filmes de AZO para diferentes pressões. Pode ser observada uma transmitância acima de 80% na região do espectro visível para todos os filmes obtidos. Isso significa que a variação da pressão de argônio na formação dos filmes não afetou a transparência na faixa do visível. Resultados similares foram encontrados por Kim & Kim (2011). Para comprimentos de onda acima de 1000 nm é observada uma redução gradual da transmitância óptica dos filmes de AZO. Este resultado está relacionado ao comportamento típico de filmes óxidos transparentes condutivos. Para a região visível do espectro há uma alta transmitância devido ao gap acima de 3 eV. Já para a região do infravermelho próximo ocorre a redução da transmitância devido à presença de elétrons livres na banda de condução (NSIMAMA & SAMIJI, 2012).

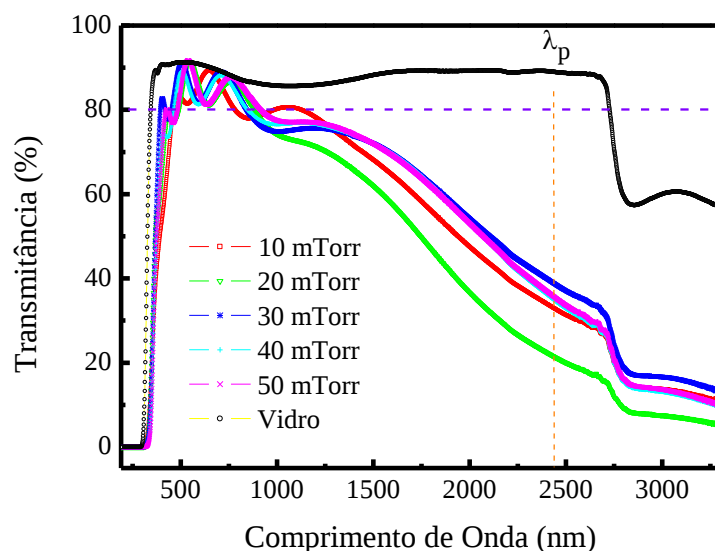


Figura 25: Espectro de transmitância óptica dos filmes de AZO em função do comprimento de onda.

No entanto, pode ser notado que houve um deslocamento da absorção dos filmes de AZO para maiores comprimentos de onda com o aumento da pressão de argônio como

pode ser visto na Figura 26, o que indica que a energia de *gap* óptico apresentou uma redução em função da pressão de argônio.

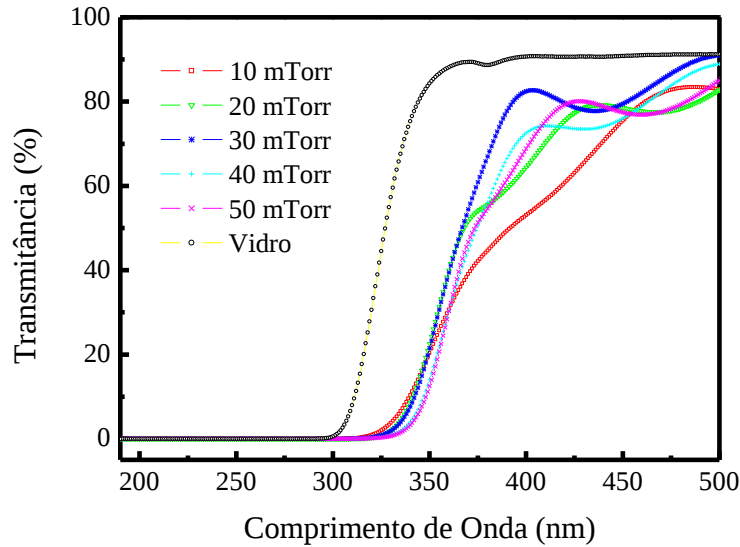


Figura 26: Espectro de transmitância óptica dos filmes de AZO em função do comprimento de onda.

A partir do gráfico da Figura 26 foi possível determinar os valores do *gap* óptico utilizando a Equação (11) descrita detalhadamente na seção 2.5, onde α é obtido através da Equação 24:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (24)$$

onde t é a espessura do filme e T é a transmitância óptica do filme. Plotando o gráfico de $[\alpha(h\nu)]^2$ em função da energia incidente ($h\nu$) o *gap* óptico pode ser obtido extrapolando uma reta até interceptar o eixo onde $\alpha h\nu = 0$. A Figura 27 ilustra o método aplicado para a obtenção dos valores de *gap* óptico.

