LARISSA RODRIGUES DAMIANI

FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO E NITRETO DE ZINCO DEPOSITADOS
POR MAGNETRON SPUTTERING COM DIFERENTES PRESSÕES DE
ARGÔNIO, OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

São Paulo

2014

LARISSA RODRIGUES DAMIANI

FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO E NITRETO DE ZINCO DEPOSITADOS
POR MAGNETRON SPUTTERING COM DIFERENTES PRESSÕES DE
ARGÔNIO, OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutora em Engenharia Elétrica

São Paulo

2014

LARISSA RODRIGUES DAMIANI

FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO E NITRETO DE ZINCO DEPOSITADOS
POR MAGNETRON SPUTTERING COM DIFERENTES PRESSÕES DE
ARGÔNIO, OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutora em Engenharia Elétrica

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Livre-Docente
Ronaldo Domingues Mansano

São Paulo

2014

Catálogo-na-publicação

Damiani, Larissa Rodrigues

Filmes de óxido de zinco e nitreto de zinco depositados por magnetron sputtering com diferentes pressões de argônio, oxigênio e nitrogênio / L.R. Damiani. -- São Paulo, 2014.

144 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Filmes finos 2.Processos de microeletrônica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano, por anos de paciência, apoio e dedicação, que foram indispensáveis à elaboração deste trabalho.

Aos queridos Prof. Dr. Jose Fernando Diniz Chubaci e Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca pelo carinho e discussões levantadas no meu exame de qualificação.

Aos estimados Eduardo Santos, Nelson Ordonez, Táris Mendes Germano, Antônio Carlos Silveira e Prof. Dr. Luis da Silva Zambom pelo auxílio com as análises de difratometria de raios-X.

Aos queridos técnico Marcos Rodrigues e Tiago Fiorini, do LAMFI-IFUSP, por toda a gentileza e atenção que recebi durante as análises de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford.

A toda a equipe da Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori, do LFF-IFUSP, em especial a Leonardo Sgubin e Fernanda Sá Teixeira, pela paciência e auxílio com as medidas de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X.

Ao amigo Dr. Emerson Roberto Santos, do PMT-EPUSP, pelo auxílio com medidas de Efeito Hall e transmitância óptica.

Ao ilustre Dr. Adir José Moreira, dos LSI-EPUSP, pelas imagens de microscopia eletrônica e por todas as conversas que já tivemos.

A todos os professores, técnicos e colegas do PSI-EPUSP, em especial Ricardo Rangel e Julio César dos Santos, pelo apoio na utilização dos equipamentos de caracterização e uso da sala limpa.

Ao Prof. Dr. Richard Landers, da IFGW-Unicamp, pelas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

Às adoráveis Profa. Dra. Teresa Maria Monteiro e Profa. Dra. Maria do Rosário Correia, do Instituto de Física da Universidade de Aveiro, por terem me acolhido tão bem em Portugal e pelo auxílio com medidas de fotoluminescência e espectroscopia Raman.

A toda minha família, especialmente aos meus pais, Vanda Maria dos Santos Damiani e Luiz Norberto Damiani, por todo o amor que recebo.

Àqueles que, de tão próximos e importantes, dispensam títulos e sobrenomes: Peter, Marina, Juliana, Alex, Michel, Teresa e Joana.

Ao CNPq e ao Banco Santander, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O óxido de zinco é um material semicondutor que apresenta alta transparência óptica no espectro visível, alta energia de ligação de éxcitons e piezoeletricidade. Por suas propriedades, ele é utilizado na área de sensores, eletrodos transparentes e dispositivos optoeletrônicos. No entanto, sua utilização ainda é limitada pela dificuldade de obtenção de condutividade tipo p, cujo principal dopante é o nitrogênio, devido à assimetria de dopagem ocasionada por defeitos intrínsecos do material, dopagem em valências diferentes das esperadas e formação de níveis de aceitadores profundos na banda proibida. A aplicação em dispositivos piezoelétricos também exige alta resistividade e ótimas propriedades cristalinas. Muitos processos de deposição estabelecidos hoje ainda utilizam altas temperaturas, o que impede sua deposição sobre superfícies ou substratos sensíveis a altas temperaturas. O objetivo deste trabalho é desenvolver técnicas de deposição de filmes de ZnO, principalmente em baixas temperaturas ($\leq 100^{\circ}\text{C}$), pelo método de *magnetron sputtering* de rádio frequência, para avaliar a influência dos gases de processo nas características estruturais, estequiométricas, elétricas e ópticas dos filmes. Para isso, foram obtidos filmes utilizando pressão total de argônio, e pressões parciais de argônio e oxigênio e argônio e nitrogênio, utilizando alvo cerâmico de óxido de zinco ou alvo metálico de zinco. Para alvo de ZnO, filmes com condutividade tipo n foram obtidos em ambiente de argônio, em condições que geraram deficiências de oxigênio. Filmes altamente resistivos foram obtidos com a utilização de pressão parcial de oxigênio no gás de processo, em condições que resultaram em filmes estequiométricos, inclusive com condutividade tipo p. Condutividade tipo p mais alta foi observada, apenas por ponta quente, para uma amostra obtida em argônio logo após a utilização de nitrogênio na câmara de processo, que provavelmente sofreu influência da dopagem não intencional do cobre, que foi identificado como um contaminante do processo devido à estrutura da câmara. Para alvo de Zn, observou-se a formação de nitreto de zinco, que demonstrou alta capacidade de oxidação em ambiente atmosférico, e portanto, transforma-se naturalmente ao longo do tempo ou por processos de oxidação térmica em ZnO dopado com nitrogênio. Filmes de ZnO produzidos a partir de nitreto de zinco foram os únicos dos testados que apresentaram fotoluminescência característica do ZnO, mesmo para processos onde não houve aquecimento intencional.

Palavras-chave: Óxido de zinco. Nitreto de zinco. Óxidos condutores transparentes. Sputtering reativo.

ABSTRACT

Zinc oxide is a multifunctional semiconductor, which presents high optical transparency in the visible range, high exciton binding energy and piezoelectricity. Due to its properties, ZnO is used in several areas, such as sensors, transparent electrodes and optoelectronics. However, its usage is still limited by the lack of p-type conductivity, which is very difficult to achieve because of intrinsic material defects, unwanted valence states of doping elements and formation of deep acceptor levels. Piezoelectric devices also demand high electrical resistivity and excellent crystallographic properties. Many current deposition processes still apply high temperatures, preventing material deposition onto temperature sensitive substrates and surfaces. The main goal of this investigation is to develop low temperature ($\leq 100^{\circ}\text{C}$) deposition techniques by radio frequency magnetron sputtering, to evaluate the influence of process gases in structural, stoichiometric, electrical and optical properties. Thin films were obtained using either pure argon, argon and oxygen or argon and nitrogen partial pressures, by sputtering ceramic ZnO or metallic Zn targets. For ZnO target, n-type conductivity was achieved in argon environment, by creating oxygen deficient films. High resistivity was observed by using oxygen partial pressure, resulting in stoichiometric material and changing carrier type from electrons to holes. Higher p-type conductivity was observed, only by Seebeck measurement, for a non-intentionally heavily doped sample, as there was copper originating from the deposition chamber. For Zn target, zinc nitride formation was observed, showing high capability of transforming itself into nitrogen-doped ZnO by air exposure or thermal annealing. ZnO films produced from zinc nitride were the only ones that exhibited photoluminescence, even when there was no intentional heating involved.

Keywords: Zinc oxide. Zinc nitride. Transparent conductive oxides. Reactive sputtering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da ligação iônica que forma o composto ZnO. Esferas azuis e vermelhas representam os elétrons da camada de valência dos átomos de zinco e oxigênio, respectivamente.	24
Figura 2 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do ZnO: (a)	33
Figura 3 – Estrutura WZ hexagonal de ZnO, com indicação de alguns planos cristalográficos utilizando os índices Miller-Bravais (<i>hkl</i>). Esferas cinzas e pretas representam respectivamente átomos de Zn e O ⁶⁰	34
Figura 4 – Representação dos espalhamentos (a) Stokes e (b) anti-Stokes, com seus estados virtuais em linha pontilhada e limites dos níveis vibracionais em linha cheia ⁷⁹	40
Figura 5 - Raio de luz incidindo do vácuo ($n_{\text{vácuo}} = 1$) a um meio qualquer ($n_{\text{meio}} > 1$), com ângulo de incidência θ_i diferente do ângulo de refração θ_r ⁹¹	44
Figura 6 – Taxa de deposição (<i>DR</i>) em função da P_{RF} para vazão de argônio e p_p igual a 5 mTorr e 10 mTorr	64
Figura 7 – Espectros RBS (em preto) com a porcentagem atômica obtida por simulação (em vermelho) para p_p igual a 5 mTorr e 10 mTorr e P_{RF} variando de 25 a 100 W	66
Figura 8 - Porcentagem atômica obtida por RBS com P_{RF} variando de 25 a 100 W, para (a) $p_p = 5$ mTorr e (b) $p_p = 10$ mTorr	66
Figura 9 – Espectro XPS para a amostra obtida com 100 W e 10 mTorr, mostrando os picos correspondentes aos subníveis de energia (a) O1s, (b) Zn2p _{3/2} e (c) Cu2p _{3/2}	68
Figura 10 – Difratomogramas de raios-X obtidos para amostras com $p_p = 5$ mTorr e P_{RF} variando de 25 a 100 W	69
Figura 11 - Difratomogramas de raios-X obtidos para amostras com $p_p = 10$ mTorr e P_{RF} variando de 25 a 100 W	69
Figura 12 - Difrátograma de raios-X obtido para o substrato de silício (100)	71
Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com p_p igual a 5 mTorr e P_{RF} (a) 25 W, (b) 50 W e (c) 100 W e com p_p igual a 10 mTorr e P_{RF} (d) 25 W, (e) 50 W e (f) 100 W	72
Figura 14 – Tamanho de grão em função da P_{RF} para vazão de argônio e p_p igual a 5 mTorr e 10 mTorr	73
Figura 15 – Taxa de deposição (<i>DR</i>) em função de % p_{pO_2} para $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr	74

Figura 16 - Espectros RBS (em preto) com a porcentagem atômica obtida por simulação (em vermelho) para $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 100$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%.....	76
Figura 17 – Porcentagem atômica obtida por RBS para $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 100$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%.	77
Figura 18 - Difrátogramas de raios-X obtidos para amostras de ZnO com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 100$ W e (a) $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10% e (b) $\%p_{pO_2}$ variando de 5 a 10%.....	78
Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr e $\%p_{pO_2}$ de (a) 0, (b) 5%, (c) 7,5% e (d) 10%	78
Figura 20 - Tamanho de grão em função da $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr	79
Figura 21 - Taxa de deposição (DR) das amostras ZnO/Si em função de $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr.....	80
Figura 22 – (a) Resistividade e (b) resistência de folha em função de $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr.....	81
Figura 23 - Espectros RBS (em preto) com a porcentagem atômica obtida por simulação (em vermelho) para filmes de ZnO/Si obtidos com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%.	82
Figura 24 - Porcentagem atômica obtida por RBS para filmes de ZnO/Si obtidos com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%.....	83
Figura 25 - Espectro XPS para a amostra obtida com 200 W e 10 mTorr e 100% Ar, mostrando os picos correspondentes aos subníveis de energia (a) O1s, (b) Zn2p _{3/2} e (c) Cu2p _{3/2}	84
Figura 26 - Difrátogramas de raios-X obtidos para filmes de ZnO/SiO ₂ /Si com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%.....	85
Figura 27 - Difrátogramas de raios-X obtidos para (a) filmes de ZnO/Si com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10% e (b) ampliação do difratograma do filme obtido com 100% Ar	85
Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr de ZnO/SiO ₂ /Si com $\%p_{pO_2}$ igual a (a) 0, (b) 5%, (c) 7,5% e (d) 10% e das amostras de ZnO/Si obtidas com $\%p_{pO_2}$ igual a (e) 0, (f) 5%, (g) 7,5% e (h) 10%	87
Figura 29 - Tamanho de grão em função da $\%p_{pO_2}$ para amostras de ZnO/SiO ₂ /Si e ZnO/Si obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr	88
Figura 30 – Índices de refração em função da $\%p_{pO_2}$ das amostras de ZnO/Si obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr.....	89

Figura 31 – Reflectância em função da $\%p_{pO_2}$ das amostras de ZnO/Si obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr.....	89
Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de seção transversal (à esquerda) dos filmes obtidos com T_D igual a (a) 45 min, (b) 60 min, (c) 90 min e (d) 120 min. À direita, o gráfico da espessura em função de T_D	91
Figura 33 - Razões atômicas M/ñ-M e Zn/O obtidas por EDS em função da espessura dos filmes.	92
Figura 34 – Porcentagem atômica e razão atômica em função da espessura dos filmes, obtidas por RBS	93
Figura 35 - Espectros RBS em função da espessura dos filmes de ZnO, com curvas experimentais em preto e simulação em vermelho.....	93
Figura 36 - Difratoograma de raios-X em função da espessura dos filmes de ZnO.....	94
Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica e tamanho de grão para filmes de ZnO/Si em função da espessura: (a) 190 nm, (b) 259 nm, (c) 395 nm e (d) 540 nm.....	95
Figura 38 – (a) Espectros de reflectância óptica e (b) reflectância média e mínima na faixa $400\text{ nm} > \lambda > 850\text{ nm}$	96
Figura 39 – (a) Espessura e (b) taxa de deposição das amostras de ZnO/Si em função de $\%p_{pN_2}$	98
Figura 40 - Espectros RBS para filmes de ZnO/Si em função de $\%p_{pN_2}$	100
Figura 41 – Porcentagem atômica obtida por RBS para filmes de ZnO/Si em função de $\%p_{pN_2}$	100
Figura 42 – Espectros XPS para oxigênio (O1s) das amostras (a) “100 W – 100% Ar (2)” e (b) “200 W – 100% Ar (2)”, com dados experimentais em preto, fit gaussiano em azul e convolução das gaussianas em vermelho	102
Figura 43 - Espectros XPS para zinco (Zn2p) das amostras “100 W – 100% Ar (2)” (esquerda e “200 W – 100% Ar (2)” (direita), com dados experimentais em preto e fit gaussiano em vermelho	102
Figura 44 - Espectros XPS para cobre (Cu2p) das amostras “100 W – 100% Ar (2)” (esquerda e “200 W – 100% Ar (2)” (direita), com dados experimentais em preto e fit gaussiano em vermelho	103
Figura 45 – Difratoogramas de raios-X para as amostras “100 W – 100% Ar (2)” e “200 W – 100% Ar (2)”, obtidas com 100% Ar	104
Figura 46 – (a) Espessura e (b) taxa média de deposição das amostras preliminares de $Zn_yO_xN_z$ em função da $\%p_{pN_2}$	106

Figura 47 – Espessura dos filmes recozidos de $Zn_yO_xN_z$ em função de T^0	106
Figura 48 – Resistência de folha das amostras de $Zn_xO_yN_z$ depositadas sobre sílica. Valores obtidos (a) logo após as deposições e (b) 9 meses após as deposições.	108
Figura 49 - Resistividade das amostras de $Zn_xO_yN_z$ depositadas sobre sílica, logo após a deposição, (a) em função da temperatura de recozimento e (b) em função do tempo de recozimento para $T^0 = 350^\circ\text{C}$	108
Figura 50 – Razões atômicas entre nitrogênio e oxigênio (em função de T^0) e entre zinco e cobre para amostras de $Zn_xO_yN_z$ depositadas sobre silício. Razões obtidas (a) logo após as deposições e (b) 9 meses após as deposições.	110
Figura 51 – Espectros RBS dos filmes de $Zn_xO_yN_z/\text{Si}$ obtidos com 90% Ar - 10% N_2	111
Figura 52 – Porcentagem atômica obtida por RBS para filmes de $Zn_xO_yN_z/\text{Si}$ obtidos com 90% Ar - 10% N_2	111
Figura 53 – Difrátogramas de raios-X em ângulo rasante dos filmes de $Zn_xO_yN_z$ obtidos com 90% Ar - 10% N_2 sobre (a) silício oxidado e (b) sílica fundida.	112
Figura 54 - Difrátogramas de raios-X em ângulo rasante dos filmes de $Zn_xO_yN_z$ obtidos com 80% Ar - 20% N_2 sobre (a) silício oxidado e (b) sílica fundida.	114
Figura 55 - Imagens de microscopia eletrônica das amostras preliminares obtidas com (a) 90% Ar - 10% - N_2 [(a1) superfície e (a2) seção transversal] e (b) 80% Ar - 20% N_2 [(b1) superfície e (b2) seção transversal]. Em (c), o perfil de corrosão da amostra 90% Ar - 10% - N_2	115
Figura 56 – Imagens de microscopia eletrônica para amostras de $Zn_xO_yN_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ com 90% Ar - 10% N_2 (a) a.d e recozidas a (b) 250°C , (c) 350°C e (d) 400°C e com 80% Ar - 20% - N_2 (a) a.d e recozidas a (b) 250°C , (c) 350°C e (d) 400°C	115
Figura 57 – Tamanho de grão das amostras de $Zn_xO_yN_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ em função de T^0	116
Figura 58 – Espectros de transmitância óptica de filmes de $Zn_xO_yN_z/\text{SiO}_2$ obtidos logo após as deposições, um mês após as deposições e nove meses após as deposições.	117
Figura 59 – Plot de Tauc das amostras 90% Ar – 10% N_2 para a determinação do <i>gap</i> óptico dos materiais, para (a) $T^0 = 350^\circ\text{C}$ (1h) e (b) $T^0 = 350^\circ\text{C}$ (2h).	118
Figura 60 – Espectros de Raman ressonante para as amostras de $Zn_xO_yN_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e $Zn_xO_yN_z/\text{SiO}_2$	119
Figura 61 – Fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra $Zn_xO_yN_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ obtida com 90% Ar – 10% N_2 e $T^0 = 400^\circ\text{C}$ em escala (a) linear e (b) log. Em (c), espectros normalizados obtidos em 14K e 290K e em (d) a variação da posição do pico NBE.	121

Figura 62 - Fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ obtida com 80% Ar – 20% N_2 e $T^0 = 400^\circ\text{C}$ em escala (a) linear e (b) log. Em (c), espectros normalizados obtidos em 14K e 290K e em (d) a variação da posição do pico NBE. 122