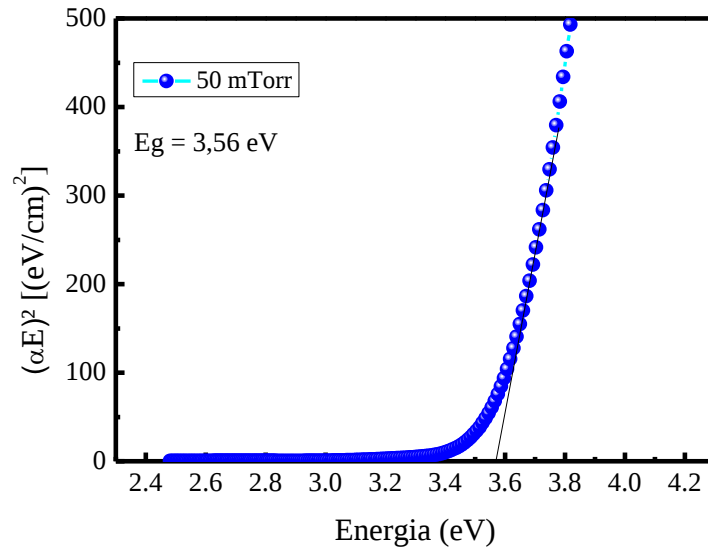


Figura 27: Método de extrapolação para a obtenção dos valores de *gap* óptico.

Utilizando o método de extrapolação foi possível determinar os valores de *gap* óptico para todos os filmes de 10 a 50 mTorr. A Figura 28 mostra o gráfico dos valores de energia do *gap* em função da pressão de argônio.

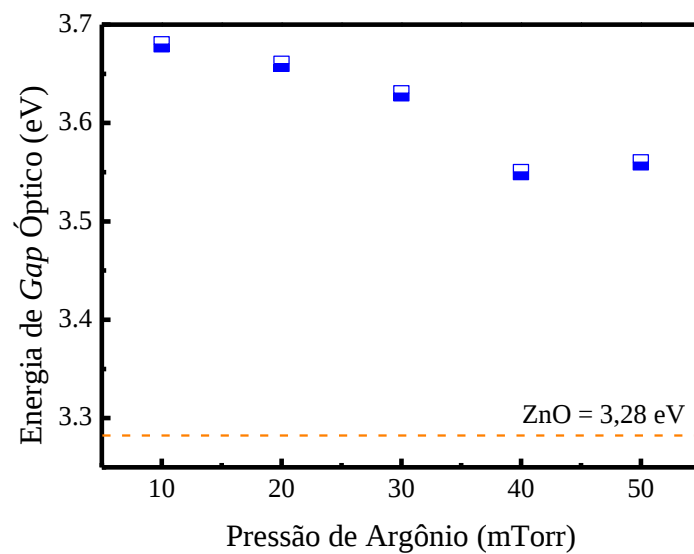


Figura 28: Gráfico da energia do *gap* óptico em função da pressão para os filmes de AZO. A linha tracejada indica o valor do ZnO intrínseco de 3,28 eV para filmes sintetizados por RF *magnetron sputtering*.

O *gap* óptico obtido apresentou valores na ordem de 3,55 a 3,68 eV, ficando acima de 3,28 eV do ZnO intrínseco. Este deslocamento da energia do *gap* óptico para maiores valores está relacionado com o efeito de Burstein-Moss expresso pela Equação (12) (ROTH *et al.*, 1981) na seção 2.5.

Para o filme de ZnO intrínseco, o valor da densidade crítica é de $N_c = 3,68 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (SINGH *et al.*, 2010). Para densidades acima deste valor, os estados mais baixos da banda de condução passam a ser preenchidos, aumentando assim o *gap* óptico. Nesse caso, para que o elétron passe da banda de valência para a banda de condução, ele precisará de uma energia maior de excitação para ocupar um estado desocupado na banda de condução.

No gráfico da Figura 28 pode ser observado que com o aumento da pressão ocorre uma redução nos valores de *gap* óptico. De acordo com a Equação (12) descrita detalhadamente na seção 2.5, este comportamento se deve à redução da densidade de portadores no filme.