Figura 63 - Fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ obtida com 90% Ar – 10% N_2 a.d. em escala (a) linear e (b) log. Em (c), espectros normalizados obtidos em 14K e 290K e em (d) a variação da posição do pico NBE. 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de rede (a , b e c) do cristal de ZnO e espaçamento interplanar (d_{sp}) para o plano (002) da estrutura WZ hexagonal	35
Tabela 2 – Picos de XRD encontrados na literatura de ZnO, com seus planos cristalográficos representados por índices de Miller (hkl) e estruturas cristalinas correspondentes.....	36
Tabela 3 – Frequências (em cm^{-1}) de modos ópticos ativos em Raman para ZnO <i>bulk</i>	41
Tabela 4 – Picos de XRD encontrados na literatura de Zn_3N_2 , com seus planos cristalográficos representados por índices de Miller (hkl) e estruturas cristalinas correspondentes	46
Tabela 5 – Parâmetros da primeira série de deposições, de ZnO/SiO ₂ /Si com P_{RF} de 25 a 100 W e p_p valendo 5 e 10 mTorr, em ambiente de argônio	54
Tabela 6 - Parâmetros da segunda série de deposições, de ZnO/SiO ₂ /Si com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr, em ambiente de argônio e oxigênio	55
Tabela 7 - Parâmetros da terceira série de deposições, de ZnO/SiO ₂ /Si e ZnO/Si, com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr, em ambiente de argônio e oxigênio.....	55
Tabela 8 – Parâmetros da quarta série de deposições de ZnO/Si com $P_{RF} = 100$ W, $p_p = 10$ mTorr e T_D variando de 45 a 120 min.....	56
Tabela 9 - Parâmetros da quinta série de deposições de ZnO/Si, com P_{RF} igual a 100 e 200 W e $p_p = 10$ mTorr, em ambiente de argônio e nitrogênio	57
Tabela 10 – Parâmetros da sexta série de deposições, de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$ para amostras preliminares	58
Tabela 11 – Parâmetros da sexta série de deposições, de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$, $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2$ para amostras que sofreram tratamentos térmicos a até 400°C.....	59
Tabela 12 – Espessura (t) obtida por perfilometria das amostras de ZnO/SiO ₂ /Si obtidas com P_{RF} variando de 25 a 100 W	63
Tabela 13 - Porcentagem atômica e razão atômica Zn/Cu obtidos por XPS para a amostra depositada com 100 W a 10 mTorr	68
Tabela 14 - Espessura (t) obtida por perfilometria das amostras de ZnO/SiO ₂ /Si obtidas com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr com $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%	74
Tabela 15 – Resistência de folha, resistividade e tipo de portador obtidos por efeito Hall função de $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr	75

Tabela 16 – Espessura (t) dos filmes de ZnO/Si obtidos com $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%	80
Tabela 17 - Porcentagem atômica e razão atômica Zn/Cu obtidos por XPS para a amostra depositada com 100% Ar, 100 W e 10 mTorr	84
Tabela 18 - Resistência de folha (R_s), resistividade e tipo de portador obtida por efeito Hall das amostras de ZnO/Si obtidas com t variando de 190 a 540 nm.....	91
Tabela 19 – Índices de refração para filmes de ZnO/Si em função da espessura.....	95
Tabela 20 - Resistência de folha (R_s), resistividade e tipo de portador obtida por efeito Hall das amostras de ZnO/Si obtidas com P_{RF} igual a 100 e 200 W e $\%p_{pN_2}$ variando de 0 a 30%.....	99
Tabela 21 - Porcentagem atômica e razão atômica Zn/Cu obtidos por XPS para as amostras depositadas com 100% Ar	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AZO	Aluminium Zinc Oxide
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
DI	Deionizado
DLE	Deep-Level Emission
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum
GZO	Gallium Zinc Oxide
ICDD	International Center for Diffraction Data
ITO	Indium Tin Oxide
IZO	Indium Zinc Oxide
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Light Emitting Diode
LO	Longitudinal-Optical
LT	Low Temperature
NBE	Near-Band-Edge
n-ZnO	ZnO dopado tipo n
OLED	Organic Light Emitting Diode
PLD	Pulsed Laser Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
p-ZnO	ZnO dopado tipo p
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
RCA	Radio Corporation of America
RF	Radio Frequency
RT	Room Temperature
SAW	Surface Acoustic Wave
SEM	Scanning Electron Microscopy
TCO	Transparent Conductive Oxide
TES	Two-Electron Satellite

TO	Transverse Optical
UV	Ultravioleta
WZ	Wurzita
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
ZB	Zinc Blende

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{BG}	Energia de <i>band gap</i> intrínseco
eV	Elétron-Volt
Ω	Ohm
m	Metro
E_{EB}	Energia de ligação de éxcitons
V_O	Vacância de oxigênio
Zn_i	Átomo intersticial de zinco
σ	Condutividade elétrica
N	Densidade de portadores livres
μ	Mobilidade de portadores
S	Siemen
ρ	Resistividade elétrica
O_i	Átomo intersticial de oxigênio
°C	Graus Celcius
K_{Zn}	Substituição de um átomo de zinco por potássio
Cu_{Zn}	Substituição de um átomo de zinco por cobre
N_O	Substituição de um átomo de oxigênio por nitrogênio
$(N_2)_O$	Substituição de um átomo de oxigênio por uma molécula N ₂
R_S	Resistência de folha
R_Ω	Resistência elétrica
L	Comprimento da estrutura tridimensional
A_{st}	Área de seção transversal da estrutura tridimensional
W_0	Largura da estrutura tridimensional
sq	Quadrado
□	Quadrado
hkl	Índices de Miller
$hkil$	Índices de Miller-Bravais
a	Parâmetro de rede correspondente ao eixo a do cristal
b	Parâmetro de rede correspondente ao eixo b do cristal
c	Parâmetro de rede correspondente ao eixo c do cristal

d_{sp}	Distância interplanar
n	Ordem do pico de difração
λ	Comprimento de onda
$\text{\AA}$	Ângstron
θ	Ângulo
P_{RF}	Potência de processo
R_{At}	Razão atômica
$(\%)El$	Porcentagem atômica do elemento
h	Constante de Planck
ν	Frequência de radiação
c_0	Velocidade da luz no vácuo
BEx	Éxcitons ligados a portadores
FEx	Éxcitons livres
$\%R$	Porcentagem de reflectância óptica
$\%T$	Porcentagem de transmitância óptica
$\%A$	Porcentagem de absorbância óptica
I_0	Radiação eletromagnética incidente
α	Coefficiente de absorção
t	Espessura
T	Transmitância óptica expressa em valor decimal
E_{opt}	Energia de <i>band gap</i> óptico
m_r^*	Massa efetiva reduzida
π	Pi
n	Índice de refração
θ_i	Ângulo de incidência da radiação no vácuo
θ_r	Ângulo de refração da radiação no meio
$n_{vácuo}$	Índice de refração no vácuo
n_0	Índice de refração do ar
v_{meio}	Velocidade da luz no meio
n_{camAr}	Índice de refração da camada antirrefletora
n_{sub}	Índice de refração do substrato
t_{camAr}	Espessura física da camada antirrefletora
X	Eletronegatividade

X_{Zn}	Eletronegatividade do zinco
X_O	Eletronegatividade do oxigênio
X_N	Eletronegatividade do nitrogênio
ΔH	Entalpia de formação
ΔH_{ZnO}	Entalpia de formação do óxido de zinco
$\Delta H_{Zn_3N_2}$	Entalpia de formação do nitreto de zinco
J	Joule
mol	Quantidade de substância
l	Litro
min	minuto
t_{SiO_2}	Espessura do óxido de silício
Hz	Hertz
V_{DC}	Potencial negativo autoinduzido
p_p	Pressão de processo
Torr	Torr
“	Polegada
g	Grama
T_D	Tempo de deposição
F_{Ar}	Vazão de argônio
D_p	Densidade de potência
d_T	Diâmetro do alvo
W	Watt
sccm	Centímetro cúbico padrão por minuto
V	Volt
DR	Taxa de deposição
$\%p_{pO_2}$	Porcentagem de pressão parcial de oxigênio
F_{O_2}	Vazão de oxigênio
$\%p_{pN_2}$	Porcentagem de pressão parcial de nitrogênio
F_{N_2}	Vazão de nitrogênio
T^0	Temperatura de recozimento
A	Ampère
G	Gauss
°	Grau

v_{Tq}	Velocidade térmica de portadores próximos à ponta quente
v_{Tf}	Velocidade térmica de portadores distantes da ponta quente
u	Unidade de massa atômica
M	Metal
$\tilde{n}\text{-}M$	Não-metal
h	Hora
cm^{-1}	Número de onda
K	Kelvin
D^0X	Éxcitons ligados a doadores
A^0X	Éxcitons ligados a aceitadores

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1. Óxidos condutores transparentes (TCOs).....	23
2.2. Óxido de zinco (ZnO).....	24
2.3. Propriedades	26
2.3.1. Condutividade e resistividade elétrica.....	26
2.3.1.1. Dopantes tipo n (n-ZnO).....	27
2.3.1.2. Dopantes tipo p (p-ZnO).....	28
2.3.1.2.1. Grupo 1 (I A).....	29
2.3.1.2.2. Grupo 11 (I B)	29
2.3.1.2.3. Nitrogênio como dopante	30
2.3.2. Resistência de folha	31
2.3.3. Cristalinidade.....	32
2.3.4. Estequiometria e porcentagem atômica.....	37
2.3.5. Fotoluminescência	37
2.3.6. Modos vibracionais (Raman ressonante).....	39
2.3.7. Reflectância, transmitância e <i>band gap</i> óptico	41
2.3.8. Índice de refração	43
2.4. Nitreto de zinco	45
2.5. Principais aplicações	47
2.5.1. ZnO resistivo	47
2.5.2. ZnO tipo p.....	48
2.5.3. Nitreto de zinco	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1. Processos de fabricação	49
3.1.1. Limpeza dos substratos.....	49
3.1.1.1. Silício para oxidação	49
3.1.1.2. Silício para deposição direta por sputtering	50
3.1.1.3. Sílica fundida.....	50
3.1.2. Oxidação térmica seca	50
3.1.3. Deposição por <i>magnetron sputtering</i> via fonte RF	51

3.1.3.1.	Deposição de ZnO sobre silício oxidado variando a potência RF de 25 a 100 W, com pressão de 5 e 10 mTorr em ambiente de argônio	53
3.1.3.2.	Deposição de ZnO sobre silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr	54
3.1.3.3.	Deposição de ZnO sobre silício e silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 200$ W	55
3.1.3.4.	Deposição de ZnO sobre silício, variando o tempo de deposição com $P_{RF} = 100$ W	56
3.1.3.5.	Deposição de ZnO sobre silício, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio com $P_{RF} = 100$ e 200 W	56
3.1.3.6.	Deposição de $Zn_xO_yN_z$ sobre silício, silício oxidado e sílica fundida, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio, com alvo de Zn e $P_{RF} = 200$ W ...	57
3.2.	Caracterização dos filmes	60
3.2.1.	Prova de ponta quente (tipo de portador)	61
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1.	Deposição de ZnO sobre silício oxidado variando a potência RF de 25 a 100 W, com pressão de 5 e 10 mTorr em ambiente de argônio	63
4.1.1.	Caracterização básica: espessura e taxa de deposição	63
4.1.2.	Caracterização estequiométrica: Porcentagem atômica e impurezas	64
4.1.3.	Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia	68
4.1.4.	Conclusões parciais da primeira série de deposições	73
4.2.	Deposição de ZnO sobre silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr	73
4.2.1.	Caracterização básica: espessura e taxa de deposição	74
4.2.2.	Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador .	75
4.2.3.	Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas	75
4.2.4.	Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia	77
4.2.5.	Conclusões parciais da segunda série de deposições.....	79
4.3.	Deposição de ZnO sobre silício e silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr	79
4.3.1.	Caracterização básica: espessura e taxa de deposição	80
4.3.2.	Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador .	81
4.3.3.	Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas	82
4.3.4.	Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia	84

4.3.5.	Caracterização óptica: índice de refração e reflectância	88
4.3.6.	Conclusões parciais da terceira série de deposições.....	89
4.4.	Deposição de ZnO sobre silício, variando o tempo de deposição com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr	90
4.4.1.	Caracterização básica: espessura e taxa de deposição.....	90
4.4.2.	Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador .	91
4.4.3.	Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas	92
4.4.4.	Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia	94
4.4.5.	Caracterização óptica: índice de refração e reflectância	95
4.4.6.	Conclusões parciais da quarta série de deposições.....	96
4.5.	Deposição de ZnO sobre silício, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio com $P_{RF} = 100$ e 200 W	97
4.5.1.	Caracterização básica: espessura e taxa de deposição.....	97
4.5.2.	Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador .	98
4.5.3.	Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas	99
4.5.4.	Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia	103
4.5.5.	Conclusões parciais da quinta série de deposições.....	104
4.6.	Deposição de $Zn_xO_yN_z$ sobre silício, silício oxidado e sílica fundida, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio, com alvo de Zn e $P_{RF} = 200$ W.....	105
4.6.1.	Caracterização básicas: espessura, taxa de deposição e coloração.....	105
4.6.2.	Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador	107
4.6.3.	Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas	109
4.6.4.	Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia	112
4.6.5.	Caracterização óptica: índice de refração e transmitância.....	116
4.6.6.	Caracterização óptica: Raman e fotoluminescência	118
4.6.7.	Conclusões parciais da sexta série de deposições	124
5.	CONCLUSÕES.....	125
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	127
	PUBLICAÇÕES	128
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

1. INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor considerado multifuncional, pela sua enorme gama de aplicações. Quando dopado, o ZnO se torna eletricamente condutivo, exibindo também transparência à faixa visível do espectro solar. Por isso, ele pertence a uma classe de materiais conhecida como óxidos condutores transparentes (TCOs, do inglês *Transparent Conductive Oxides*). Devido às suas propriedades, filmes de TCO são amplamente utilizados em aplicações que exigem eletrodos transparentes, como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), *displays* de tela plana (LCDs) e células solares orgânicas.

Atualmente, todos os TCOs amplamente utilizados, tanto na área acadêmica quanto industrialmente, possuem condutividade tipo n. Por este motivo, é de extremo interesse o desenvolvimento de outros tipos de TCOs que apresentem condutividade tipo p, pois isto possibilita a formação de junções p-n totalmente transparentes, além de dispositivos que se favoreçam das características específicas de cada TCO.

Para que filmes de ZnO possam ser produzidos com dopantes tipo p, acredita-se ser necessário suprimir defeitos estruturais geradores de condutividade tipo n. Por isso, é reconhecida a necessidade de produção de filmes não dopados de ZnO com excelentes propriedades estruturais. Para que isso seja alcançado, o estudo da incorporação de oxigênio nos filmes é essencial, buscando parâmetros que resultem em filmes altamente estequiométricos. Além disso, aplicações piezoelétricas exigem, além de alto nível de cristalinidade, também alta resistividade, propriedades altamente influenciadas pela estequiometria e qualidade estrutural.

O nitrogênio vem há alguns anos sendo estudado por diversos grupos de pesquisa no mundo como possível dopante tipo p para ZnO (ZnO:N). No entanto, a eficácia da dopagem ainda é um tema controverso na comunidade científica. Há na literatura trabalhos que indicam o nitrogênio como o dopante ideal para p-ZnO. Experimentalmente, o nitrogênio foi o elemento que mais produziu resultados satisfatórios. Por outro lado, alguns pesquisadores afirmam ser impossível conseguir esta dopagem, devido à baixa solubilidade do nitrogênio na estrutura do ZnO, sugerindo que resultados de filmes de p-ZnO foram obtidos apenas temporariamente ou devido a erros de interpretação dos resultados de caracterização. Recentemente, levantou-se a possibilidade de produzir ZnO:N por meio da deposição de um

outro elemento, o nitreto de zinco (Zn_3N_2 em sua forma estequiométrica, mas reportado na literatura como Zn_xN_y quando não há certeza sobre sua composição) ¹.

Há várias técnicas de deposição de filmes de ZnO. Dentre elas, as principais são *magnetron sputtering* de corrente contínua (DC) e rádio frequência (RF), *spray* pirólise, deposição por laser pulsado (PLD) e deposição por vapor químico (CVD). O método de *magnetron sputtering* se destaca dos demais por produzir filmes de orientação cristalina controlada, crescidos a temperaturas relativamente baixas, que apresentam boa adesão ao substrato e alta densidade ².

O objetivo deste trabalho é desenvolver técnicas de deposição de ZnO pelo método de RF *magnetron sputtering*, com argônio puro e com misturas argônio/oxigênio e argônio/nitrogênio. O estudo dos efeitos de pressão parcial de oxigênio visa estabelecer parâmetros, em baixas temperaturas (sem aquecimento intencional do substrato), capazes de suprimir defeitos intrínsecos dos filmes, resultando principalmente em boas qualidades estruturais e estequiométricas. Uma vez estabelecidos, estes parâmetros poderão ser utilizados para a produção, inclusive sobre substratos poliméricos, de filmes altamente resistivos (sem dopante) para aplicações piezoelétricas ou de filmes tipo n para serem empregados como eletrodo transparente, utilizando alvos de ZnO com dopantes doadores. A análise da pressão parcial de nitrogênio visa à obtenção de ZnO dopado com nitrogênio, para que seja definida sua forma de solubilidade e condutividade, no qual optou-se pela alternativa de produção de nitreto de zinco seguida de oxidação. Para isso, além da variação da pressão parcial de gases (argônio, oxigênio e nitrogênio), parâmetros como densidade de potência RF, tempo de deposição, pressão de processo e tipo de alvo de *sputtering* também foram variados, a fim de observar sua influência nas características estequiométricas, estruturais, elétricas e ópticas dos filmes de ZnO.

Este trabalho está dividido em capítulos. No capítulo 2, é apresentada a revisão da literatura, com introdução a condutores transparentes, conceitos sobre ZnO, principais técnicas de deposição e aplicações. No capítulo 3, é descrito o procedimento experimental do trabalho, contendo preparação das amostras, parâmetros de deposição e técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos durante a caracterização dos filmes. No capítulo 5, as conclusões do trabalho são apresentadas. No capítulo 6, é apresentada a sugestão de trabalhos futuros que possam complementar os estudos apresentados aqui.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica sobre filmes de óxido de zinco, destacando principais materiais utilizados como dopantes, propriedades desejadas e aplicações. Também é feita uma introdução ao nitreto de zinco, com as propriedades levantadas pela comunidade científica até o presente.

2.1. Óxidos condutores transparentes (TCOs)

Óxidos condutores transparente são materiais cerâmicos que, na forma de filmes finos ou nanoestruturas, apresentam baixa resistividade elétrica e alta transmitância óptica na faixa do espectro eletromagnético visível ao olho humano. Estes materiais se destacam dos demais óxidos (como o óxido de silício, por exemplo) porque a grande maioria dos materiais transparentes são isolantes elétricos. Para que estes óxidos metálicos conduzam satisfatoriamente para serem utilizados como eletrodos transparentes, é necessário que o material seja degenerado, ou seja, apresente alta concentração de portadores livres devido ao alto nível de dopagem do material. Todos os TCOs amplamente utilizados, incluindo o ZnO, possuem condutividade tipo n.

De acordo com Ravichandran *et al*³, para um material ser satisfatoriamente utilizado como TCO, deve obedecer aos seguintes critérios: (i) alta condutividade elétrica; (ii) alta mobilidade de portadores; (iii) alta transparência; (iv) índice de refração compatível para capturar e emitir luz; (v) facilidade de processamento; (vi) alta estabilidade; (vii) baixa toxicidade e (viii) baixo custo. Dentre os TCOs conhecidos, o que apresenta melhor balanço dos primeiros cinco itens é o óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, conhecido como ITO), devido principalmente à sua ótima combinação de transparência óptica e condutividade elétrica. Atualmente, ele é o TCO mais utilizado na indústria, sendo que a maior parte da sua demanda vem da área de *displays*. Nesta área, no primeiro semestre de 2012, o ITO representou cerca de 93% dos filmes transparentes utilizados, sendo que todos os outros óxidos metálicos (como ZnO e SnO_2) representaram, juntos, apenas 6%⁴.

O índio, no entanto, é um material escasso. Por possuir crescente demanda, seu preço vem aumentando a cada dia. Devido a suas limitações, pesquisadores em todo o mundo vêm procurando alternativas capazes de substituir comercialmente o ITO. Recentemente, pesquisadores da *North Carolina State University* reportaram a deposição de ZnO com

concentrações ótimas de gálio e alumínio, com características óticas e elétricas comparáveis às do ITO ⁵. ZnO dopado com alumínio também foi apontado como o TCO que apresenta o melhor balanço entre os itens de (iii) a (viii) dos critérios expostos, tornando seu estudo muito promissor para a substituição do ITO ³. Especialistas da empresa NanoMarkets estimam que, em 2019, o ITO será responsável por apenas 60% do mercado de condutores transparentes, com o desenvolvimento de outros materiais ⁶.

2.2. Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco (de fórmula química ZnO) é um material inorgânico semicondutor do grupo II-VI (zinco e oxigênio, respectivamente, pertencem aos grupos 12 (II B) e 16 (VI A) da tabela periódica). Ao reagirem, os átomos de zinco (metal) e oxigênio (não-metal) são unidos principalmente por meio de ligação iônica, resultando em íons Zn^{2+} e O^{2-} , que exercem atração eletrostática entre si. Esta atração eletrostática permite a formação do retículo cristalino de ZnO. Na natureza, o ZnO ocorre na forma mineral, denominada zincite ⁷. No entanto, devido à sua demanda comercial, grande parte do material é produzida sinteticamente.

Figura 1 – Representação da ligação iônica que forma o composto ZnO. Esferas azuis e vermelhas representam os elétrons da camada de valência dos átomos de zinco e oxigênio, respectivamente.

É um material praticamente insolúvel em água e álcool, mas é solúvel em grande parte dos ácidos, pois seu ânion O^{2-} reage com o cátion H^+ , obedecendo à reação [A] de dissolução química ⁸:

Esta característica o torna um material de fácil corrosão úmida, sendo comumente utilizadas para este fim soluções contendo ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido acético (CH_3COOH), dentre outros compostos. As reações químicas que ocorrem entre ZnO e os ácidos mencionados são respectivamente mostradas em [B], [C] e [D] ⁹:

Considerando a facilidade de corrosão, em comparação com os outros dois principais TCOs, o ZnO é o melhor material, seguido por In_2O_3 e SnO_2 ¹⁰.

O ZnO é um material relativamente macio, com dureza aproximada de 4,5 na escala Mohs (que tem valor 1 para minerais facilmente arranháveis e 10 para diamante, mineral mais duro de todos). SnO_2 e In_2O_3 possuem dureza estimada em 7 e 5, respectivamente ^{11,10}. Em termos de toxicidade, o zinco é o metal menos nocivo entre os utilizados em TCOs mais comuns ¹⁰, sendo também encontrado em cosméticos, medicamentos e alimentos.

ZnO possui alto valor de *band gap* intrínseco (E_{BG}), comumente reportado como 3,37 eV em temperatura ambiente para fase cristalina ¹². No entanto, devido a defeitos estruturais, já foram observados valores que variam entre 3,1 e 4,1 eV na literatura ¹³. Fótons com energias abaixo do valor de E_{BG} não são absorvidos pelo material e, portanto, quando na forma de filmes finos ou nanoestruturas, ZnO apresenta transparência óptica no espectro visível (transmitância óptica em torno de 80%). Logo, todos os TCOs, como SnO_2 (3,6 eV) e In_2O_3 (> 3,6 eV) ¹⁴ possuem E_{BG} alto quando comparados a outros semicondutores não transparentes, como o Si (1,12 eV) ¹⁵ ou GaAs (1,43 eV) ¹⁶. Quando dopado, o ZnO apresenta baixa resistividade elétrica (da ordem de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, para dopagem com alumínio).

Outra característica do ZnO é sua alta energia de ligação de éxcitons (E_{EB}), em torno de 60 meV. Esta propriedade quantifica a dificuldade com que éxcitons são dissociados termicamente e, portanto, quanto maior o valor de E_{EB} , temperaturas cada vez mais altas são necessárias para dissociá-los. Um éxciton é definido como o par resultante da ligação entre um elétron num estado excitado e uma lacuna, por interação coulombiana. Este par é capaz de se mover através do cristal transportando energia, podendo se aniquilar ao se recombinar, emitindo energia (por exemplo, um fóton). Eventualmente, esta energia excitará um outro elétron, estabelecendo um novo par ¹⁷. Altas energias de ligação de éxcitons são favoráveis em dispositivos luminescentes, onde os éxcitons decaem radiativamente ¹⁸. O alto valor de energia de ligação de éxcitons permite que dispositivos ópticos operem em temperatura ambiente e, no caso do ZnO, seu valor de E_{EB} permite a operação em temperaturas ainda maiores, pois os éxcitons formados no material são altamente estáveis. Estas propriedades (altos valores de E_{BG} e E_{EB}) tornam o ZnO particularmente apropriado para a fabricação de dispositivos emissores de luz ultravioleta, como LEDs e lasers, que poderão operar em temperatura ambiente, uma vez que esteja disponível ZnO tipo p de boa qualidade ¹³. Lasers

baseados em emissão de éxcitons geralmente produzem ganhos maiores do que os baseados em recombinação de portadores livres ¹⁹.

O ZnO como um semicondutor tipo n (n-ZnO) é utilizado em diversas aplicações, como sensores, células solares e qualquer dispositivo que demande eletrodos transparentes. Ele pode ser facilmente dopado com elementos do grupo 13 (III A) da tabela periódica, como alumínio. O n-ZnO é um dos candidatos a substituir comercialmente o óxido de índio dopado com estanho (ITO), devido à sua condutividade elétrica e transparência no espectro visível, características que classificam o ITO e o ZnO como óxidos condutores transparentes (TCOs).

Devido a defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio (V_O) e átomos intersticiais de zinco (Zn_i), o ZnO intrínseco possui condutividade, mesmo que baixa, tipo n, pois os defeitos formam níveis de energia rasos próximos ao máximo da banda de condução. Para que um filme de ZnO possua condutividade tipo p (p-ZnO), é necessário, além da incorporação de um material dopante aceitador, que a estrutura do filme seja a mais perfeita possível, para que não haja compensação de portadores devido a defeitos.

2.3. Propriedades

São apresentadas nesta seção as principais propriedades relativas aos filmes ZnO discutidas neste trabalho, destacando a definição e a importância de cada uma. Também é feita uma introdução ao nitreto de zinco (Zn_3N_2), com o resumo de suas propriedades.

2.3.1. Condutividade e resistividade elétrica

Condutividade elétrica (σ) é definida como a medida da habilidade de um material de conduzir corrente elétrica, definida de modo a não depender da geometria. De acordo com a equação de Boltzmann, a condutividade de um material semicondutor é dada pela eq.(1).

$$\sigma = Ne\mu \left[\frac{S}{cm} \right] \quad (1)$$

onde N representa a densidade de portadores livres, μ a mobilidade dos portadores e e a carga do elétron ²⁰. Portanto, a condutividade é diretamente proporcional à densidade e à mobilidade de portadores.

A resistividade (ρ), parâmetro comumente encontrado na literatura para designar propriedades elétricas dos filmes, é expressa como o inverso da condutividade, de acordo com a eq.(2). ρ define a capacidade de um material de se opor à passagem de corrente elétrica.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} [\Omega.cm] \quad (2)$$

Valores da literatura encontrados para ZnO dependem muita das condições de processo e tipo de dopante, e serão detalhadamente discutidos nas seções 2.3.1.1 e 2.3.1.2.

2.3.1.1. Dopantes tipo n (n-ZnO)

Como já explicitado, o n-ZnO é um forte candidato à substituição do ITO na aplicação de eletrodo transparente. Os dopantes doadores de elétrons são elementos do grupo 13 (III A), como alumínio (ZnO:Al, conhecido como AZO), gálio (ZnO:Ga, ou GZO), ou índio (ZnO:In, ou IZO). Dentre eles, o alumínio é o dopante mais comum, mas não há um elemento dopante favorito para ZnO (como estanho para In₂O₃) devido à mudança de características apresentadas em diferentes métodos de deposição para cada um dos elementos. Segundo Lee *et al*²¹, para o métodos sol-gel, o AZO apresenta melhores resultados na estrutura cristalina do filme, ocasionando melhor condutividade. Sim *et al*²² apontam o GZO como o material que concentra melhores características ópticas e elétricas para filmes produzidos por *sputtering*, com 89% de transmitância óptica no espectro visível e resistividade de $3,61 \times 10^{-4} \Omega.cm$. Para o método de *spray* pirólise, Nunes *et al*²³ apontam melhores resultados para filmes de IZO, apresentando transmitância óptica de 90% e resistividade de $5.9 \times 10^{-3} \Omega.cm$, após tratamento térmico.

Elementos do grupos 13 são utilizados principalmente para melhorar a condutividade elétrica dos filmes de ZnO. Também são encontrados na literatura trabalhos em que a dopagem é feita com elementos do grupo 14 (IV A), como estanho (ZnO:Sn, ou TZO), sendo que este tipo de dopagem é mais utilizada para aplicações em sensores, apesar de apresentarem grande aumento na condutividade²⁴.

Chen *et al*²⁵ utilizaram intencionalmente hidrogênio como dopante tipo n, por RF *magnetron sputtering*, com concentração de 60% argônio e 40% H₂ no gás de processo, alcançando resistividade de $2 \times 10^{-4} \Omega.cm$ e transmitância óptica média de 80%. Liu *et al* sugerem que a condutividade tipo n aumente na presença de hidrogênio porque ele promove a formação de filmes ricos em zinco, aumentando, portanto, os defeitos estruturais doadores²⁶. Apesar de apresentar ótimos resultados experimentais, este fenômeno não está completamente entendido até o momento.

2.3.1.2. Dopantes tipo p (p-ZnO)

O desenvolvimento de dispositivos baseados em ZnO, como lasers de diodo, ou sensores de gás baseados em homojunção, demanda que o material seja depositado, com boas qualidades, com condutividades tipo n e tipo p. No entanto, a falta de produção confiável e estável de p-ZnO é um problema há muitos anos, devido às limitações assimétricas de dopagem²⁷. Diversos autores sugerem que a dificuldade na formação de p-ZnO é devida à autocompensação de aceitadores, resultante da formação de defeitos espontâneos, como vacâncias de oxigênio (V_O) e átomos intersticiais de zinco (Zn_i), sendo o último apontado como principal causador da condutividade intrínseca tipo n. A contaminação por hidrogênio também é apontada como causadora de condutividade tipo n em diversos trabalhos²⁵.

Para alcançar dopagem tipo p confiável em ZnO, os defeitos nativos que atuam como doadores de elétrons devem ser suprimidos. Por este motivo, Lee *et al*²⁸ apontam a importância de estabelecer parâmetros de produção confiável de filmes não dopados de ZnO, de baixa condutividade, para que a dopagem tipo p seja então feita de maneira mais fácil e estável. Em seu trabalho, filmes de ZnO tipo p foram obtidos com resistividade na ordem de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, por RF *magnetron sputtering*, em ambiente rico em oxigênio. A condutividade foi atribuída a átomos intersticiais de oxigênio (O_i) no filme, que resultaram também da difusão do substrato que continha oxigênio. Resultados similares foram obtidos por Ilyas *et al*²⁹, que produziu filmes tipo p sem dopantes apenas com o recozimento em ar das amostras. A resistividade mínima observada foi de $1,89 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, atribuída à redução de Zn_i e ao aumento de O_i . Hazra *et al*³⁰ reportaram a fabricação de uma homojunção p-n de ZnO sem elementos dopantes, sendo o p-ZnO produzido por CVD seguido de recozimento em oxigênio, a 220°C , que reduziu as vacâncias de oxigênio do filme, promovendo condutividade tipo p (resistividade igual a $1,2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$). O filme n-ZnO foi produzido por DC *sputtering* em ambiente de 100% argônio, que promoveu excesso de zinco, resultando em resistividade igual a $1,8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Diversos elementos dopantes foram intencionalmente utilizados com o intuito de alcançar condutividade tipo p ou alta resistividade em ZnO. Há relatos de dopagens feitas com elementos do grupo 1 (I A) e 11 (I B), que atuam como elementos aceitadores ao substituir o átomo de zinco, e também elementos do grupo 15 (V A), que atuam como aceitadores ao substituir o átomo de oxigênio.

2.3.1.2.1. Grupo 1 (I A)

Filmes de ZnO dopados com lítio (ZnO:Li, ou LZO) são encontrados na literatura com a intenção de torná-lo altamente resistivo para aplicações em dispositivos piezoelétricos. Este tipo de aplicação exige resistividade igual ou superior a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, além de orientação cristalina ao longo do eixo c do cristal (ZnO monocristalino) de estrutura WZ hexagonal. A dopagem aceitadora por lítio (Li_{Zn}) atua apenas como compensadora dos defeitos estruturais doadores, tornando o filme altamente resistivo ^{31,32}. No entanto, Rao *et al* ²⁷ reportaram a deposição de filmes de ZnO por *spray* pirólise pelo método de dopagem aceitadora dupla (*dual acceptor*), utilizando Li e N simultaneamente como dopantes tipo p. Foi alcançada resistividade mínima de $35,8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Para dopagem com sódio (ZnO:Na), Lin ³³ *et al* conseguiram resistividade mínima de $12 \Omega \cdot \text{cm}$ em substrato de quartzo e $93 \Omega \cdot \text{cm}$ em substrato de vidro, atribuindo a diferença à melhor cristalinidade obtida no filme de ZnO sobre quartzo.

Xu *et al* ³⁴ fabricaram filmes de ZnO com dopagem por potássio (ZnO:K), reportando que recozimento com temperaturas acima de 600°C causam a dopagem tipo K_{Zn} , onde o potássio ocupa posição substitucional do zinco na rede. Também foi apontada a relação entre boa qualidade cristalina dos filmes e a intensidade da emissão na faixa ultravioleta, estudada por difração de raios-x e fotoluminescência. No entanto, não há medidas elétricas em seu trabalho.

2.3.1.2.2. Grupo 11 (I B)

De acordo com Yan *et al* ³⁵, no cristal de ZnO, elementos do grupo I B, como cobre e prata, apresentam energia de formação em local substitucional muito menor do que em locais intersticiais. Portanto, estes materiais vêm sendo estudados como dopantes, pois o potencial de formação de defeitos doadores de autocompensação é teoricamente menor do que em dopagem por elementos de outros grupos. No entanto, a energia de ionização destes materiais é alta, o que dificulta a sua incorporação.

A dopagem por cobre (ZnO:Cu) é uma das alternativas, e ocorre efetivamente com a substituição do íon Zn^{2+} pelo Cu^{1+} , que atua como dopante aceitador. O raio iônico do Cu^{1+} (98 pm) é mais compatível com o do Zn^{2+} (83 pm) do que o do íon Ag^{1+} (113 pm), o que o torna o cobre um bom candidato ³⁶. Zhou *et al* ³⁷ fabricaram pó de ZnO por meio de método de banho químico, reportando uma grande redução na condutividade tipo n em relação ao pó

de ZnO fabricado sem dopantes, atribuindo o fenômeno à substituição Cu_{Zn} . Kim *et al* ³⁸ fabricaram filmes de ZnO:Cu por PLD, reportando que, quando crescidos em ambiente com pouco oxigênio, os filmes de ZnO apresentam condutividade tipo n. Conforme a pressão parcial de oxigênio aumenta, a resistividade tipo n aumenta até ser revertida para tipo p, devido à menor incorporação de cobre metálico no filme, que atua como impureza doadora, e à supressão de defeitos intrínsecos. A amostra obtida com condutividade tipo p apresentou resistividade de $1,5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Zhao *et al* ³⁹ reportaram a deposição de filmes de ZnO por método de banho químico com dopagem aceitadora dupla (Cu e N), com o intuito de estudar propriedades ópticas e estruturais. A concentração atômica de 2% de cobre ocasionou uma melhora nas características estruturais em comparação a amostras intrínsecas e com concentrações superiores, associada à redução do estresse nos filmes. No entanto, a transmitância óptica tende a reduzir com maior incorporação de cobre. Pan *et al* ⁴⁰ fabricaram filmes de ZnO dopado com cobre e enxofre sobre substrato de quartzo, pelo método de RF *magnetron sputtering*. Segundo ele, a liga $ZnO_{1-x}S_x$ sofre uma forte variação na energia da sua banda de valência devido à incorporação de S. Com uma pequena incorporação, a banda de valência sofre um forte aumento, o que pode ser utilizado para reduzir o nível de aceptadores (*shallow acceptors*), como Cu_{Zn} , otimizando a eficiência de dopagem e estabilidade do p-ZnO. Em seu trabalho, foi reportada resistividade mínima tipo p de $2,9 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

Outro possível elemento dopante do grupo 11 é a prata (ZnO:Ag). Myers *et al* ⁴¹ recentemente reportaram a deposição de filmes de ZnO por PLD sobre substratos de safira aquecidos. Para a temperatura de 500°C, foi atingida resistividade tipo p de 0,9 $\Omega \cdot \text{cm}$. Estudos muito promissores apontam a dopagem aceitadora dupla de prata e nitrogênio (ZnO: Ag, N) como uma das melhores alternativas a obter condutividade tipo p em ZnO. Swapna *et al* ⁴² reportaram a produção de filmes por spray pirólise com dopagem aceitadora dupla, sobre substratos de vidro aquecidos a 350°C, atingindo resistividade mínima de $8,7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Este valor é um dos menores reportados até o momento para ZnO tipo p.

2.3.1.2.3. Nitrogênio como dopante

A dopagem por nitrogênio acontece quando um átomo de oxigênio do cristal de ZnO é substituído por um átomo de nitrogênio (N_O). O nitrogênio é considerado por alguns autores o dopante ideal para p-ZnO devido principalmente às semelhanças das eletronegatividades e dos raios iônicos de nitrogênio e oxigênio, sendo esperada uma menor deformação da rede cristalina de ZnO devido à dopagem. Também é apontado como o elemento capaz de formar

níveis aceitadores rasos, o que permite condutividade em temperatura ambiente. Ele também é um dos elementos utilizados na maioria dos trabalhos que reportam dopagem aceitadora dupla, até o momento.

Infelizmente, o nitrogênio tem baixa solubilidade no ZnO e, quando incorporado, pode facilmente formar também níveis doadores, como substituições de um átomo de oxigênio por uma molécula N_2 $[(N_2)_O]$ ²⁷. Este mecanismo de compensação é visto por alguns autores como uma impossibilidade da dopagem tipo p de ZnO por nitrogênio ⁴³. Além disso, Li *et al* ⁴⁴ sugeriram que hidrogênio e nitrogênio interagem fortemente e formam um complexo neutro, reduzindo a condutividade tipo p. Portanto, filmes de ZnO tipo p devem ser livres de hidrogênio, pois além de passivar o dopante aceitador, ele ainda age como dopante doador.