4.4 Caracterização Elétrica

Os resultados obtidos de densidade de portadores, eficiência de ionização, resistividade e mobilidade elétrica são apresentados na Tabela 4. Para os filmes de AZO depositados com pressões de 30 e 40 mTorr de Ar, os resultados de resistividade e mobilidade elétrica não puderam ser obtidos devido ao limite de medição do equipamento que está entre 0,025 Ω/sq a 2400 Ω/sq .

Tabela 4: Resultados das propriedades elétricas dos filmes de AZO obtidos através do método de quatro pontas em função da variação de pressão de argônio.

Pressão Ar (mTorr)	Densidade Portadores (cm ⁻³)	Eficiência (%)	Resistividade (Ωcm)	Mobilidade Elétrica (cm ² /Vs)
10	2,68 x 10 ²⁰	12,8	7,8 x 10 ⁻³	3,0
20	2,48 x 10 ²⁰	11,8	3,7 x 10 ⁻²	0,7
30	2,19 x 10 ²⁰	10,4	>4,8 x 10 ⁻²	<0,6
40	1,49 x 10 ²⁰	7,1	>5,1 x 10 ⁻²	<0,8
50	1,57 x 10 ²⁰	7,5	4,3 x 10 ⁻²	0,9

A Tabela 4 mostra que os valores de densidade de portadores, eficiência de ionização e mobilidade elétrica diminuiu com o aumento da pressão. A eficiência de ionização foi obtida calculando-se a razão entre o número de elétrons livres e o número total de átomos de alumínio no filme. Para determinar a densidade total de átomos de alumínio no filme foi utilizada a Equação (25) (HONG *et al.*, 2003).

$$n_{Al} = 4.2 \cdot 10^{20} \times C_{Al[at]} \quad (25)$$

onde $C_{Al[at]}$ é a concentração de átomos de alumínio. Então, para um alvo com 5% at de Al a densidade total de átomos de alumínio no filme é equivalente a $21 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Para o filme sintetizado a pressão de 10 mTorr, cuja densidade é $2,68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a eficiência de ionização obtida foi de 12,8%. Além disso, com o aumento da pressão há uma redução da eficiência de ionização de 12,8% (valor máximo) para 7,1%. Esta baixa eficiência de ionização está relacionada com a alta taxa de oxidação do Al presente na liga, formando defeitos baseados em átomos neutros de Al, por exemplo, ZnO-Al₂O₃. De acordo com o trabalho de Cornelius *et al.* (2009), para concentrações de Al no filme superior à 3% at, há um excesso de átomos de alumínio eletricamente inativos, o que pode levar a formação de uma

fase $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$. Esses defeitos atuam como centros espalhadores, reduzindo também a mobilidade dos elétrons livres (HONG *et al.*, 2003).

Para a técnica de PLD utilizando alvos cerâmicos a temperatura de 200 °C têm sido reportado valores de eficiência de ionização de até 80% (TANAKA *et al.*, 2004). Por outro lado, para a técnica de *magnetron sputtering*, filmes de AZO sintetizados a temperatura de 200 °C com alvos metálicos têm apresentados valores de eficiência de ionização abaixo de 50% (HONG *et al.*, 2003; OKUHARA *et al.*, 2011). Excepcionalmente, Cornelius *et al.* (2009) obtiveram 80% de eficiência de ionização para filmes de AZO sintetizados a temperatura de 350 °C.

Já, para filmes de AZO sintetizados a temperatura ambiente pela técnica de *magnetron sputtering* com alvo metálico, os valores de eficiência de ionização encontrados na literatura é da ordem de 19% (WANG *et al.*, 2011). Então, os resultados de resistividade elétrica obtidos neste trabalho estão condizentes com os dados da literatura para filmes de AZO sintetizados a temperatura ambiente.

Do ponto de vista microscópico, a mobilidade depende do inverso do número de defeitos contido no filme. Para um filme policristalino existem três tipos de defeitos: impurezas ionizadas, impurezas neutras e contornos de grão. Nesse caso, a mobilidade elétrica do filme pode ser calculada através da Equação (2) descrita na seção 2.4.

Diversos pesquisadores, inclusive Bellingham *et al.* (1992), têm afirmado que a limitação da mobilidade elétrica para concentração de portadores acima de 10^{19} cm^{-3} deve-se principalmente ao espalhamento de portadores por impurezas ionizadas, como por exemplo, íons de Al^{3+} nos filmes de AZO (ELLMER & MIENTUS, 2008). Dessa forma, considerando dominante o mecanismo de espalhamento por impurezas ionizadas, para uma densidade de portadores entre 1×10^{19} a $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a mobilidade teórica teria um valor máximo de $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ELLMER *et al.*, 2008).