Experimentalmente, alguns trabalhos recentes reportam sucesso na produção de p-ZnO, apesar das controvérsias. Dhara *et al* ⁴⁵ reportaram a produção de ZnO sobre silício com condutividade tipo p de 0,2 $\Omega\cdot\text{cm}$, produzido por *magnetron sputtering*, a partir de um alvo cerâmico de ZnO. Como gás de processo, foi utilizada uma mistura de N_2 com Ar e, após a deposição, foi feito recozimento em ambiente atmosférico a 500°C, por 60 min. Karamdel *et al* ⁴⁶ reportaram a obtenção de condutividade tipo p, também com mistura de N_2 e Ar por *magnetron sputtering*, com utilização de um alvo cerâmico. A condutividade tipo p foi observada após recozimento em pelo menos 400°C.

A utilização de um alvo de *sputtering* de ZnN também foi já reportada na literatura para a produção de filmes de ZnO:N. Nicolescu *et al* ⁴⁷ produziu ZnO a partir de um alvo de ZnN em ambiente oxidante. No entanto, são feitos estudos estruturais e morfológicos, sem informações sobre resistividade elétrica ou tipo de portador obtido. De forma similar, alguns trabalhos utilizaram um alvo metálico de zinco em ambiente de nitrogênio, como será detalhado na seção 2.4.

2.3.2. Resistência de folha

A resistência de folha (R_S) é um parâmetro de caracterização elétrica que indica o valor da resistência do filme por superfície de área quadrada qualquer. Considerando uma estrutura tridimensional, a resistência elétrica (R_Ω) de dada porção do material é dada pela eq.(3), onde L é o comprimento e A_{st} é a área de seção transversal.

$$R_\Omega = \rho \frac{L}{A_{st}} [\Omega] \quad (3)$$

A_{st} pode ser dividida em largura (W_0) e espessura do filme (t), como mostra a eq.(4).

$$A_{st} = W_0 t \left[cm^2 \right] \quad (4)$$

Substituindo (4) em (3), e considerando que $L = W$ para termos um quadrado, temos a relação descrita na eq.(5).

$$R_{\Omega} = R_s = \frac{\rho}{t} \left[\frac{\Omega}{sq} \right] \quad (5)$$

Portanto, R_s é expressa como a razão entre a resistividade do material e a espessura do filme. Como para qualquer superfície quadrada $R_{\Omega} = R_s$, a unidade de R_s é Ω . Para evitar confusão entre R_{Ω} e R_s , a resistência de folha é geralmente especificada em Ω/sq (ou $\Omega/\square$).

Em geral, o valor de R_s diminui conforme a espessura do filme aumenta, pois a resistividade do material tende a se manter constante, embora também seja influenciada. No entanto, a eq.(5) aponta a necessidade de baixa resistividade para atingir baixo valor de R_s , a não ser que t tenha um valor muito alto. Tal camada, na maioria dos casos, absorve muita luz, diminuindo muito a transmitância óptica⁴⁸.

Valores de R_s são muito utilizados em caracterizações de materiais, pois podem ser obtidos pelas técnicas de prova de quatro pontas ou de efeito Hall. Geralmente, são utilizados para calcular a resistividade do material, como neste trabalho.

2.3.3. Cristalinidade

A cristalinidade dos materiais diz respeito à disposição dos átomos ou moléculas constituintes nas três direções do espaço. Filmes de ZnO podem ser amorfos (em que os constituintes não possuem ordenação espacial), policristalinos (compostos por vários cristalitos, de diversos tamanhos e orientações) ou monocristalinos (compostos por apenas uma orientação).

O arranjo dos átomos no substrato depende da energia que lhes é fornecida pela temperatura ou pela transferência do momento quando os átomos chegam ao substrato. Logo, acredita-se que o aumento da temperatura do substrato, assim como o aumento da potência RF (o qual promove maior energia cinética aos átomos e/ou moléculas que chegam ao filme em formação), contribuam para uma maior cristalização dos filmes e um aumento no tamanho dos cristalitos⁴⁹.

A forma mais estável do ZnO é a wurtzita (*wurtzite*, ou WZ) hexagonal, mas o material também se solidifica nas formas cúbicas blenda de zinco (*zinc blende*, ou ZB) ou sal de rocha (*rocksalt* - estrutura idêntica à do cloreto de sódio). A representação das possíveis ordenações

especial dos átomos constituintes do cristal de ZnO é apresentada na Figura 2, extraída da referência ⁵⁰.

Figura 2 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal de rocha cúbica, (b) blenda de zinco cúbica e (c) wurzita hexagonal. Esferas cinzas e pretas representam respectivamente átomos de Zn e O ⁵⁰

Para ZnO, a estrutura WZ é a mais encontrada na literatura e a mais fácil de ser obtida, por ser termodinamicamente estável. A estabilidade da fase WZ é devida à menor repulsão dos íons em materiais muito polares (de grande força intermolecular), como é o caso do ZnO (formado por íons Zn^{2+} e O^{2-}) ⁵¹, no qual, mesmo com carga total nula, suas ligações químicas são tais que cargas positivas e negativas não se sobrepõem completamente, resultando em um momento de dipolo permanente. Para aplicações piezoelétricas, a estrutura WZ é desejada, pois a propriedade de piezoelectricidade ocorre quando não há simetria de inversão do cristal ⁵².

A estrutura ZB é geralmente estabilizada pelo crescimento sobre substratos com estrutura cúbica, apesar de já ter sido reportada por Presmanes *et al* ⁵³ sobre lâminas de vidro (material amorfo), em filmes de ZnO que também continham a fase WZ. Os filmes foram crescidos por *magnetron sputtering* que, devido ao bombardeamento de alta energia, pode estabilizar filmes metaestáveis devido à ação sobre o estresse e a microestrutura dos materiais. A estrutura ZB possui alta simetria cristalina, sendo mais isotrópica e, portanto, não ocasiona piezoelectricidade. Filmes de ZnO com esta estrutura apresentam luminescência mais alta do que filmes com estrutura WZ, o que os torna interessante para aplicações optoeletrônicas. Sua isotropia também é associada à compatibilidade com a dopagem tipo p, por não ocasionar polarização espontânea ⁵⁴.

Segundo a literatura, a estrutura sal de rocha cúbica apenas pode ser estabilizada quando o material é submetido a pressões relativamente altas (da ordem de GTorr)^{50,55}, e portanto nunca foi observada espontaneamente em filmes produzidos por *sputtering*.

O método de caracterização utilizado para definir a estrutura cristalina de um material é a difração de raios-X (XRD), que gera um espectro cujos picos correspondem aos planos cristalinos encontrados no material. Os planos, por sua vez, são representados por seus índices de Miller (hkl), que são valores recíprocos da fração de intersecção que os planos fazem com os eixos cristalográficos. Para a estrutura WZ, tradicionalmente, são utilizados os índices de Miller-Bravais, com representação ($hkil$). Este sistema é adotado para estruturas hexagonais, para que planos cristalograficamente equivalentes não apresentem índices muito distintos⁵⁶. Na literatura, no entanto, é mais comum encontrar os planos WZ de ZnO sendo representados apenas pelos índices de Miller convencionais (hkl). Na Figura 3, adaptada da referência⁵⁷, é apresentada a estrutura WZ de ZnO, com representação de alguns planos cristalográficos utilizando os índices Miller-Bravais.

Figura 3 – Estrutura WZ hexagonal de ZnO, com indicação de alguns planos cristalográficos utilizando os índices Miller-Bravais ($hkil$). Esferas cinzas e pretas representam respectivamente átomos de Zn e O⁵⁷.

Chama-se célula unitária a menor divisão possível do cristal que mantém suas características e que, repetida tridimensionalmente infinitas vezes, compõe a estrutura periódica do cristal. Na Figura 3, a célula unitária é destacada pelo paralelepípedo (em traço

cheio) contido no hexágono da estrutura (em traço pontilhado). Os parâmetros de rede a , b e c definem as dimensões da célula unitária do cristal, sendo cada parâmetro correspondente respectivamente aos eixos a , b e c do cristal. A distância interplanar d_{sp} define a distância que existe entre os planos atômicos similares paralelos, e é relacionada com o ângulo de difração por meio da Lei de Bragg, apresentada na eq.(6) ⁵⁸, onde n é um inteiro que representa a ordem do pico de difração, λ é o comprimento de onda da fonte de raios-X (1,54 Å para fonte de cobre) e θ é o ângulo de incidência do feixe em relação ao plano considerado, ou seja, o ângulo onde ocorre o pico de difração.

$$d_{sp} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (6)$$

Para o sistema hexagonal, d_{sp} é relacionado aos parâmetros de rede por meio da eq.(7), onde h , k e l são os índices de Miller do plano considerado e a , b e c os parâmetros de rede de seus respectivos eixos.

$$\frac{1}{d_{sp}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

O plano encontrado com mais frequência na literatura para a superfície dos filmes de ZnO é o (002), da estrutura WZ. De acordo com o Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD, antigo JCPDS), o ângulo de difração do plano (002) correspondente ao pó de ZnO livre de estresse é localizado em $2\theta = 34,45^\circ$ ⁵⁹. A superfície do filme tende a exibir orientação (002) porque este plano requer mínima energia livre de superfície para sua formação ⁶⁰. Considerando o plano (002) na eq.(7), temos $h=0$, $k=0$ e $l=2$, resultando na eq.(8):

$$c = 2d \quad (8)$$

Na Tabela 1, são listados os parâmetros de rede do cristal de ZnO e espaçamento interplanar para plano (002), de acordo com valores de referência teóricos ⁶¹.

Tabela 1 – Parâmetros de rede (a , b e c) do cristal de ZnO e espaçamento interplanar (d_{sp}) para o plano (002) da estrutura WZ hexagonal

Parâmetro	Valor de referência (Å)
$a=b$	3,24982
c	5,20661
d_{sp} (002)	2,6033

Na Tabela 2, são resumidos diversos picos para amostras de ZnO encontrados na literatura, seus planos correspondentes e estrutura cristalina. As referências das quais os dados foram extraídos se encontram na primeira coluna da tabela, sendo que a precisão de cada ângulo foi mantida de acordo com os trabalhos originais. Diferentes ângulos são associados

aos mesmos planos porque o estresse dos filmes causa deslocamentos nos picos dos difratogramas. É convenção utilizar em difratogramas o eixo 2θ , correspondente ao ângulo entre o raio-X incidente transmitido através da superfície e o difratado pela superfície, que corresponde ao dobro do valor do ângulo θ utilizado na eq.(6).

Tabela 2 – Picos de XRD encontrados na literatura de ZnO, com seus planos cristalográficos representados por índices de Miller (*hkl*) e estruturas cristalinas correspondentes

Referência	Ângulo 2θ XRD (°)	Planos correspondentes (<i>hkl</i>)	Estrutura cristalina
62	31,439	(010)	WZ hexagonal
63	31,7	(100)	WZ hexagonal
64	31,8	(100)	WZ hexagonal
65	33,504	(111)	ZB cúbica
66	33,8	(002)	WZ hexagonal
63	34,36	(002)	WZ hexagonal
64	34,4	(002)	WZ hexagonal
62	34,889	(002)	WZ hexagonal
62	36,074	(011)	WZ hexagonal
63	36,2	(101)	WZ hexagonal
64	36,3	(101)	WZ hexagonal
65	38,879	(002)	ZB cúbica
64	47,5	(102)	WZ hexagonal
63	47,54	(102)	WZ hexagonal
62	47,666	(012)	WZ hexagonal
62	55,973	(110)	WZ hexagonal
65	56,156	(022)	ZB cúbica
64,63	56,6	(110)	WZ hexagonal
63	62,76	(103)	WZ hexagonal
64	62,9	(103)	WZ hexagonal
62	63,335	(013)	WZ hexagonal
62	65,621	(020)	WZ hexagonal
63	66,34	(200)	WZ hexagonal
65	66,996	(113)	ZB cúbica
62	67,676	(112)	WZ hexagonal
62	68,418	(021)	WZ hexagonal
63	69,3	(201)	WZ hexagonal
65	70,403	(222)	ZB cúbica
64	72,6	(004)	WZ hexagonal
62	73,678	(004)	WZ hexagonal
62	76,525	(022)	WZ hexagonal
62	82,286	(014)	WZ hexagonal
65	83,461	(004)	ZB cúbica
62	89,522	(023)	WZ hexagonal

2.3.4. Estequiometria e porcentagem atômica

Na ciência de materiais, o termo estequiometria é utilizado para designar proporções atômicas dos elementos constituintes de um material. Para ZnO, a estequiometria perfeita é 1:1, por ser um material composto de um átomo de zinco e um de oxigênio. Em compostos denominados estequiométricos, as proporções atômicas são números inteiros. Materiais cujas proporções não são números inteiros são chamados de compostos não-estequiométricos.

A estequiometria tem grande influência nas características elétricas dos filmes de ZnO, sendo que uma maior porcentagem metálica (estequiometria ZnO_{1-x}) pode ajudar a fornecer elétrons à camada de condução do material, gerando condutividade tipo n, principalmente devido a átomos intersticiais de zinco.

Segundo a literatura, o aumento da potência de processo (P_{RF}) leva a um aumento em V_o , sugerindo menor incorporação de oxigênio para potências maiores ⁶⁷. Lin *et al* ⁶⁸ reportaram que, para filmes de ZnO depositados por *sputtering* com alvo cerâmico e 100% argônio, a tendência dos filmes é de incorporar mais Zn do que O em qualquer condição de processo, pois a eficiência da transferência de energia dos íons Ar^+ é maior para Zn do que para O. Em temperatura constante, o aumento de P_{RF} causou menos incorporação de O e mais de Zn. Em P_{RF} constante, o aumento da temperatura causou menor incorporação de O.

Neste trabalho, razões atômicas (R_{At}) entre elementos, com o intuito de avaliar a estequiometria dos materiais, será expressa de acordo com a eq.(9), onde $(\%)El.1$ é a porcentagem atômica do elemento químico para o qual se deseja expressar a razão e $(\%)El.2$ é o elemento utilizado como referência na relação de porcentagens.

$$R_{At}(El.1) = \frac{(\%)El.1}{(\%)El.1 + (\%)El.2} \quad (9)$$

2.3.5. Fotoluminescência

A fotoluminescência (conhecida como PL, do termo em inglês *photoluminescence*) diz respeito à emissão de radiação eletromagnética (fótons) por um material quando este se encontra excitado por uma fonte luminosa. A energia dos fótons emitidos é relacionada ao material que a fornece, pois é resultante de transições eletrônicas. Um material excitado apresenta elétrons ocupando níveis de energias elevados, acima das condições de equilíbrio. Como estes elétrons se encontram em uma posição instável, podem fazer uma transição para um nível mais baixo de energia, com o intuito de alcançar o equilíbrio. Toda ou parte da

diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental pode ser eliminada na forma de fótons.

Quando o material é excitado por uma fonte luminosa de energia maior à de seu *band gap*, a energia emitida por um fóton numa transição direta ($h\nu$) é dada pela expressão da eq.(10), onde h é a constante de Planck ($4,13567 \times 10^{-15}$ eV.s), ν é a frequência de radiação, E_{BG} é o *band gap* do material e E_{EB} é a energia de ligação de éxcitons:

$$h\nu = E_{BG} - E_{EB} \quad (10)$$

A frequência de radiação ν é relacionada ao comprimento de onda λ da emissão por meio da eq.(11), onde c_0 é a velocidade da luz no vácuo ($2,99792458 \times 10^{17}$ nm/s):

$$\nu = \frac{c_0}{\lambda} \quad (11)$$

Como $E_{BG} \gg E_{EB}$, é comum encontrar na literatura trabalhos que relacionam a energia de emissão no espectro de fotoluminescência diretamente ao valor de E_{BG} do material ⁶⁹.

Comumente, o ZnO exibe dois centros de emissão em seu espectro de fotoluminescência: um pico estreito na região ultravioleta, relacionado à sua energia de *band gap* (chamada de emissão NBE, da expressão *near-band-edge*), e uma banda larga na região verde, relacionada a defeitos e impurezas, chamada de DLE (da expressão *deep-level emission*). A emissão NBE é resultada principalmente de transições banda-a-banda, de éxcitons ligados e de éxcitons livres, sendo também chamada de emissão excitônica. A banda DLE é associada a inúmeros fenômenos na literatura, sendo os mais comuns vacâncias, átomos intersticiais e contaminação por cobre ⁷⁰.

Quando o ZnO é depositado sem aquecimento intencional, por vezes, é observada nenhuma ou pouca fotoluminescência, geralmente relacionada à falta de cristalinidade do material ou a tamanhos muito pequenos de grãos ⁷¹. A falta de luminescência é explicada pela existência de estados de superfície ou interface que resultam em processos de recombinação não-radiativos, que geralmente ocorrem em contornos de grãos ⁷². A composição não-estequiométrica do material, com excesso de átomos Zn, também já foi reportada como causa de centros não-radiativos nos filmes, o que reduz ou anula a luminescência do material. Este tipo de composição já foi apontada por Cui *et al* ⁷³ para filmes produzidos por *sputtering* em baixas temperaturas, que apenas observou fotoluminescência NBE após tratamento térmico.

Espectros de fotoluminescência podem ser obtidos em temperatura ambiente (referidos na literatura como RT, do termo *room temperature*) ou em baixas temperaturas (LT, de *low temperature*). Em LT (em torno de 14K), os portadores de carga estão praticamente

congelados, e emissões excitônicas são mais eficientes, resultando em altas intensidades do pico NBE. A emissão normalmente observada é atribuída à sobreposição de diferentes emissões de éxcitons ligados a doadores ou aceitadores (*BEx*). Em RT (em torno de 300 K), os portadores podem escapar termicamente para centros de recombinação não-radiativos, e geralmente pode ser observado um pico NBE de menor intensidade e maior largura a meia altura, associado à transição de éxcitons livres (*FEx*)⁷⁴. Quando observada, a emissão NBE em RT ocorre devido à alta energia de ligação de éxcitons, e é utilizada como um indicativo de alta qualidade do material⁶⁹.

2.3.6. Modos vibracionais (Raman ressonante)

Quando uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, parte da luz é refletida e parte é transmitida. Da parcela transmitida através da superfície, uma fração é absorvida em forma de calor e outra é retransmitida como luz espalhada. A luz retransmitida possui em seu bojo de espalhamento uma parcela de frequências diferentes da incidente (espalhamento inelástico), e o processo de rege este fenômeno é chamado de espalhamento Raman⁷⁵.

Os espalhamentos inelásticos são classificados de duas formas: quando a frequência da radiação espalhada é menor do que a da luz incidente, o processo de espalhamento absorve energia, e é denominado Stokes. Quando a frequência da radiação espalhada é maior, o processo de espalhamento cedeu energia, e é denominado anti-Stokes. Quando não há troca de energia no processo (espalhamento elástico), a luz espalhada possui a mesma frequência da luz incidente, caracterizando o espalhamento Rayleigh, que apesar de ser o modo dominante de espalhamento, não é interessante para a espectroscopia Raman^{75,76}.

A diferença de eletronegatividade de seus átomos constituintes faz com que moléculas ou compostos iônicos sejam um dipolo elétrico, com campo elétrico intrínseco. Supondo espalhamento inelástico, o fóton incidente interage com este dipolo. Em termos clássicos, a interação da luz incidente com o meio e seu espalhamento são vistos como uma perturbação do campo elétrico das moléculas. Em termos quânticos, o espalhamento pode ser descrito como uma excitação de elétrons a um estado virtual, com energia menor do que um estado eletrônico real, com energia de desexcitação próxima à energia de um nível real. A diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado é igual à energia de vibração da molécula responsável pelo espalhamento, e dão origem a picos no espectro Raman. A representação dos

espalhamentos Stokes e anti-Stokes, com seus níveis virtuais e níveis de vibração, é ilustrada na Figura 4, adaptada da referência ⁷⁶.