No entanto, os valores da mobilidade elétrica apresentados na Tabela 3 são bem inferiores a 50 cm²/Vs. Isto indica que o espalhamento dos elétrons livres é dominado por um dos outros dois tipos de defeitos: contornos de grão ou impurezas neutras apresentam forte relevância nesses filmes de AZO. Dependendo da densidade de elétrons livres e também da quantidade de átomos de alumínio presentes no filme, a mobilidade elétrica pode ser controlada pelo espalhamento de impurezas ionizadas em conexão com as impurezas neutras ou contornos de grão (CORNELIUS *et al.*, 2009).

Considerando que a redução da mobilidade elétrica seja causada por impurezas neutras, seu valor pode ser calculado utilizando a expressão (5) na seção 2.4. Nesse caso, considerando somente as impurezas ionizadas e impurezas neutras nos filme de AZO o valor da mobilidade elétrica é obtida pela expressão (26):

$$\mu = \left[\frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_N} \right]^{-1} \quad (26)$$

A Tabela 5 apresenta os dados sobre a densidade de impurezas neutras, mobilidade de contornos de grão, mobilidade de impurezas neutras e a densidade de armadilhas para todos os filmes sintetizados.

Tabela 5: Valores de eficiência de ionização, densidade de impurezas neutras, mobilidade de contornos de grão, mobilidade de impurezas neutras e densidade de armadilhas obtidas através do estudo da variação de pressão de argônio.

Pressão Ar (mTorr)	Eficiência (%)	N_N (10²⁰ cm⁻³)	Mobilidade μ_N (cm²/Vs)	Mobilidade μ_G (cm²/Vs)	Q_t (10¹³ cm⁻²)
10	12,8	18,32	4,7	3,2	3,25
20	11,8	18,52	4,6	0,71	3,66
30	10,4	18,81	4,5	0,61	3,51
40	7,1	19,51	4,4	0,81	2,84
50	7,5	19,43	4,4	0,92	2,87

Portanto, considerando uma densidade de impurezas neutras em torno de $19 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o valor de mobilidade do filme seria igual à $4,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Além disso, com o aumento da pressão o valor de μ é reduzido para $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o qual é ainda superior ao valor medido experimentalmente.

Por outro lado, considerando que apenas os defeitos por contornos de grão estejam atuando nos filmes, a partir da Equação (3) da seção 2.4 (ELLMER & MIENTUS, 2008) é possível compreender a redução da mobilidade elétrica. Considerando as impurezas ionizadas e os contornos de grão, a mobilidade elétrica total pode ser calculada utilizando a Equação (27):

$$\mu = \left[\frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_G} \right]^{-1} \quad (27)$$

Portanto, a mobilidade elétrica devido somente ao espalhamento de contorno de grão, para o filme sintetizado a 10 mTorr, seria de $3,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nesse tipo de espalhamento, dois parâmetros podem influenciar a redução da mobilidade elétrica; o tamanho de grão e a altura da barreira energética Φ_B . Uma vez que os cristalitos apresentam um leve aumento em seu tamanho com a pressão, a redução contínua da mobilidade elétrica deve estar relacionada com o aumento dos valores da barreira energética Φ_B . A barreira energética pode ser calculada através da Equação (4) descrita na seção 2.4 (ELLMER & MIENTUS, 2008).

Para $LN > Q_i$ tem-se que as armadilhas podem ser parcialmente ou completamente preenchidas. Consequentemente, este efeito colabora para que haja um aumento na altura e largura da barreira energética, dificultando a mobilidade dos elétrons livres (CORNELIUS *et al.*, 2009).

Para o filme de AZO sintetizado a 10 mTorr de argônio, o valor da densidade de armadilhas para uma mobilidade elétrica de $3,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ é igual a $3,25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Este valor

está de acordo com os dados experimentais reportados por Ellmer & Mientus (2008). Para filmes de AZO policristalino crescidos por *magnetron sputtering* reativo o valor da densidade de armadilhas é da ordem de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (ELLMER & MIENTUS, 2008).

Os defeitos originados pelos contornos de grão reduzem a mobilidade devido à barreira de energia formada entre os grãos. Esta barreira pode limitar a transição dos elétrons entre os grãos. A zona de depleção criada entre os contornos de grãos apresenta uma barreira energética de altura Φ_B para os elétrons. Em resumo, o maior grau de desalinhamento entre os grãos implica no aumento da altura da barreira energética resultando na redução da mobilidade elétrica de $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Com o aumento da pressão os valores da barreira energética Φ_B tendem a aumentar pois os valores da densidade de portadores é reduzido de $2,68 \times 10^{20}$ para $1,49 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

5

CONCLUSÕES

Neste trabalho filmes de AZO foram depositados sobre substrato de vidro através da técnica de RF *magnetron sputtering* a temperatura ambiente. Foi investigado o efeito da pressão nas propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e elétricas para a faixa de 10-50 mTorr de argônio.

Os filmes apresentaram uma alta transmitância óptica acima de 80% para a região do espectro visível. No entanto, o aumento da pressão provocou o deslocamento dos valores de *gap* óptico para maiores comprimentos de onda, devido à diminuição da eficiência de ionização. A análise de DRX em função do aumento da pressão revelou o crescimento do plano (101) em relação ao plano (002) indicando um maior grau de desalinhamento dos grãos. Com o aumento da pressão os filmes apresentaram um aumento significativo da resistividade elétrica, e uma redução da mobilidade elétrica e densidade de portadores. O baixo valor da

mobilidade elétrica é devido aos defeitos presentes nos filmes, principalmente pela barreira de contornos de grão e/ou impurezas neutras.

Os filmes obtidos apresentaram bons resultados podendo ser parcialmente utilizados. Porém para utilizá-los como contatos frontais para células solares de filmes finos ou mesmo a substituição do material ITO, é preciso ainda melhorar os valores de resistividade e mobilidade elétrica. Uma das formas de aumentar os valores de mobilidade elétrica é compreender os mecanismos determinam a eficiência de ionização dos átomos de alumínio. Uma vez entendido tais mecanismos é possível aumentar a eficiência de ionização e, consequentemente melhorar as propriedades elétricas dos filmes de AZO.

REFERÊNCIAS

ALIA, H. M.; MOHAMED, H. A.; MOHAMED, S. H. Enhancement of the optical and electrical properties of ITO thin films deposited by electron beam evaporation technique. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 31, p. 87-93, 2005.

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

BAHEDI, K., ADDOU, M., EL JOUAD, M., SOFIANI, Z., EL OAUZZANI, H., SAHRAOUI, B. Influence of strain/stress on the nonlinear-optical properties of sprayed deposited ZnO:Al thin films. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8003–8005, 2011.

BELLINGHAM, J. R.; PHILLIPS, W. A.; ADKINS, C. J. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11(5), p. 263-265, 1992.

BREEMEN, A. V. et al. Ferroelectric transistor memory arrays on flexible foils. **Organic Electronics**, v. 14, p. 1966-1971, 2013.

BRETT, M. J. **Stoichiometry control mechanisms of bias sputtered zinc oxide films**. 1985. 137 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade da Colúmbia Britânica, Vancouver, 1985.

BUNDESMANN, C.; SCHMIDT-GRUND, R.; SCHUBERT, M. Transparent Conductive Oxide: Basic and Applications in Thin Film Solar Cells. In: ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. (Org). **Optical Properties of ZnO and Related Compounds**. Berlin: Ed. Springer, 2008. p. 79-124.

BURSTEIN, E. Anomalous optical absorption limit in InSb. **Physical Review**, v. 93, n. 3, p. 632-633, 1954.

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

CANEVAROLO, J. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber, 2004.

CORNELIUS, S. et al. Achieving high free electron mobility in ZnO:Al thin films grown by reactive pulsed magnetron sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 042103-3, 2009.

COUTTS, T. J.; YOUNG, D. L.; LI, X. N. Characterization of transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 58-65, 2000.

CZTERNASTEK H. ZnO thin films prepared by high pressure magnetron sputtering. **Opto-Electronics Review**, v. 12(1), p. 49-52, 2004.

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

DELGADO, A. O. **Estudo da formação de rastos nucleares em polímeros**. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, p. 566-613, 1900.

ELLMER, K. Handbook of Transparent Conductors. In: GINLEY, D.S. (Org). **Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives**. New York: Ed. Springer, 2010. p. 193-263.

ELLMER, K. Transparent Conductive Oxide: Basic and Applications in Thin Film Solar Cells. In: ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. (Org). **Electrical Properties**. Berlin: Ed. Springer, 2008. p. 36-78.