Figura 4 – Representação dos espalhamentos (a) Stokes e (b) anti-Stokes, com seus estados virtuais em linha pontilhada e limites dos níveis vibracionais em linha cheia ⁷⁶

Em física da matéria condensada, um fônon é uma quase-partícula que caracteriza uma vibração dos átomos da rede de um composto. Os fônons que ocorrem nos compostos são designados por diferentes modos, dependendo do grau de liberdade das moléculas que os compõem. Para sólidos compostos por mais de um tipo de átomo, ocorrem fônons acústicos e ópticos. Os acústicos possuem movimento coerente de oscilação dos átomos, enquanto os ópticos são caracterizados por movimentos fora de fase entre seus átomos constituintes. Em espectroscopia Raman, apenas são observados espalhamentos por fônons ópticos, já que estes correspondem à real vibração interna do cristal, e não apenas a um deslocamento do sólido como um todo. Os fônons ópticos observáveis por Raman podem ser polares ou não polares. Fônons não polares exibem um deslocamento Raman independente da sua direção de propagação ⁷⁷. Fônons polares promovem polarização do material por meio de sua vibração, que resulta na criação de um campo eletrostático. Os efeitos deste campo se manifestam na separação de modos polares que, para fônons ópticos, podem ser do tipo longitudinal óptico (LO), quando há um alongamento (*stretching*) das ligações entre átomos, ou do tipo transversal óptico (TO), quando há uma torção (*bending*) das ligações.

Os materiais podem apresentar diferentes tipos de modos vibracionais, que são designados por símbolos de Mulliken (A, B, E, ou T, cada qual com sinais subscritos 1, 2, g ou u), de acordo com sua simetria de vibração ⁷⁸. Para materiais de estrutura WZ, são previstos os seguintes fônons ópticos da rede: um modo A_1 , dois B_1 , um E_1 e dois E_2 , dos quais A_1 e E_1 são polares. Os modos B_1 não são ativos em Raman, e portanto, não são

observáveis por esta técnica em nenhuma geometria de medida. São listados na Tabela 3 os números de onda do deslocamento Raman para qual os fônons ativos são esperados, para ZnO *bulk* ⁷⁹.

Tabela 3 – Frequências (em cm^{-1}) de modos ópticos ativos em Raman para ZnO *bulk*

$E_2(\text{low})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$E_2(\text{high})$	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$
102	379	410	439	574	591

Diferentes geometrias de espalhamento podem resultar em diferentes modos vibracionais no espectro Raman ⁸⁰. Considerando espectroscopia Raman de retroespalhamento com feixe incidente perpendicular à superfície dos filmes, que foi a geometria utilizada neste trabalho, e para excitação com energia menor do que a energia de *band gap* do material, estudos de teoria de grupo e regras de seleção Raman prevêm a observação apenas dos dois modos E_2 não polares, chamados de $E_2(\text{low})$ e $E_2(\text{high})$, e do modo $A_1(\text{LO})$ ⁸¹.

No entanto, para a técnica de Raman ressonante, onde o laser de excitação possui energia próxima ao *band gap* do material, os estados virtuais do processo de espalhamento Raman dão lugar a estados eletrônicos reais, levando a uma intensificação de sinais de acoplamento fônon/elétron. Isto leva à observação apenas das linhas (LO) e suas réplicas. A aparência destas linhas pode ser explicada utilizando o modelo cascata proposto por Martin e Varma ⁸², no qual um relaxamento de éxcitons em cascata segue três passos: (i) a criação de um éxciton por meio da absorção do fóton incidente; (ii) o relaxamento deste éxciton para um estado de energia menor com emissões sucessivas de fônons LO e (iii) a recombinação radiativa do éxciton com emissão do fóton espalhado.

2.3.7. Reflectância, transmitância e *band gap* óptico

Quando um feixe de radiação eletromagnética incide sobre uma superfície, três fenômenos distintos podem acontecer: reflexão, transmissão ou absorção. A reflexão consiste no processo em que a luz incidente retorna ao meio de onde veio, e a transmissão diz respeito à passagem da radiação através da superfície. Ambos os processos podem ser acompanhados de difusão (também chamada de espalhamento), na qual há a deflexão de um feixe unidirecional em várias direções diferentes. Quando não há espalhamento envolvido, reflexão ou transmissão de um feixe unidirecional resulta também em feixe unidirecional, e neste caso,

fala-se em reflexão especular ou transmissão especular. A absorção ocorre quando há transformação de energia radiante em outro tipo de energia, como calor, por meio da interação do feixe incidente com a matéria.

Em espectrofotometria, quando estes fenômenos são relacionados a comprimentos de onda específicos, os termos utilizados para designar reflexão, transmissão e absorção são, respectivamente, reflectância (% R), transmitância (% T) e absorbância (% A). Se, em determinado comprimento de onda λ , consideramos toda a radiação eletromagnética incidente (I_0) como 100%, temos a relação da eq.(12) ⁸³:

$$\%R(\lambda) + \%T(\lambda) + \%A(\lambda) = I_0(\lambda) = 100\% \quad (12)$$

O coeficiente de absorção (α) descreve a extensão a qual a intensidade de um feixe de energia é reduzida ao passar por um material, em dado comprimento de onda. Portanto, quanto mais transparente for o material, menor deve ser o valor de α . Considerando um filme de espessura (t) conhecida, α , geralmente expresso em cm^{-1} , pode ser calculado a partir do espectro de transmitância óptica, por meio da eq.(13) ⁸⁴, onde T representa o valor decimal de transmitância em dado comprimento de onda:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln T(\lambda)}{t} \quad (13)$$

Normalmente, filmes de TCOs são transparentes no espectro visível, mas possuem uma cauda de absorção na região do ultravioleta (UV). Isso significa que seus gráficos de transmitância óptica geralmente obedecem o padrão de altos valores na região visível (geralmente, 80 a 90%) e, após atingir energias correspondentes à região UV, decaem rapidamente para valores próximos de 0. Esta absorção óptica está relacionada ao *band gap* óptico (E_{opt}) do material. Da teoria de bandas do estado sólido, o *band gap* de transição direta pode ser descrito em função da energia do fóton incidente, de acordo com a eq.(14), onde h é a constante de Planck e ν a frequência de radiação:

$$(\alpha h \nu)^2 \propto h \nu - E_{opt} \quad (14)$$

Esta relação pode ser utilizada para extrair o *band gap* do material por meio da extrapolação no eixo x do padrão reto do plot $(\alpha h \nu)^2 \times h \nu$, conhecida como plot de Tauc ⁸⁵.

É comum considerar a energia do *gap* óptico como sendo igual à diferença de energia entre as bandas de valência e condução do material ($E_{opt} = E_{BG}$). No entanto, para TCOs degenerados, pode ocorrer um deslocamento da energia de E_{opt} para energias um pouco maiores devido ao efeito Burstein-Moss, que resulta do princípio de exclusão de Pauli e é visto em semicondutores como um aumento do *gap* óptico de acordo com o aumento da

concentração de portadores. O deslocamento é devido ao posicionamento da energia de Fermi na banda de condução do material para semicondutores altamente dopados tipo n, que faz com que os estados ocupados bloqueiem a excitação óptica ou térmica ⁸⁶. O efeito é descrito pela relação apresentada na eq.(15) ⁸⁷, onde m_r^* e N são, respectivamente, a massa efetiva reduzida e a densidade de portadores livres do material.

$$E_{opt} - E_{BG} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_r^*} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3} \quad (15)$$

2.3.8. Índice de refração

O índice de refração (n) do material é uma grandeza adimensional que quantifica a mudança na velocidade de propagação da luz quando esta atinge um meio físico diferente. Portanto, ele descreve a facilidade com que um raio de luz passa de um meio para o outro, sendo que quanto maior é o índice de refração do segundo meio, maior é a dificuldade na passagem da luz, devido à diminuição de sua velocidade. Com a alteração da velocidade de propagação, ocorre também o desvio da direção original, sendo que o ângulo de incidência do raio de luz em vácuo (θ_i) é diferente do ângulo de refração (θ_r). A referência dos ângulos é sempre o plano normal à interface entre os meios, como mostrado na Figura 5, adaptada da referência ⁸⁸.

O meio utilizado como referência para valores absolutos de índices de refração é o vácuo, que tem $n_{vácuo} = 1$ para raios de qualquer comprimento de onda, indicando que a luz viaja com maior velocidade no vácuo do que em qualquer outro meio. O índice de refração do ar (n_0) e da maioria dos gases também é considerado como 1, pois varia muito pouco ao longo do espectro eletromagnético em relação ao vácuo. Portanto, n absoluto em qualquer meio é definido de acordo com a eq.(16) ⁸⁹, onde c é a velocidade da luz no vácuo e v_{meio} é a velocidade da luz no meio em questão. Também é equivalente a relação entre senos dos ângulos de incidência no vácuo e refratado no meio:

$$n_{meio} = \frac{c}{v_{meio}} = \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} \quad (16)$$

Figura 5 - Raio de luz incidindo do vácuo ($n_{\text{vácuo}} = 1$) a um meio qualquer ($n_{\text{meio}} > 1$), com ângulo de incidência θ_i diferente do ângulo de refração θ_r ⁸⁸

O índice de refração é um parâmetro muito utilizado em aplicações ópticas. Um exemplo é seu uso na escolha de materiais para camadas antirrefletoras, que diminuem a reflexão da luz que atinge a superfície do objeto ou dispositivo, como celular solares, aumentando assim sua eficiência. Considerando uma camada única, para que sua eficiência seja máxima, o índice de refração da camada antirrefletora (n_{camAR}) deve obedecer à relação descrita na eq.(17), onde n_{sub} é o índice de refração do substrato ou superfície a ser recoberta e n_0 é o índice de refração do ar:

$$n_{\text{camAR}} = \sqrt{n_{\text{sub}} \cdot n_0} \quad (17)$$

Uma vez escolhido o material com índice adequado, pode-se depositar uma camada com espessura física tal que sua espessura óptica ($n_{\text{camAR}} \cdot t_{\text{camAR}}$) seja equivalente a $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda no qual se quer reflexão mínima, como descrito na eq.(18)⁹⁰, onde t_{camAR} é a espessura física da camada antirrefletora e λ é o comprimento de onda escolhido:

$$n_{\text{camAR}} \cdot t_{\text{camAR}} = \frac{\lambda}{4} \quad (18)$$

O índice de refração do ZnO estequiométrico é reportado na literatura como aproximadamente 2 para a faixa visível do espectro eletromagnético⁹¹, o que o torna um bom candidato a atuar como camada antirrefletora em materiais que possuem índice próximo de 4 para a mesma faixa, como é o caso do silício, amplamente utilizado na fabricação de

células solares ⁹². No entanto, já foram reportados na literatura valores de n diferentes de 2, relacionados à estequiometria, cristalinidade e/ou densidade dos filmes. Ndong *et al* ⁹³ notou uma queda no valor de n com o aumento da pressão parcial de oxigênio, atribuindo o fenômeno à qualidade cristalina do material, que foi melhor no ponto em que n era mais alto. Min *et al* ⁹⁴ também reportou que n tende a ser menor em condições em que há mais oxigênio no filme, tendendo a 2 em condições mais estequiométricas. Zhang *et al* ⁹⁵ reportou que a variação no valor de n de acordo com a pressão parcial de oxigênio acontece devido a uma diferença na densidade dos filmes, já que filmes com mais oxigênio apresentaram densidade mais baixa e, conseqüentemente, n mais baixo.

2.4. Nitreto de zinco

Como discutido na seção 2.3.1.2.3, a incorporação de nitrogênio nos filmes de ZnO não é trivial, principalmente devido à sua baixa solubilidade e à maior afinidade química do zinco com o oxigênio. Para contornar estes problemas, alguns autores apontaram a possibilidade de produzir ZnO:N a partir da oxidação de filmes de nitreto de zinco. Em sua forma estequiométrica, Zn_3N_2 , o material é composto por 3 átomos de Zn (estado de oxidação Zn^{2+}) e 2 átomos de N (na forma N^{3-}).

A primeira publicação da síntese de Zn_3N_2 aconteceu em 1940, onde Juza e Hahn ⁹⁶ relataram a fabricação do pó do material. No entanto, o material permaneceu praticamente esquecido pela comunidade científica pelas próximas décadas, até ser considerado para a fabricação de ZnO. Em 1996, Y. Sato e S. Sato ⁹⁷ fabricaram, por evaporação reativa de pó de zinco metálico, filmes de nitreto e óxido de zinco, variando a composição da atmosfera da câmara (N_2 , O_2 ou proporções destes gases), considerando a possibilidade de obter ZnO:N e de estudar o nitreto de zinco puro. Conforme o aumento da concentração de nitrogênio, observaram: (i) a orientação (002) de ZnO decresceu, até que os filmes se tornarem amorfos na fase de nitreto, concluindo que é difícil torná-los cristalinos com substratos em baixas temperaturas; (ii) para substratos não aquecidos, a transmitância óptica do material diminuía no espectro visível, e era praticamente nula para comprimentos de onda abaixo de 600 nm para filmes de nitreto puro, porém, a transmitância se aproximava à do ZnO puro para substratos aquecidos a até 400°C; (iii) diminuição nos picos de fotoluminescência do ZnO, até estes se tornarem nulos; (iv) instabilidade térmica, devido à dificuldade de deposição de filmes com altas concentrações de nitrogênio em substratos aquecidos a 400°C; (v) diminuição na condutividade tipo n do material.

Devido à escassez de trabalhos publicados e à aparente instabilidade do material, ainda não há consenso na literatura sobre algumas características básicas do Zn_3N_2 . Seu *band gap* é geralmente encontrado na faixa de 1,1 - 1,3 eV ⁹⁸, mas já foi reportado como sendo 2,9 - 3,2 eV ⁹⁹. Mudanças drásticas na coloração e transmitância óptica do material também foram relatadas, sendo descrito como um material escuro e opaco ou altamente transparente, dependendo da técnica de deposição. A resistividade elétrica do material já foi reportada na faixa de 10^{-3} a $10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ ^{97,98,100}, com condutividade tipo n encontrada por todos os autores. A condutividade é atribuída à incorporação substitucional de átomos de oxigênio, que atuam como impurezas doadoras.

Apesar da aparente dificuldade na obtenção de filmes com propriedades cristalinas, o Zn_3N_2 possui estrutura anti-bixbyite do sistema cúbico, na qual os átomos metálicos encontram-se em posições tetraédricas em um empacotamento compacto aproximadamente cúbico de átomos de nitrogênio ¹⁰¹. Os picos de difração encontrados na literatura são apresentados na Tabela 4, juntamente com as regiões de bandas amorfas presentes nos difratogramas dos autores.

Tabela 4 – Picos de XRD encontrados na literatura de Zn_3N_2 , com seus planos cristalográficos representados por índices de Miller (*hkl*) e estruturas cristalinas correspondentes

Referência	Ângulo 2 θ XRD (°)	Planos correspondentes (<i>hkl</i>)	Estrutura cristalina
[102]	~20 a ~33°	-	Banda amorfa
[103]	20 a ~35°	-	Banda amorfa
[104]	31.6°	(222)	Anti-bixbyite cúbica
[105]	31.7°	(222)	Anti-bixbyite cúbica
[106]	33.97°	(321)	Anti-bixbyite cúbica
[105]	34.2°	(321)	Anti-bixbyite cúbica
[107]	34.36°	(321)	Anti-bixbyite cúbica
[104]	34.45°	(321)	Anti-bixbyite cúbica
[104]	36.35°	(400)	Anti-bixbyite cúbica
[106]	36.72°	(400)	Anti-bixbyite cúbica
[108]	36.777°	(400)	Anti-bixbyite cúbica
[103]	36.8°	(400)	Anti-bixbyite cúbica
[107]	36.808°	(400)	Anti-bixbyite cúbica
[105]	36.96°	(400)	Anti-bixbyite cúbica
[102]	39.04°	Não especificado	Não especificado
[104]	43.35°	(332)	Anti-bixbyite cúbica
[109]	44.635°	(332)	Anti-bixbyite cúbica
[106]	52.93°	(440)	Anti-bixbyite cúbica
[103]	53.1°	(440)	Anti-bixbyite cúbica
[105]	53.7°	(440)	Anti-bixbyite cúbica
[105]	56.4°	(442)	Anti-bixbyite cúbica
[109]	65.019°	(631)	Anti-bixbyite cúbica

A estequiometria dos filmes é geralmente imprecisa devido ao seu alto potencial de oxidação, levando à formação de Zn_3N_2 (fase nitreto estequiométrica), Zn_xN_y (fase nitreto não estequiométrica)¹¹⁰, $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ (fase oxinitreto)¹⁰¹ e/ou ZnO. A incorporação de oxigênio nos filmes é apontada como decorrente da contaminação da câmara de deposição ou oxidação espontânea após a deposição, quando há contato com a atmosfera. A oxidação não intencional é atribuída na literatura aos seguintes fatores: (i) à maior afinidade do zinco com o oxigênio devido a seu valor de eletronegatividade (X), levando o oxigênio a atrair elétrons de forma mais eficaz do que o nitrogênio ($X_{\text{Zn}} = 1,65 \text{ eV}$; $X_{\text{O}} = 3,44 \text{ eV}$; $X_{\text{N}} = 3,04 \text{ eV}$)¹; (ii) ao menor valor de entalpia de formação (ΔH) do ZnO em relação ao Zn_3N_2 , o que leva à formação de ligações químicas mais fortes e, conseqüentemente, a um maior equilíbrio termodinâmico do ZnO ($\Delta H_{\text{ZnO}} = -348,0 \text{ kJ/mol}$ ¹¹¹, enquanto valores para $\Delta H_{\text{Zn}_3\text{N}_2}$ foram reportados de -22,6 a -70,4 kJ/mol)^{112,113,114}; (iii) à degradação do Zn_3N_2 quando este entra em contato com água, que pode ocorrer apenas pelo contato do filme com a umidade atmosférica, como mostrado na reação [E], sugerida na literatura como possível mecanismo de oxidação não intencional¹¹²:

Quando o recozimento do material é feito após a deposição com a intenção de oxidá-lo, a principal reação da oxidação térmica é dada por [F]¹¹⁵:

2.5. Principais aplicações

O resumo das aplicações descritas aqui foge das aplicações de filmes de n-ZnO, sendo focadas nas aplicações para filmes de ZnO altamente resistivos, p-ZnO e Zn_3N_2 .

2.5.1. ZnO resistivo

A demanda para filmes altamente resistivos de ZnO vem da área de piezoelétricos, e inclui aplicações como sensores de deformação, dispositivos de onda acústica superficial (SAW) e mecanismo de ajuste da altura do cabeçote (*flying height*) em discos rígidos¹¹⁶. Para estes fins, as propriedades desejadas são alta orientação cristalina (002), alta resistividade (pelo menos $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) e baixa rugosidade de superfície. Kang *et al*¹¹⁷ reportaram um trabalho em que as melhores características piezoelétricas foram obtidas com proporção atômica O:Zn de 1:0,95, com filme produzido com aquecimento intencional do substrato a

200°C, associando a alta qualidade piezoelétrica à excelente qualidade estrutural do filme. Geralmente, o estudo nestas áreas envolve a dopagem com intuito de suprimir a condutividade tipo n e/ou aquecimento do substrato ¹¹⁸. O número de estudos publicados nesta área sem aquecimento intencional durante a deposição, relacionando porcentagem atômica a microestrutura ainda se mostra ainda insuficiente, e é necessário para que os filmes possam ser depositados com excelentes qualidades sobre superfícies sensíveis à temperatura, como os substratos poliméricos ou cabeçotes magnéticos de discos rígidos.

2.5.2. ZnO tipo p

A principal expectativa relacionada à obtenção de filmes p-ZnO é a possível substituição do nitreto de gálio (GaN) em dispositivos optoeletrônicos. Ambos os materiais são similares em vários aspectos, como alta energia da *bandgap* e estrutura cristalina WZ hexagonal com diferença de apenas 1,8% em seus parâmetros de rede. No entanto, devido à alta energia de ligação de éxcitons do ZnO (60 meV) em comparação à do GaN (26 meV), o ZnO é um material promissor para a fabricação de lasers de junção e LEDs, já amplamente fabricados com GaN, que possuiu a grande vantagem de fácil dopagem com impurezas doadoras e aceitadoras ¹¹⁹.

Portanto, o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados em ZnO com homojunção (n-ZnO/p-ZnO) ainda é limitado devido à sua assimetria de dopagem.

2.5.3. Nitreto de zinco

O principal motivo de estudo do Zn_xN_y é a própria fabricação do ZnO:N, devido à sua facilidade de oxidação, como discutido na seção 2.4. No entanto, ele é um material promissor para aplicações nas áreas de eletrônica, optoeletrônica, fotovoltaica e sensores ¹²⁰, não sendo ainda utilizado comercialmente devido à atual falta de conhecimento e controle sobre suas propriedades, além da dificuldade de produção causada pela oxidação não intencional ¹ e baixa estabilidade térmica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os métodos e equipamentos utilizados na obtenção e caracterização dos filmes de ZnO, assim como o procedimento experimental adotado na deposição dos filmes.

3.1. Processos de fabricação

São abordados aqui os processos de fabricação utilizados na obtenção dos filmes de ZnO, incluindo a limpeza dos substratos, a oxidação térmica e os parâmetros utilizados na deposição por sputtering.

3.1.1. Limpeza dos substratos

Antes do início do processo de deposição ou oxidação térmica seca, é necessário fazer a limpeza das lâminas utilizadas como substrato, com o intuito de remover impurezas capazes de comprometer a qualidade dos filmes.

Foram fabricados diferentes tipos de estruturas: filmes depositados diretamente sobre substrato de silício (ZnO/Si e $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$), filmes de óxido de zinco depositado sobre substratos de silício oxidados ($\text{ZnO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$) e filmes de nitreto de zinco depositados sobre substrato transparente de sílica fundida ($\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2$).

Para filmes sobre /Si, foram utilizadas lâminas de silício tipo p, orientação (100), com 75 mm de diâmetro, 360 μm de espessura e resistividade na faixa de 1 a 10 $\Omega\cdot\text{cm}$. Para os depositados sobre / SiO_2/Si , o mesmo tipo de lâmina foi utilizado no processo de oxidação, descrito na seção 3.1.2. Para filmes sobre / SiO_2 , foram utilizados substratos amorfos e transparentes de sílica fundida, com 75 mm de diâmetro e 570 μm de espessura.

3.1.1.1. Silício para oxidação

Para a limpeza das lâminas de silício destinadas ao processo de oxidação seca, foi adotada a limpeza RCA (receita padrão desenvolvida na empresa *Radio Corporation of America*) seguida de HF, seguindo a seguinte sequência:

- Lavagem em água deionizada (DI) corrente (5 minutos, em temperatura ambiente);
- $5\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{NH}_4\text{OH}$ (10 minutos a 80°C);
- Lavagem em água DI corrente (5 minutos, em temperatura ambiente);
- $4\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{HCl}$ (10 minutos a 70°C);
- Lavagem em água DI corrente (5 minutos, em temperatura ambiente);
- $20\text{H}_2\text{O} + 1\text{HF}$ (até a lâmina sair seca da solução, em temperatura ambiente).

3.1.1.2. Silício para deposição direta por sputtering

Para a limpeza das lâminas de silício destinadas à deposição dos filmes de ZnO diretamente, sem passar pelo processo de oxidação, foi adotada a limpeza piranha, cuja sequência é a seguinte:

- Lavagem em água DI corrente (5 minutos, em temperatura ambiente);
- $4\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2$ (10 minutos a 115°C);
- Lavagem em água DI corrente (5 minutos, em temperatura ambiente);
- $20\text{H}_2\text{O} + 1\text{HF}$ (até a lâmina sair seca da solução, em temperatura ambiente).

3.1.1.3. Sílica fundida

A receita adotada para a limpeza dos substratos de sílica fundida seguiu a seguinte sequência:

- Lavagem em água DI corrente (5 minutos, em temperatura ambiente);
- $4\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{NH}_4\text{OH}$ (10 minutos a 80°C);
- Lavagem em água DI corrente (5 minutos, em temperatura ambiente);
- Secagem com jato de nitrogênio.

3.1.2. Oxidação térmica seca

O processo de oxidação térmica ocorre com a superfície do silício exposta, em alta temperatura, a um ambiente oxidante, formando uma camada de óxido de silício (SiO_2) devido à reação do oxigênio com o silício. O processo de oxidação seca utiliza apenas oxigênio como espécie oxidante, (o que o diferencia da oxidação úmida, que utiliza vapor de

água). O processo seco é mais lento que o processo úmido, porém o óxido obtido é de melhor qualidade por ser mais denso, proporcionando uma densidade de cargas menor ¹²¹.

Após a limpeza, as lâminas foram lentamente carregadas no centro do forno de oxidação seca, já aquecido a 1150°C, com vazão de 4,5 l/min de N₂, para evitar que partículas do ambiente contaminem o forno durante o carregamento. Com os substratos posicionados e temperatura estabilizada, a vazão de N₂ foi cortada, sendo substituída por uma vazão de 2 l/min de O₂, dando início ao processo de oxidação. Após 3h30 min, o forno foi desligado e a vazão de O₂ foi cortada, sendo substituída por 1,3 l/min de N₂, para que ocorresse a densificação do óxido. Após 15 min, as lâminas foram lentamente retiradas sob vazão de 4,5 l/min de N₂.

O objetivo de realizar deposição de filmes de ZnO sobre superfície de silício oxidada é promover o isolamento do substrato para medidas elétricas precisas, além de estudar as mudanças estruturais provocadas pelas diferentes interfaces.

Medidas de espessuras realizadas pelo método de interferometria indicaram que as camadas de SiO₂ produzidas na superfície dos substratos de silício por este processo apresentam espessura (t_{SiO_2}) de 276±4 nm.

3.1.3. Deposição por *magnetron sputtering* via fonte RF

Um equipamento de RF *magnetron sputtering*, projetado e montado no Laboratório de Sistemas Integráveis da EP-USP, foi utilizado para a deposição dos filmes finos de ZnO.

Sputtering é um método de deposição de filmes que envolve principalmente processos físicos, e por isso é considerada uma técnica PVD (deposição por vapor físico). No *sputtering*, átomos ou moléculas são ejetados de um alvo, por meio de bombardeamento iônico, e depositados na forma de filme no substrato. O alvo é um bloco do material que se deseja depositar, sendo que ele pode ter a mesma composição química do filme (como utilizar um alvo cerâmico de ZnO para depositar filmes de ZnO) ¹²² ou depender de reações químicas que ocorrerão durante o bombardeamento (por exemplo, utilizar um alvo de liga metálica de Zn-Al com atmosfera oxidante para depositar filmes de ZnO:Al) ¹²³. No primeiro caso, normalmente é utilizado argônio como gás de *sputtering*, e o processo é conhecido como não-reativo, devido à utilização de um gás inerte. No segundo caso, onde há reação química além do bombardeamento físico, o processo é considerado como reativo. O argônio é um gás amplamente utilizado em processo de *sputtering* porque, comparado a outros gases nobres (como hélio ou neônio), ele é facilmente ionizável e possui menor custo ¹²⁴.

No equipamento de RF *sputtering*, o substrato é posicionado em uma câmara de baixa pressão. O processo é iniciado em uma descarga luminescente de plasma, produzida na câmara por uma fonte de potência RF (de 13,56 MHz, pois esta é a frequência padrão reservada a aplicações de plasma) aplicada apenas à região do alvo. Esta descarga acelera os átomos do gás de *sputtering* (por exemplo, argônio) e seus demais constituintes, gerando íons Ar^+ devido a colisões. Um potencial negativo autoinduzido (V_{DC}) direciona os íons para a superfície do catodo, onde se encontra o alvo. A indução do V_{DC} ocorre porque a mobilidade dos elétrons é muito mais alta do que a dos íons. Esta disparidade é responsável pela formação da tensão negativa, pois para frequências na ordem de MHz, os íons não conseguem acompanhar a alternância periódica do campo elétrico aplicado aos eletrodos, mas os elétrons, sim. O valor do V_{DC} depende da P_{RF} e da pressão de processo (p_p), e responde à relação mostrada na eq.(19) ¹²⁵:

$$V_{DC} \propto \left(\frac{P_{RF}}{p_p} \right)^{1/2} \quad (19)$$

O substrato fica posicionado numa região aterrada, se tornando o anodo. Portanto, ele não sofre ataque iônico.

Elétrons secundários também são emitidos da superfície do alvo, como resultado do bombardeamento iônico, sendo estes elétrons importantes para a manutenção do plasma, pois eles colaboram com a ionização dos átomos de Ar por meio de colisões inelásticas. Para aumentar a eficiência de ionização, pode-se confinar os elétrons perto do alvo por meio de um campo magnético, mantido entre a superfície do catodo e o alvo. Elétrons oriundos do plasma fazem caminhos espiralados e viajam distâncias muito maiores antes de atingir o alvo do que fariam sem a presença do campo, e fazem, portanto, muito mais colisões com átomos na região. Neste caso, o processo é conhecido como *magnetron sputtering*, e promove níveis de ionização equivalentes ao processo convencional de *sputtering*, em pressões muito menores (da ordem de 10^{-3} Torr), o que reduz possíveis contaminações no processo. Isto também possibilita o aumento da taxa de deposição ^{126,127}.

Para a deposição dos filmes de ZnO deste trabalho, foi utilizado um alvo cerâmico circular da *Kurt J. Lesker Company*, com 99,999% de pureza, 4” de diâmetro por 0,250” de espessura, de densidade 5,606 g/cm³. Para a deposição de filmes de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$, foi utilizado um alvo metálico circular, também da *Kurt J. Lesker Company*, com 99,995% de pureza, 4” de diâmetro por 0,250” de espessura, de densidade 7,133 g/cm³.

Previamente a cada deposição, a câmara foi evacuada a uma pressão de fundo da ordem de 10^{-7} Torr (aproximadamente $5 \cdot 10^{-7}$ Torr). A pressão de processo, que variou entre 5 e 10 mTorr, foi controlada por vazão de gás, sendo este argônio puro ou uma mistura de argônio/oxigênio ou argônio/nitrogênio, como será especificado posteriormente.

Em nenhum caso houve aquecimento intencional do substrato, sendo que todos os processos foram iniciados a uma temperatura média de 20°C. No entanto, durante o processo, os substratos são aquecidos a, no máximo, 100°C, sendo a temperatura diretamente proporcional à potência de rádio frequência (P_{RF}) aplicada.

No centro da superfície de cada substrato, foi posicionado um fragmento de outro substrato de silício, com o intuito de deixar um degrau entre o substrato e o filme depositado, facilitando a medição da espessura dos filmes por perfilometria.

3.1.3.1. Deposição de ZnO sobre silício oxidado variando a potência RF de 25 a 100 W, com pressão de 5 e 10 mTorr em ambiente de argônio

Esta primeira série de deposições visa à determinação da influência da potência de rádio frequência (P_{RF}) nas características dos filmes de ZnO, assim como a influência da pressão de processo (p_p). Para isto, foram feitas deposições com $P_{RF} = 25, 50$ e 100 W, para p_p valendo 5 e 10 mTorr, controlada por vazão de argônio. O substrato de silício oxidado foi utilizado porque, segundo a literatura, utilizar uma camada amorfa de isolamento entre o silício e o ZnO resulta em um filme com menos estresse, pois não ocorre a diferença entre os parâmetros de rede do Si e do ZnO, que resulta em defeitos na interface.

A partir desta série, foi possível fazer o levantamento da taxa de deposição, estequiometria e propriedades estruturais dos filmes, como será discutido posteriormente na seção 4.1.

Na Tabela 5 são resumidos os parâmetros de deposição utilizados, que são o tipo de substrato utilizado, a pressão de processo (p_p), a potência RF (P_{RF}), tempo de deposição (T_D), a vazão de argônio (F_{Ar}) utilizada para atingir o valor especificado de p_p e o potencial negativo (V_{DC}) induzido no catodo durante a deposição. É também apresentado o cálculo da densidade de potência (D_P), que relaciona a P_{RF} aplicada à área do alvo utilizado, de acordo com a eq.(20), onde d_T é o diâmetro do alvo. As deposições foram feitas individualmente, seguindo a ordem apresentada na Tabela 5.

$$D_P = \frac{4P_{RF}}{\pi(d_T)^2} \left[\frac{W}{cm^2} \right] \quad (20)$$

Tabela 5 – Parâmetros da primeira série de deposições, de ZnO/SiO₂/Si com P_{RF} de 25 a 100 W e p_p valendo 5 e 10 mTorr, em ambiente de argônio

Substrato	p_p (mTorr)	D_p (W/cm ²)	P_{RF} (W)	T_D (min.)	F_{Ar} (sccm)	V_{DC} (V)
Silício oxidado (SiO ₂ /Si)	5,0±0,5	0,308±0,006	25,0±0,5	180	47,2±0,5	-417±3
		0,62±0,01	50±1	100	48,1±0,5	-612±7
		1,23±0,02	100±2	120	47,9±0,5	-880±10
	10±1	0,308±0,006	25,0±0,5	150	84,5±0,5	-438±4
		0,62±0,01	50±1	120	84,5±0,5	-135±3
		1,23±0,02	100±2	90	84,3±0,5	-215±2

Como as taxas de deposição (DR) eram desconhecidas, os valores de T_D seguiram ordem inversamente proporcional à P_{RF} aplicada, pois espera-se que com o aumento da potência, DR também aumente devido à maior ionização do gás de *sputtering*, causando um maior bombardeamento do alvo ¹²⁸. No entanto, para $p_p = 5$ mTorr, o tempo de deposição foi aumentado em $P_{RF} = 100$ W porque, para valores de P_{RF} mais baixos, a espessura dos filmes de ZnO ficou abaixo de 100 nm.

3.1.3.2. Deposição de ZnO sobre silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr

De acordo com os resultados de caracterização da primeira série de deposições (seção 3.1.3.1), que será comentada posteriormente na seção 4.1, foram depositados filmes de ZnO sobre substratos de silício oxidado (ZnO/SiO₂/Si) com $P_{RF} = 100$ W. Como já havia sido especificado na seção 3.1.2, a espessura do óxido de silício obtido por oxidação térmica seca é de 276±4 nm.

Esta série de deposições visa à análise da influência da pressão parcial de oxigênio no gás de *sputtering*, pois o nível de incorporação de oxigênio no filme de ZnO é muito importante para a supressão de defeitos, como Zn_i e V_O . Os resultados experimentais desta série de deposições serão discutidos na seção 4.2.

Na Tabela 6 são resumidos os parâmetros de deposição utilizados, que são a pressão total de processo (p_p), a potência RF (P_{RF}), o cálculo da densidade de potência (D_p), o tipo de substrato utilizado, o tempo de deposição (T_D), a porcentagem de pressão parcial de argônio ($\%p_{pAr}$), A vazão de argônio (F_{Ar}), a porcentagem de pressão parcial de oxigênio ($\%p_{pO_2}$), a vazão de oxigênio (F_{O_2}) e o potencial negativo (V_{DC}) induzido. As vazões F_{Ar} e F_{O_2} foram utilizadas simultaneamente em cada deposição para atingir o valor fixado em 10 mTorr de p_p . A amostra referente à linha 1, em destaque, já havia sido depositada na série de deposições

anterior (seção 3.1.3.1), mas foi utilizada na caracterização das amostras desta seção para comparação.

Tabela 6 - Parâmetros da segunda série de deposições, de ZnO/SiO₂/Si com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr, em ambiente de argônio e oxigênio

Substrato	p_p (mTorr)	P_{RF} (W)	D_p (W/cm ²)	T_D (min.)	% p_{pAr} (%)	F_{Ar} (sccm)	% p_{pO_2} (%)	F_{O_2} (sccm)	V_{DC} (V)
Silício	10±1	100±2	1,23±0,02	90	100	84,3±0,5	0	0	-215±2
oxidado				90	95	74,6±0,5	5	6,0±0,2	-857±7
(SiO ₂ /Si)				90	92,5	73,7±0,5	7,5	7,7±0,2	-871±7
				90	90	71,5±0,5	10	9,8±0,3	-876±5

3.1.3.3. Deposição de ZnO sobre silício e silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 200$ W

De acordo com os resultados de caracterização das duas primeiras séries de deposições (seções 3.1.3.1 e 3.1.3.2), que serão comentados posteriormente nas seções 4.1 e 4.2, foram depositados filmes de ZnO sobre substratos de silício (ZnO/Si) e silício oxidado (ZnO/SiO₂/Si). Como já havia sido especificado, a espessura do óxido de silício obtido por oxidação térmica seca é de 276±4 nm. Com as amostra obtidas diretamente sobre silício, é possível fazer análises diferentes nos filmes, além de comparar o efeito da camada intermediária de SiO₂ nas propriedades dos filmes de ZnO.

Na Tabela 7 são resumidos os parâmetros de deposição utilizados. As vazões F_{Ar} e F_{O_2} foram utilizadas simultaneamente em cada deposição para atingir o valor fixado em 10 mTorr de p_p . As deposições, feitas individualmente, não seguiram a ordem apresentada na tabela, e sim seguiram a seguinte sequência: 1, 5, 2, 6, 3, 7, 4 e 8, sendo cada número correspondente à linha da Tabela 7 que especifica o processo, totalizando 8 deposições.