ELLMER, K.; MIENTUS, R. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. **Thin Solid Films**, v. 516(14), p. 4620-4627, 2008.

FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FILHO, S. E. **Magnetron sputtering planar construção e aplicação**. 1991. 131 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

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

GINLEY, D. S.; PERKINS, J. D. Handbook of Transparent Conductors. In:_____(Org). **Transparent Conductors**. New York: Ed. Springer, 2010. p. 1-25.

GIROTTI, E. M.; Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.

GUILLÉN, C.; HERRERO, J. Polycrystalline growth and recrystallization processes in sputtered ITO thin films. **Thin Solid Films**, v. 510, p. 260–264, 2006.

HINZE, J.; ELLMER, K. In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal Applied Physics**, v. 88, p. 2443-2450, 2000.

HONG, R. J. et al. Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 253(1-4), p. 117-128, 2003.

IWATA, K. et al. ZnO growth on Si by radical source MBE. **Journal of Crystal Growth**, v. 214/215, p. 50-54, 2000.

JIANG, X. et al. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 1875, 2003.

KAPPERTZ, O.; DRESE, R.; WUTTIG, M. Correlation between structure, stress and deposition parameters in direct current sputtered zinc oxide films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 20, p. 2084-2095, 2002.

KESHMIRI, S. H.; ROKNABADI, M. R.; ASHOK, S. A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films. **Thin Solid Films**, v. 413, p. 167–170, 2002.

KIM, D. K.; KIM, H. B. Room temperature deposition of Al-doped ZnO thin films on glass by RF magnetron sputtering under different Ar gas pressure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 421–425, 2011.

KISI, E. H. e ELCOMBE, M. M. **Acta Crystallogr. Sec. C**, v. 45, p. 1867, 1989.

KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 80-85, 2003.

KUCHIYAMA, T. et al. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 1488-1490, 2011.

KUMAR, B. et al. Photoluminescence and multiphonon resonant Raman scattering in low-temperature grown ZnO nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 071922-3, 2006.

LI, B. S. Effects of RF power on properties of ZnO thin films grown on Si (0 0 1) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 179–185, 2003.

LOOK, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 80, p. 383-387, 2001.

LU, J. G. et al. Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 8, p 083705, 2007.

LUNAS, F. R. **Caracterização de filmes finos de ZnO dopados com Al e Mn depositados em substrato vítreo pelo método spray pirólise**. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

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

MASETTI, G.; SEVERI, M.; SOLMI, S. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic, phosphorus, and boron doped silicon. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 30, p. 764-769, 1983.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

MTANGI, W. et al. A comparative study of the electrical properties of Pd/ZnO Schottky contacts fabricated using electron beam deposition and resistive/thermal evaporation techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 094504-1-5, 2011.

NSIMAMA, P. D.; SAMIJI, M. E. Electrical properties of dc reactive magnetron sputtered ZnO:Al films from optical spectra. **Tanzania Journal of Science**, v. 38, p. 39-52, 2012.

OCEAN OPTICS. USB4000 Fiber Optic Spectrometer: Installation and Operation Manual.

OGAWA, M. F. et al. Preparation and electrical properties of undoped zinc oxide films by CVD. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, p. 1351-1353, 1990.

OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1991.

OKUHARA, Y. et al. Near-infrared reflection from periodically aluminium-doped zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519(7), p. 2280–2286, 2011.

ONG, K. S. et al. Flexible polymer light emitting devices using polymer-reinforced ultrathin glass. **Thin Solid Films**, v. 477, p. 32-37, 2005.

ÖZGÜR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301-041301-103, 2005.

PARK, S. H. et al. Effects of oxygen concentration on characteristics of RF-Sputtered In₂O₃-ZnO thin films. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 40, p. 1429-1430, 2001.

PLÁ, J. et al. Optimization of ITO layers for applications in a-Si_{1-x}C_x-Si heterojunction solar cells. **Thin Solid Films**, v. 425, p. 185-192, 2003.

ROBBINS, J. J.; FRY, C.; WOLDEN, C. A. An interrogation of the zinc oxide-gallium oxide phase space by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 263, p. 283-290, 2004.

ROSA, A. M. **Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco**. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2013.

ROSA, A. M. et al. Structural transition of ZnO thin films produced by RF magnetron sputtering at low temperatures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24(9), p. 3143-3148, 2013.