Tabela 7 - Parâmetros da terceira série de deposições, de ZnO/SiO₂/Si e ZnO/Si, com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr, em ambiente de argônio e oxigênio

p_p (mTorr)	P_{RF} (W)	D_p (W/cm ²)	Substrato	T_D (min.)	% p_{pAr} (%)	F_{Ar} (sccm)	% p_{pO_2} (%)	F_{O_2} (sccm)	V_{DC} (V)
10±1	200±3	2,46±0,04	Silício oxidado (SiO ₂ /Si)	60	100	81,0±0,5	0	0	-240±30
				90	95	76,1±0,5	5	5,9±0,2	-260±30
				90	92,5	76,0±0,5	7,5	9,6±0,3	-240±30
				90	90	69,5±0,5	10	9,9±0,3	-290±30
			Silício (Si)	60	100	83,2±0,5	0	0	-270±30
				90	95	76,0±0,5	5	6,0±0,3	-260±30
				90	92,5	74,6±0,5	7,5	8,1±0,3	-279±30
				90	90	69,5±0,5	10	9,9±0,3	-300±30

3.1.3.4. Deposição de ZnO sobre silício, variando o tempo de deposição com $P_{RF} = 100$ W

Com o intuito de avaliar a influência da espessura principalmente na incorporação de oxigênio e qualidade estrutural nos filmes, foram depositadas amostras com tempos de deposição diferentes e os demais parâmetros fixos. Foi adotada a $P_{RF} = 100$ W, $p_p = 10$ mTorr e 100% Ar. O substrato de silício foi utilizado para facilitar a caracterização dos filmes (principalmente a estequiométrica) e para evitar que houvesse uma eventual difusão de oxigênio do substrato.

Os parâmetros de deposição são resumidos na Tabela 8. Nota-se que a vazão de argônio utilizada para atingir $p_p = 10$ mTorr no início dos processos aumentou em relação aos valores reportados na seção 3.1.3.1 devido à instabilidade na medição de pressão da câmara. Portanto, era esperada uma variação na taxa de deposição em relação aos processos anteriores. Durante as deposições, foi observado um aumento na pressão para até 12 mTorr, mas a vazão de gás foi mantida a mesma para haver precisão na taxa de deposição entre as amostras desta série.

Tabela 8 – Parâmetros da quarta série de deposições de ZnO/Si com $P_{RF} = 100$ W, $p_p = 10$ mTorr e T_D variando de 45 a 120 min

P_p (mTorr)	Substrato	D_p (W/cm ²)	P_{RF} (W)	T_D (min)	F_{Ar} (sccm)	V_{DC} (V)
10±2	Silício (Si)	1,23±0,02	100±2	45	122,8±0,5	-223+3
				60		-223±2
				90		-222±3
				120		-204±3

3.1.3.5. Deposição de ZnO sobre silício, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio com $P_{RF} = 100$ e 200 W

De acordo com os resultados obtidos anteriormente, foram depositados filmes de ZnO sobre substrato de silício com pressão total fixa de 10 mTorr, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio em valores de potência fixados em 100 e 200 W, para avaliar o efeito da pressão parcial de nitrogênio nas propriedades dos filmes de ZnO e verificar sua incorporação.

Como as amostras obtidas com 100% Ar (identificadas como “100% Ar (1)”) apresentaram problemas durante a deposição (o plasma foi perdido durante o processo, além de ter sido detectado um problema com os medidores de vácuo da câmara), foram

depositadas duas amostras adicionais com 100% Ar para 100 W e 200 W (identificadas como “100% Ar (2)”), após a deposição com nitrogênio.

Os parâmetros de deposição utilizados são resumidos na Tabela 9, que são a pressão total de processo (p_p), a potência RF (P_{RF}), o cálculo da densidade de potência (D_p), o tipo de substrato utilizado, o tempo de deposição (T_D), a porcentagem de pressão parcial de argônio ($\%p_{pAr}$), a vazão de argônio (F_{Ar}), a porcentagem de pressão parcial de nitrogênio ($\%p_{pN_2}$), vazão de nitrogênio (F_{N_2}) e o potencial negativo (V_{DC}) induzido. As vazões F_{Ar} e F_{N_2} foram utilizadas simultaneamente em cada deposição para atingir o valor fixado em 10 mTorr de p_p . As deposições, feitas individualmente, não seguiram a ordem apresentada na tabela, e sim seguiram a seguinte sequência: 1, 6, 2, 7, 3, 8, 4, 9, 5, 10, sendo cada número correspondente à linha da Tabela 9 que especifica o processo, totalizando 10 deposições. As deposições 100 W – 100% Ar (2) e 200 W – 100% Ar (2) foram, portanto, os dois últimos processos desta série de deposições.

Tabela 9 - Parâmetros da quinta série de deposições de ZnO/Si, com P_{RF} igual a 100 e 200 W e $p_p = 10$ mTorr, em ambiente de argônio e nitrogênio

p_p (mTorr)	Substr.	D_p (W/cm ²)	P_{RF} (W)	T_D (min)	$\%p_{pAr}$ (%)	F_{Ar} (sccm)	$\%p_{pN_2}$ (%)	F_{N_2} (sccm)	V_{DC} (V)
10±1	Silício (Si)	1,23±0,02	100±2	60	100 (1)	125,0±0,5	0	0	-219±1
					100 (2)	87,0±0,5	0	0	-873±10
					90	83,0±0,5	10	7,0±0,2	-208±1
					80	73,7±0,5	20	12,0±0,2	-207±2
					70	65,3±0,5	30	18,5±0,2	-215±2
		2,46±0,04	200±3	30	100 (1)	129±0,5	0	0	-202±2
					100 (2)	87,0±0,5	0	0	-326±2
					90	83,0±0,5	10	6,7±0,2	-347±4
					80	73,7±0,5	20	12,0±0,2	-356±2
					70	65,3±0,5	30	18,5±0,2	-348±4

3.1.3.6. Deposição de $Zn_xO_yN_z$ sobre silício, silício oxidado e sílica fundida, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio, com alvo de Zn e $P_{RF} = 200$ W

Com o intuito de explorar a possibilidade de fabricação de ZnO:N a partir da deposição de nitreto de zinco (aqui chamado de $Zn_xO_yN_z$ devido à incerteza sobre sua composição), foram fabricados filmes a partir de um alvo metálico de Zn, com diferentes pressões parciais de argônio e nitrogênio. Como se espera que um alvo metálico possua uma taxa de *sputtering* diferente do alvo cerâmico de ZnO, a princípio, foram testadas deposições com $p_p = 5$ mTorr

(que aparentemente não resultaram em deposição alguma devido à instabilidade do plasma) e, em seguida, com $p_p = 10$ mTorr, variando a potência de 100 a 200 W. Como a taxa de deposição a 200 W era a mais praticável, esta foi escolhida para a série de deposições desta seção. Os diferentes substratos escolhidos (/Si, /SiO₂/Si e /SiO₂) tiveram o intuito de possibilitar diversos estudos, inclusive de transmitância óptica, e avaliar a aderência dos filmes a diferentes materiais.

Como há na literatura relatos de oxidação espontânea do nitreto de zinco, as três primeiras deposições foram feitas em torno de 12 meses antes das deposições subsequentes, para analisar a mudança de coloração e composição química ao longo do tempo, devido ao contato dos filmes com a atmosfera. Estas amostras foram mantidas guardadas, sem sofrer qualquer tipo de manipulação, e seus parâmetros se encontram na Tabela 10, sendo chamadas de amostras preliminares.

Tabela 10 – Parâmetros da sexta série de deposições, de Zn_xO_yN_z/Si para amostras preliminares

p_p (mTorr)	Substrato	P_{RF} (W)	D_p (W/cm ²)	T_D (min)	% p_{pAr} (%)	F_{Ar} (sccm)	% p_{pN_2} (%)	F_{N_2} (sccm)	V_{DC} (V)
10±2	Silício (Si)	200±3	2,46±0,04	30	95	111,2±0,5	5	25,0±0,2	-235±30
					90	107,0±0,5	10	28,0±0,2	-227±30
					80	97,3±0,5	20	33,0±0,2	-231±30

A partir destas observações, foram escolhidos dois parâmetros de pressões parciais para a realização de novas deposições (destacados em azul na Tabela 10), seguidas de clivagem e tratamentos térmicos em ambiente oxidante (O₂) com temperatura de recozimento (T^0) a até 400°C. Os parâmetros de deposição são resumidos na Tabela 11. As amostras apontadas como a.d. (de *as deposited*) foram mantidas sem tratamento algum. Devido à menor aderência ao substrato de sílica, a temperatura máxima utilizada nestes filmes foi de 350°C, pois os filmes não resistiram ao processo de 400°C. O mesmo ocorreu para alguns dos filmes depositados sobre silício. Inicialmente, todos os processos de recozimento tiveram duração de 60 min. Para os filmes em /SiO₂, foi feito posteriormente um recozimento a 350°C pelo dobro do tempo (120 min), na tentativa de compará-lo ao processo de 400°C no substrato SiO₂/Si. Para o recozimento, foi utilizado um forno tipo mufla, com vazão de O₂ de 1,5 l/min. As amostras riscadas não resistiram ao processo de recozimento, provavelmente devido ao estresse dos filmes. Notou-se que amostras depositadas diretamente sobre Si foram mais sensíveis, devido aos parâmetros de rede do substrato, seguidas pelas amostras depositadas em SiO₂, provavelmente devido à maior rugosidade do substrato. Melhores resultados foram

obtidos sobre substrato de silício oxidado, sugerindo que, para tratamentos térmicos, o ideal é o uso de uma *buffer layer*.

Tabela 11 – Parâmetros da sexta série de deposições, de $Zn_xO_yN_z/Si$, $Zn_xO_yN_z/SiO_2/Si$ e $Zn_xO_yN_z/SiO_2$ para amostras que sofreram tratamentos térmicos a até 400°C

P_D (mTorr)	P_{RF} (W)	D_P (W/cm ²)	Substrato	T_D (min)	% P_{pAr} (%)	F_{Ar} (sccm)	% P_{pN_2} (%)	F_{N_2} (sccm)	V_{DC} (V)	T^0 (°C)
10±2	200±3	2,46±0,04	Silício (Si)	30	90	107,0±0,5	10	28,0±0,2	-227±30	a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
				35	80	97,3±0,5	20	33,0±0,2	-231±30	a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
			Silício Oxidado (SiO ₂ /Si)	30	90	107,0±0,5	10	28,0±0,2		a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
				35	80	97,3±0,5	20	33,0±0,2		a.d. 250 350 400
										a.d. 250 350 400
			Sílica fundida (SiO ₂)	30	90	107,0±0,5	10	28,0±0,2		a.d. 250 300 350 350 (2h)
										a.d. 250 300 350 350 (2h)
										a.d. 250 300 350 350 (2h)
										a.d. 250 300 350 350 (2h)
				35	80	97,3±0,5	20	33,0±0,2		a.d. 250 300 350 350 (2h)
										a.d. 250 300 350 350 (2h)

Como a uniformidade do degrau de espessura feito no momento da deposição para as amostras preliminares foi insatisfatória para permitir medidas por perfilometria, optou-se por realizar, após cerca de 6 meses a deposição, uma corrosão úmida nas duas amostras destacadas. Para isso, foi feita uma fotolitografia para proteger os filmes, deixando uma pequena área retangular descoberta, para que fosse atacada pela corrosão. Foi utilizada a seguinte receita:

- 1 HCl + 1 H₃PO₄ + 30 H₂O

Rapidamente (em cerca de 10 segundos), já era possível observar apenas o substrato de silício na área descoberta, indicando altíssima taxa de corrosão e alta sensibilidade do material para soluções ácidas.

3.2. Caracterização dos filmes

Para fazer a caracterização dos filmes de ZnO obtidos, foram utilizadas as seguintes técnicas:

- Prova de quatro pontas FPP-5000, da Veeco, com o intuito de medir resistência de folha e tipo de portador das amostras.
- Prova de ponta quente, utilizando um voltímetro convencional, para classificar o tipo de portador dos filmes (discutido na seção 3.2.1).
- Efeito Hall, utilizando o equipamento Hall8800 da Swin, com corrente na ordem de 10^{-3} a 10^{-4} mA e campo magnético de 5300 G, para classificar tipo de portador e medir resistência de folha e resistividade.
- Perfilometria, com o equipamento Dektak 3030, da Veeco, para medir a espessura dos filmes.
- Microanálise ou espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (conhecida como EDS ou EDX), para análise química qualitativa ou semi-quantitativa, por sistema acoplado a um microscópio eletrônico de varredura 6460LV, da Jeol.
- Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS), utilizando um acelerador eletrostático modelo 5SDH, da NEC, com feixe iônico He^+ . Esta análise foi feita para obter informações sobre a estequiometria dos filmes, por meio de simulação comparativa utilizando o programa RUMP, da Genplot.
- Imagens de microscopia obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura Nova NanoSEM 50, da FEI, para estudar a microestrutura, tamanho de grão e espessura dos filmes.
- Difratomia de raios-X, utilizando um equipamento Empyrean Series 2, da PANalytical, com fonte de raios-X $\text{CuK}\alpha$, para observar os picos de difração. A geometria utilizada foi a Bragg-Brentano, exceto quando especificado no texto como ângulo rasante, onde feixe foi fixado em $2,5^\circ$ em relação à superfície da amostra.

- Fotoluminescência, utilizando laser ultravioleta He-Cd de 325 nm (Kimmon IK Series) como fonte de excitação. A dispersão da luz emitida foi feita por um monocromador Spex1704 e detectada por um fotomultiplicador Hamamatsu R928. Por se tratar de um equipamento utilizado no Instituto de Física da Universidade de Aveiro, Portugal, a análise por fotoluminescência se restringiu a apenas algumas amostras produzidas neste trabalho.
- Espectroscopia Raman ressonante de retroespalhamento, por meio do equipamento Horiba Jobin Yvon HR800 com excitação por laser ultravioleta He-Cd de 325 nm (Kimmon IK Series), para observar modos de vibração e fotoluminescência. Este equipamento também pertence à Universidade de Aveiro, e seu uso se restringiu apenas às amostras analisadas por fotoluminescência.
- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), utilizando fonte de raios-X $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV), do Laboratório de Física de Superfície da Universidade de Campinas, para analisar estequiometria e estado de oxidação dos elementos químicos presentes. Por restrições do uso do equipamento pela instituição, apenas quatro amostras puderam ser analisadas.
- Espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro CARY 500, da Varian, com o intuito de avaliar a transmitância óptica de amostras obtidas sobre substrato transparente.

3.2.1. Prova de ponta quente (tipo de portador)

O método de ponta quente proporciona uma simples e eficiente maneira de distinção entre semicondutores tipo p e tipo n. O experimento é feito com a colocação simultânea de um par de pontas de prova em contato com a superfície do filme a ser analisado, sendo uma delas aquecida (ponta quente) e a outra em temperatura ambiente (ponta fria). Estas pontas podem ser ligadas a qualquer voltímetro convencional. Com a conexão da ponta quente ao terminal positivo do voltímetro e da ponta fria ao terminal negativo, um valor negativo de tensão é lido para semicondutores tipo p, enquanto para semicondutores tipo n, é lido um valor positivo de tensão.

Os portadores majoritários termicamente excitados são deslocados pelo semicondutor da ponta quente para a ponta fria. Na região próxima à ponta quente, os portadores apresentam

velocidade térmica, v_{Tq} , maior que no resto do material, v_{Tf} . Como consequência, entre 2 dois pontos próximos, aparecerá um fluxo de portadores (F) dado pela expressão apresentada na eq.(21):

$$F = \alpha N(v_{Tq} - v_{Tf}) \quad (21)$$

Sendo o material do tipo p, por exemplo, ocorre um fluxo interno de lacunas da ponta quente para a ponta fria. No caso do semiconductor tipo n, ocorre um fluxo interno de elétrons da ponta quente para a ponte fria^{129,130}.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados todos os resultados de caracterização das amostras de ZnO obtidas neste trabalho.

4.1. Deposição de ZnO sobre silício oxidado variando a potência RF de 25 a 100 W, com pressão de 5 e 10 mTorr em ambiente de argônio

Nesta seção, serão discutidos os resultados de caracterização da primeira série de deposições de filmes de ZnO, descrita na seção 3.1.3.1, com o intuito de avaliar a influência da pressão de processo e da P_{RF} aplicada na taxa de deposição e nas características estequiométricas e estruturais.

4.1.1. Caracterização básica: espessura e taxa de deposição

Os resultados obtidos por perfilometria de espessura (t) dos filmes de ZnO depositados sobre silício oxidado são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Espessura (t) obtida por perfilometria das amostras de ZnO/SiO₂/Si obtidas com P_{RF} variando de 25 a 100 W

Substrato	P_D (mTorr)	P_{RF} (W)	T_D (min.)	t (nm)
Silício oxidado (SiO ₂ /Si)	5,0±0,5	25,0±0,5	180,0±0,5	29,51±0,08
		50±1	100,0±0,5	28,64±0,09
		100±2	120,0±0,5	114±1
	10±1	25,0±0,5	150,0±0,5	24,73±0,06
		50±1	120,0±0,5	322±2
		100±2	90,0±0,5	480±14

A partir dos valores médios de t , foi calculada a taxa de deposição (DR) para cada processo, expressa na Figura 6. Nota-se que a DR aumenta linearmente de acordo com o aumento da P_{RF} , devido ao maior bombardeamento iônico do alvo. Os desvios no padrão esperado são devidos a eventuais variações de pressão dentro da câmara, o que pode ocasionar instabilidade no plasma. A taxa de deposição aumenta com o aumento da pressão de processo. Este comportamento ocorre em deposições por *sputtering* porque o aumento na pressão ocasiona maior ionização no gás devido a colisões, resultando em maior bombardeamento e maior pulverização do material do alvo. Para $P_{RF} = 25$ W, a DR variou muito pouco para as

duas pressões estudadas. Isto é provavelmente devido à grande instabilidade ocasionada no plasma em baixas potências, pois a potência mínima de ignição do plasma para este sistema é estimada em 15 W.

Como $p_p = 10$ mTorr resulta em maiores taxas de deposição, por motivos práticos, é preferida para deposições de ZnO neste trabalho, considerando que a taxa de deposição para 100% argônio é geralmente maior do que para misturas de pressões parciais com outros gases, devido à massa atômica do argônio (39,9 u) ser maior do que as massas atômicas do nitrogênio (14,0 u) e oxigênio (16,0 u), o que faz com que íons de argônio promovam colisões mais energéticas com o material do alvo. O argônio também possui a vantagem de possuir um único modo de ionização, constituindo um plasma monoenergético.

Figura 6 – Taxa de deposição (DR) em função da P_{RF} para vazão de argônio e p_p igual a 5 mTorr e 10 mTorr

4.1.2. Caracterização estequiométrica: Porcentagem atômica e impurezas

Foram realizadas análises por microanálise para estudar a incorporação de impurezas no filme de ZnO. Para todas as amostras da primeira série de deposições, foram detectados os elementos Zn, O, Si, C e Cu. Picos de C e Cu são comumente encontrados em análises por EDS devido ao porta-amostras utilizado, o que dificulta a identificação destes elementos caso eles sejam contaminantes dos filmes. Além disso, devido à baixa precisão do sistema na detecção de elementos leves, C e N podem não ser identificados com precisão ¹³¹ e H não é identificável. No entanto, considerou-se a hipótese de contaminação dos filmes por Cu, pois a análise feita diretamente no porta-amostras revelou apenas Al, Au, N e C e a análise da fita de carbono (utilizada para prender os substratos ao porta-amostras) revelou apenas C e O. As

porcentagens aproximadas de Cu em relação ao Zn eram de 2% para 5mTorr e 4% para 10mTorr. Apesar de ser uma técnica de análise da composição química semi-quantitativa, não é possível prever a porcentagem atômica entre Zn e O devido à utilização do substrato de silício oxidado, pois a análise quantifica também a composição do substrato, sem fazer distinção entre as camadas onde os elementos foram identificados. Além disso, a quantificação em nosso sistema é imprecisa para elementos leves em filmes finos, sendo ideal para medidas de materiais *bulk*. Por isso, foi feita também análise RBS, discutida a seguir.