ROTH, A. P.; WEBB, J. B.; WILLIAMS, D. F. Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities. **Solid State Communications**, v. 39(12), p. 1269-1271, 1981.

SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 127, p. 203-219, 2000.

SAHU, D. R.; HUANG, J. L. High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 876-879, 2006.

SATO, H. et al. Aluminum content dependence of milky transparent conducting ZnO:Al films with textured surface prepared by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 246, n. 1-2, p. 86-91, 1994.

SETO, J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. **Journal of Applied Physics**, v. 46, p. 5247-769, 1975.

SIAH, F. et al. In-plane anisotropic strain of ZnO closely packed microcrystallites grown on tilted 0001 sapphire. **Journal of Applied Physics**, v. 88, p. 2480-2483, 2000.

SILVA, E. P. **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012.

SILVA, L. J. V. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2010. 58 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

SINGH, A. V. et al. Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3640-3643, 2004.

SINGH, B. et al. Highly conducting zinc oxide thin films achieved without postgrowth annealing. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 241903-3, 2010.

SINGH, S.; SRINIVASA, R. S.; MAJOR, S. S. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 8718–8722, 2007.

SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **The Bell System Technical Journal**, v. 37, p. 711-718, 1958.

SONG, S. et al. Twistable nonvolatile organic resistive memory devices. **Organic Electronics**, v. 14, p. 2087-2092, 2013.

SOULETIE, P.; WESSELS, B. W. Growth kinetics of ZnO prepared by organometallic chemical vapor deposition. **Journal Materials Research**, v. 3, p. 740-744, 1988.

SU, J. et al. Microstructure, optical and electrical properties of Al-doped ZnO films grown by MOCVD. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 8595-8598, 2012.

SZYMANSKI, S. F.; SEMAN, M. T.; WOLDEN, C. A. Plasma and gas-phase characterization of a pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition system engineered for self-limiting growth of aluminum oxide thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 8991–8997, 2007.

TAK, Y. H. et al. Criteria for ITO (indium–tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. **Thin Solid Films**, v. 411, p. 12-16, 2002.

TANAKA, H. et al. Low resistivity polycrystalline ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, p. 1757-1762, 2004.

THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 666-670, 1974.

VANDEPOL, F. C. M. Thin-Film ZnO - Properties and Applications. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 69, p.1959-1965, 1990.

VINODKUMAR, R. et al. Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films. **Applied Surface Science**, v. 257(3), p. 708-716, 2010.

VOLINTIRU, M.; CREATORE, J.; LINDEN, L.; VAN DE SANDEN, M. C. M. Expanding thermal plasma-deposited ZnO films: Substrate temperature influence on films properties. Film growth studies. **Superlattices and Microstructures**, v. 39, p. 348–357, 2006.

WANG, Y. et al. Transparent conductive Al-doped ZnO thin films grown at room temperature. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 29, p. 031505-6, 2011.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.16, p.R829-R858, 2004.

YU, X. H.; MA, J.; JI, F. et al. Effects of sputtering power on the properties of ZnO: Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 274, p. 474-479, 2005.

YUE, H. et al. Structures and properties of the Al-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5577–5581, 2011.

ZHOU, H. B.; ZHANG, H. Y.; TAN, M. L.; ZHANG, W. J.; ZHANG, W. L. Effects of sputtering pressure on properties of Al doped ZnO thin films dynamically deposited by rf magnetron sputtering. **Materials Research Innovations**, v. 16(6), p. 390-394, 2012.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos Completos Publicados em Periódicos

1. **CHAVES, MICHEL**; SILVA, ERICA PEREIRA DA; DURRANT, STEVEN FREDERICK; CRUZ, NILSON CRISTINO DA; LISBOA-FILHO, PAULO NORONHA; BORTOLETO, JOSÉ ROBERTO RIBEIRO. Effect of Zn Sputtering Rate on the Morphological and Optical Properties of ZnO Films. **Materials Sciences and Applications**, v. 04, p. 802-807, 2013.
2. ROSA, A. M.; SILVA, E. P.; **CHAVES, M.**; TRINO, L. D.; LISBOA-FILHO, P. N.; SILVA, T. F.; DURRANT, S. F.; BORTOLETO, J. R. R. Structural transition of ZnO thin films produced by RF magnetron sputtering at low temperatures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, p. 1237, 2013.
3. PEREIRA DA SILVA, ERICA; **CHAVES, MICHEL**; JUNIOR DA SILVA, GILVAN; BALDO DE ARRUDA, LARISSA; LISBOA-FILHO, PAULO NORONHA; DURRANT, STEVEN FREDERICK; BORTOLETO, JOSÉ ROBERTO RIBEIRO. Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering. **Materials Sciences and Applications**, v. 04, p. 761-767, 2013.
4. ROSA, A M; DA SILVA, E P; AMORIM, E; **CHAVES, M.**; CATTO, A C; LISBOA-FILHO, P N; BORTOLETO, J R R. Growth evolution of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Physics. Conference Series**, v. 370, p. 012020, 2012.

Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos

1. ROSA, A. M.; SILVA, E. P.; **CHAVES, M.**; TRINO, L. D.; LISBOA-FILHO, P. N.; DURRANT, S. F.; BORTOLETO, J. R. R. EFFECT OF TEMPERATURE ON THE MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS PRODUCED BY REACTIVE RF MAGNETRON SPUTTERING. In: Congresso Nacional de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2012, Joinville-SC.. Congresso Nacional de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2012. v. 20. p. 1448-1455.
2. SILVA, E. P.; ROSA, A. M.; **CHAVES, M.**; DURRANT, S. F.; Arruda, L. B.; LISBOA-FILHO, P. N.; SILVA JUNIOR, G.; BORTOLETO, J. R. R. INFLUÊNCIA DA DOPAGEM DE AL NA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE EM FILMES FINOS DE ZNO CRESCIDOS POR RF MAGNETRON SPUTTERING REATIVO. In: Congresso Nacional de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2012, Joinville-SC.. Congresso Nacional de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2012. v. 20. p. 1467-1474.

Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos

1. **CHAVES, M.**; SILVA, E. P.; DURRANT, S. F.; CRUZ, N. C.; RIBEIRO, R. P.; BORTOLETO, J. R. R. EFFECT OF PRESSURE ON THE STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO:Al FILMS. In: 4ª Reunião Técnica POSMAT Materiais da Sociedade: pesquisa e aplicações, 2014, Sorocaba. 4ª Reunião Técnica POSMAT Materiais da Sociedade: pesquisa e aplicações, 2014. p. 10-10.
2. SILVA, E. P.; **CHAVES, M.**; DURRANT, S. F.; LISBOA-FILHO, P. N.; BORTOLETO, J. R. R. GROWTH EVOLUTION AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF ZnO:Al THIN FILMS DEPOSITED BY RF MAGNETRON SPUTTERING ON GLASS SUBSTRATE. In: 4ª Reunião Técnica POSMAT Materiais da Sociedade: pesquisa e aplicações, 2014, Sorocaba. 4ª Reunião Técnica POSMAT Materiais da Sociedade: pesquisa e aplicações, 2014. p. 50-50.
3. TRINDADE, N. M.; **CHAVES, M.**; SILVA, E. P.; DURRANT, S. F.; CRUZ, N. C.; MARQUEZ, A. M. O. Z. INFLUENCE OF PRESSURE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM-DOPED ZINC OXIDE FILMS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING. In: 4ª Reunião Técnica POSMAT Materiais da

Sociedade: pesquisa e aplicações, 2014, Sorocaba. 4ª Reunião Técnica POSMAT Materiais da Sociedade: pesquisa e aplicações, 2014. p. 51-51.

4. **CHAVES, M.**; SILVA, E. P.; ROSA, A. M.; CRUZ, N. C.; DURRANT, S. F.; BORTOLETO, J. R. R. EFEITO DA TAXA DE SPUTTERING DE Zn NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DE FILMES FINOS DE ZnO. In: Congresso Brasileiro de Aplicação de vácuo na indústria e na Ciência (CBRAVIC XXXIII), 2012, São José dos Campos-SP. Congresso Brasileiro de Aplicação de vácuo na indústria e na Ciência (CBRAVIC XXXIII), 2012. v. 33. p. 32-32.

Resumos Publicados em Anais de Congressos

1. ROSA, A. M.; SILVA, E. P.; **CHAVES, M.**; DURRANT, S. F.; TRINO, L. D.; LISBOA-FILHO, P. N.; DINIZ, J. A.; BORTOLETO, J. R. R. Morphological evolution of ZnO films grown by magnetron sputtering at low temperature range. In: European Materials Research Society (E-MRS), 2013, Strasbourg. European Materials Research Society (E-MRS), 2013. v. 13. p. 46-46.