Na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos por RBS para as amostras da primeira série de deposições. A estequiometria foi obtida por simulação (em vermelho), representando a porcentagem atômica que mais se aproximou dos dados experimentais (em preto). Na Figura 8, é apresentada a porcentagem atômica resultante da simulação. Os resultados apontam um aumento na porcentagem de metais nos filmes de acordo com o aumento da P_{RF} aplicada. A energia padrão refletida pelo Zn é de 1,831 MeV, onde se forma um pico localizado à direita nos espectros. A inclusão de Cu (energia em 1,821 MeV) na simulação praticamente não altera o pico atribuído ao Zn devido à proximidade na energia destes elementos, contanto que a porcentagem entre oxigênio e os metais (Cu e Zn) continue a mesma. Por isso, Cu não é certamente identificável como contaminação em ZnO por RBS. Nestes espectros, considerou-se os elementos Zn, O e Cu. Para Cu, foi mantida a proporção obtida por EDS. Para as amostras obtidas com 5 mTorr – 25 W e 10 mTorr, há uma pequena banda na região de 2 MeV, que possivelmente caracteriza uma contaminação residual. In e Sn são possíveis elementos (energias respectivamente em 1,982 e 1,988 MeV), pois já foram utilizados na câmara de *sputtering* onde os filmes de ZnO foram depositados. No entanto, além de não terem sido identificados pela análise EDS, não formam as bandas encontradas nos gráficos quando incluídos na simulação, nem mesmo em quantidades residuais. Outro elemento utilizado na câmara é o Ti, que emite energia em 1,711 meV, que também foi descartado por apresentar energia muito distinta da região da banda. Portanto, acredita-se que a banda foi causada por alguma energia refletida pelo porta-amostras do equipamento no momento da medida. Os filmes apresentaram a tendência sugerida na literatura, de maior incorporação de oxigênio em filmes produzido em baixas potências. Isto possivelmente também é devido à diferença de espessuras entre os filmes, indicando maior incorporação de oxigênio para os estágios iniciais de crescimento dos filmes.

Figura 7 – Espectros RBS (em preto) com a porcentagem atômica obtida por simulação (em vermelho) para p_p igual a 5 mTorr e 10 mTorr e P_{RF} variando de 25 a 100 W

Figura 8 - Porcentagem atômica obtida por RBS com P_{RF} variando de 25 a 100 W, para (a) $p_p = 5$ mTorr e (b) $p_p = 10$ mTorr

Com o intuito de confirmar a incorporação de cobre nestes filmes, como observado por EDS, foi feita a análise por XPS em apenas uma amostra desta série, devido à restrição do uso do equipamento. A amostra selecionada foi a obtida com 100 W a 10 mTorr. Como a análise abrange apenas as camadas atômicas mais superficiais do material, os elementos identificados aqui não podem existir apenas no substrato ou na interface com o mesmo, descartando uma

possível contaminação causada por soluções utilizadas na limpeza do substrato antes da deposição dos filmes, com o HF, que pode incorporar cobre ao silício, caso esteja presente na solução. Os elementos identificados por XPS foram C (utilizado como calibração), O, Zn, e Cu. Portanto, fica evidente a contaminação destes filmes por cobre. Acredita-se que o cobre venha da região de suporte do alvo da câmara, devido ao uso do alvo de 4", já que, originalmente, o sistema de *sputtering* foi projetado para comportar alvos de 6".

Os subníveis de energia dos elementos O, Zn e Cu foram identificados pelas seguintes energias de ligação, onde ocorreram picos fotoelétricos: 530,0 e 532,0 eV (subnível O1s), 1044,2 eV (Zn2p_{1/2}), 1021,1 eV (Zn2p_{3/2}), 952,3 eV (Cu2p_{1/2}) e 932,4 eV (Cu2p_{3/2}). As porcentagens atômicas foram calculadas a partir da área dos ajustes gaussianos dos picos O1s, Zn2p_{3/2} e Cu2p_{3/2}.

Na Figura 9 (a), é mostrado o espectro para o oxigênio (O1s), associado ao estado de valência O²⁻. O pico em ≈ 530 eV é comumente associado na literatura de ZnO ao íon O²⁻ ligado a Zn²⁺ ¹³². O pico em $\approx 532,0$ eV, que causa uma deformação na simetria do pico experimental, é associado a vacâncias de oxigênio ou a oxigênio quimicamente adsorvido na superfície, sendo difícil associá-lo seguramente a qualquer das hipóteses. Por geralmente apresentar assimetria no pico experimental, sugerindo que este seja uma convolução de dois ou mais picos gaussianos, a quantificação de oxigênio por XPS não é precisa por não haver certeza sobre a real quantidade de oxigênio contida no material (e não apenas adsorção ou quimissorção na superfície, como ocorre com o carbono). Em (b), o espectro de zinco (Zn2p_{3/2}), associado ao íon Zn²⁺, apresenta um pico experimental de aparência simétrica, o que possibilita que seja aproximado por um ajuste gaussiano. O mesmo ocorre em (c), relativo ao espectro de cobre (Cu2p_{3/2}), aqui associado ao estado Cu¹⁺. Não é possível distinguir o estado de oxidação do cobre apenas com as energias de ligação Cu2p, mas picos Auger, que ocorrem na região de 334 – 337 eV, (não mostrados aqui) podem fazer esta distinção. O estado Cu²⁺ não é possível porque sua presença acarreta no surgimento de picos satélite na região $\approx 940 - 945$ eV e ≈ 962 eV, não presentes neste espectro.

Figura 9 – Espectro XPS para a amostra obtida com 100 W e 10 mTorr, mostrando os picos correspondentes aos subníveis de energia (a) O1s, (b) Zn2p_{3/2} e (c) Cu2p_{3/2}

A porcentagem atômica de superfície dos elementos O, Zn e Cu (obtidos com auxílio da área das gaussianas da Figura 9) são mostrados na Tabela 13, assim como a razão atômica Zn/Cu. Nota-se que, assim como o carbono, parte do oxigênio quantificado está adsorvido à superfície da amostra.

Tabela 13 - Porcentagem atômica e razão atômica Zn/Cu obtidos por XPS para a amostra depositada com 100 W a 10 mTorr

Elemento	(%)El. (%)
O	59,2
Zn	36,8
Cu	4,0
$R_{At}(Zn/Cu)$	0,902

4.1.3. Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia

Os difratogramas de raios-x são apresentados na Figura 10 para $p_p = 5$ mTorr e na Figura 11 para $p_p = 10$ mTorr. Como já discutido na seção 2.3.3, o ângulo de difração do plano (002) correspondente ao pó de ZnO livre de estresse é localizado em $2\theta = 34,45^\circ$. No entanto, para $p_p = 5$ mTorr, é observado um pico em $2\theta = 33,8^\circ$, frequentemente associado ao plano (002) da estrutura WZ na literatura^{66,133,134}. Diferentes ângulos são associados aos mesmos planos porque o estresse dos filmes causa deslocamentos nos picos dos difratogramas, assim como a densidade de defeitos (V_o , Zn_i , etc)¹³⁵. Portanto, é condizente afirmar que as amostras obtidas com $p_p = 5$ mTorr apresentaram maior estresse e densidade de defeitos do que as obtidas com $p_p = 10$ mTorr, que apresentou o ângulo referente ao plano (002) em $2\theta = 34,3^\circ$. Outra possibilidade para o pico em $2\theta = 33,8^\circ$ seria afirmar que ele pertence à estrutura ZB cúbica de ZnO. No entanto, como esta estrutura nunca foi reportada

como única fase do material para filmes que não foram crescidos diretamente sobre um substrato de estrutura cúbica, esta associação é muito improvável.

Figura 10 – Difratomogramas de raios-X obtidos para amostras com $p_p = 5$ mTorr e P_{RF} variando de 25 a 100 W

Figura 11 - Difratomogramas de raios-X obtidos para amostras com $p_p = 10$ mTorr e P_{RF} variando de 25 a 100 W

Considerando apenas os picos referentes ao plano (002) da estrutura WZ de ZnO, é possível observar que o aumento em p_p causa um aumento na intensidade do pico e grande redução no valor de largura a meia altura (*FWHM*, do termo *full width at half maximum*), o que sugere uma melhora na cristalinidade das amostras de 10 mTorr. O mesmo efeito é observado para o aumento da P_{RF} . Para ambos os valores de p_p , a amostra obtida com $P_{RF} = 25$ W apresentou apenas uma banda, indicando formação amorfa do filme. Isto é devido

à menor energia dos átomos e/ou moléculas que chegam ao substrato na formação do filme para potências baixas. No entanto, a baixa espessura das duas amostras obtidas com $P_{RF} = 25$ W (abaixo de 30 nm) também contribui para a formação de um filme amorfo, pois o aumento da espessura tende a melhorar a cristalinidade dos filmes ¹³⁶. Isto ocorre porque, na interface com o substrato, é formado um filme de estrutura amorfa, que apenas após uma espessura crítica, desenvolve uma fase cristalina acima da fase amorfa ¹³⁷. O valor desta espessura crítica depende das condições em que os filmes foram depositados e do tipo de interface com o substrato, provavelmente tendendo a diminuir com o aumento da temperatura e P_{RF} empregada.

Amostras obtidas com $P_{RF} = 100$ W obtiveram melhores estruturas cristalinas, considerando intensidade e $FWHM$ do pico referente ao plano (002) de ZnO. Por possuir alta resistividade e única orientação (002) com baixo valor de $FWHM$ (0,30°), o filme de ZnO obtido com 10 mTorr – 100 W pode ser utilizado em aplicações piezoelétricas.

É notável a presença de um pico em $2\theta = 33,0^\circ$ para os dois valores de p_p , sendo que sua intensidade parece ser muito maior para 5 mTorr. Na verdade, com o aumento da intensidade do pico referente ao plano (002) da estrutura wurtzita de ZnO, ele apenas se tornou menos aparente na escala utilizada nos espectros apresentados para $p_p = 10$ mTorr. O *inset* da Figura 11, que apresenta o espectro da amostra 10 mTorr – 25 W em uma escala detalhada, mostra a aparição do pico junto a uma banda amorfa. Este pico em $2\theta = 33,0^\circ$ não pertence a nenhum plano referente ao ZnO, como pode ser observado na Tabela 2 (seção 2.3.3). Kim *et al* ¹³⁸ reportaram o aparecimento de um pico na região de $33,0^\circ$ para filmes de ZnO crescidos sobre substrato de silício (100), juntamente com outros picos conhecidos relativos à estrutura WZ de ZnO. Ele foi considerado como um subpico (*shoulder peak*), causado pela desorientação resultante da incompatibilidade entre parâmetros de rede do ZnO e do silício, pois, no mesmo trabalho, o autor reportou a deposição de ZnO sob os mesmos parâmetros de deposição sobre substratos de silício poroso, e observou apenas o pico relativo ao plano (002) de ZnO. No entanto, o guia de utilização do difratômetro *Rigaku Geigerflex D/Max IIA*, produzido pela *North Carolina State University* ¹³⁹, atenta ao aparecimento de um “pico fantasma” (*ghost peak*) causado pelo plano (200) de silício, usualmente encontrado em filmes depositados sobre silício (100), que com frequência é atribuído erroneamente ao filme, e não ao substrato. Outros trabalhos da literatura também fizeram a associação do pico ao substrato de silício (100) ^{140,141}. Portanto, é condizente associar o pico em $2\theta = 33,0^\circ$ ao substrato. Para confirmar a associação, é mostrado na Figura 12 o difratograma de raios-x feito apenas no substrato de silício (100), idêntico aos utilizados para a deposição de ZnO neste trabalho. É

possível observar o pico característico do material em $2\theta = 69,7^\circ$, que possuiu intensidade suficiente para mascarar picos menores. No entanto, quando este pico é descartado do range de 2θ e o eixo y reajustado, é possível observar a formação de outros dois picos, em $33,1^\circ$ e $61,9^\circ$, como mostra o *inset* da Figura 12.

Figura 12 - Difratograma de raios-X obtido para o substrato de silício (100)

As imagens de superfície das amostras de ZnO, apresentadas na Figura 13, foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com o intuito de estudar a microestrutura dos filmes. Nota-se um aumento no tamanho de grão proporcional ao aumento da P_{RF} e p_p . Para potências mais altas, a energia cinética com que as moléculas de ZnO chegam ao substrato é maior, resultando em diferenças morfológicas nos filmes. Valores mais altos de P_{RF} favorecem a formação de filmes de ZnO mais densos e compactos, que são características favoráveis a propriedades elétricas e ópticas, segundo Lee *et al*¹⁴², que também reportaram este efeito para o aumento intencional da temperatura do substrato. É necessário levar também em consideração que o aumento da espessura dos filmes ocasiona um aumento no tamanho de grão, que segundo Flickyngerová *et al*¹⁴³, é causada pelo aquecimento dinâmico da superfície do filme, ou seja, aumento da temperatura local durante o processo de *sputtering*, o que aumenta a difusão das partículas depositadas.

Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com p_p igual a 5 mTorr e P_{RF} (a) 25 W, (b) 50 W e (c) 100 W e com p_p igual a 10 mTorr e P_{RF} (d) 25 W, (e) 50 W e (f) 100 W

Comparando as imagens obtidas por SEM com os difratogramas de raios-X das amostras, percebe-se uma relação proporcional entre o tamanho dos grãos e a intensidade do pico (002), sugerindo que melhores propriedades cristalinas são encontradas para grãos maiores. Um aumento no tamanho de grão geralmente leva à menor contribuição dos contornos de grão para o espalhamento de portadores¹⁴⁴. Portanto, grãos maiores favorecem o aumento da condutividade elétrica. Ao observar atentamente as amostras obtidas com 10 mTorr – 50 W e 10 mTorr - 100 W, notam-se diversas estruturas esféricas menores, indicando que os grãos são *clusters* formados por diversos cristalitos. Este fenômeno, causado principalmente por altas energias de superfície, foi previamente reportado na literatura para ZnO^{145,146}, e é característico de filmes depositados com altas espessuras e potências.

Na Figura 14, é apresentado o tamanho de grão em função da P_{RF} aplicada. Pela observação morfológica destas amostras, conclui-se que o aumento nos valores de P_{RF} e t ocasionam filmes com maiores grãos. É interessante notar que o gráfico segue o mesmo padrão apresentado pela DR dos filmes (Figura 6).

Figura 14 – Tamanho de grão em função da P_{RF} para vazão de argônio e p_p igual a 5 mTorr e 10 mTorr

4.1.4. Conclusões parciais da primeira série de deposições

Esta série de deposições teve o intuito de estudar as características dos filmes de ZnO depositados sobre silício oxidado em função da pressão de processo (p_p) e potência RF (P_{RF}) aplicada. O aumento da p_p de 5 para 10 mTorr se mostrou favorável, pois além de apresentar taxas de deposição muito maiores e praticáveis, foi observada uma melhora na cristalinidade e no tamanho de grão dos filmes. O aumento da P_{RF} resultou em boas características estruturais, e contribuiu para uma maior incorporação metálica. Análises EDS e XPS revelaram a presença de cobre nos filmes, proveniente da câmara de deposição. Levando em consideração todos os aspectos estudados na seção 4.1, o melhor processo para obtenção de filmes não dopados de ZnO com vazão de 100% argônio é o de 10 mTorr – 100 W.

4.2. Deposição de ZnO sobre silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr

Nesta seção, serão discutidos os resultados de caracterização da segunda série de deposições de filmes de ZnO, descrita na seção 3.1.3.2, com o intuito de avaliar a influência da porcentagem de pressão parcial de argônio ($\%p_{pAr}$) e oxigênio ($\%p_{pO2}$) para P_{RF} fixada em 100 W e pressão total de processo (p_p) igual a 10 mTorr.

4.2.1. Caracterização básica: espessura e taxa de deposição

Os resultados de espessura (t), obtidos por perfilometria, dos filmes de ZnO depositados sobre silício oxidado são apresentados na Tabela 14. A partir destes valores médios de t , foram calculadas as taxas de deposição (DRs) em função de $\%p_{pO_2}$, apresentadas na Figura 15.

Como esperado, os valores de DR caíram com a adição da vazão de O_2 à vazão de Ar, pois isto causou menor bombardeamento do alvo e provavelmente diminuiu o livre caminho médio das partículas do plasma. No entanto, nota-se que a taxa tende a subir um pouco com o aumento de $\%p_{pO_2}$. Este fenômeno não era esperado, e pode ter sido causado devido à maior instabilidade do plasma e dos valores de V_{DC} , que causam variações na taxa de bombardeamento durante as deposições. DRs menores implicam em deposições menos energéticas, o que pode prejudicar a cristalinidade dos filmes depositados.

Tabela 14 - Espessura (t) obtida por perfilometria das amostras de ZnO/SiO₂/Si obtidas com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr com $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%

Substrato	p_p (mTorr)	P_{RF} (W)	D_p (W/cm ²)	T_D (min.)	$\%p_{pAr}$ (%)	$\%p_{pO_2}$ (%)	t (nm)
Silício oxidado (SiO ₂ /Si)	10±1	100±2	1,23±0,02	90,0±0,5	100	0	480±14
				90,0±0,5	95	5	90,3±0,8
				90,0±0,5	92,5	7,5	106±2
				90,0±0,5	90	10	111±2

Figura 15 – Taxa de deposição (DR) em função de $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr

4.2.2. Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador

As medições por efeito Hall revelaram que todos os filmes apresentam alta resistividade, mas curiosamente, a resistividade tendeu a diminuir com o aumento da pressão parcial de oxigênio, indicando também mudança de tipo de portador majoritário para lacunas. É provável que a inclusão de oxigênio no gás tenha suprimido defeitos doadores e induzido níveis aceitadores, com defeitos do tipo O_i . Resultados semelhantes já foram observados na literatura, como comentado na seção 2.3.1.2. Os resultados se encontram na Tabela 15.

Tabela 15 – Resistência de folha, resistividade e tipo de portador obtidos por efeito Hall função de $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr

Substrato	p_p (mTorr)	P_{RF} (W)	$\%p_{pO_2}$ (%)	R_s ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega.cm$)	Portador
Silício oxidado (SiO_2/Si)	10 ± 1	100 ± 2	0	$7,34 \times 10^8$	$3,52 \times 10^4$	Tipo n
			5	$5,58 \times 10^8$	$1,79 \times 10^4$	Tipo p
			7,5	$2,29 \times 10^8$	$2,43 \times 10^3$	Tipo p
			10	$1,01 \times 10^8$	$1,08 \times 10^3$	Tipo p

Devido à utilização de oxigênio no gás de *sputtering*, todas as amostras apresentaram resistividade mais alta do que o limite de detecção da prova de quatro pontas, indicando que, para todas as amostras discutidas nesta seção, $R_s > 450$ K $\Omega/\square$. As análises feitas por prova de ponta quente não foram conclusivas para as amostras com $\%p_{pO_2}$ valendo 0 ou 5%, pois a indução termoeletrica de corrente se confundiu com as próprias flutuações de medida do voltímetro. A medição para $\%p_{pO_2}$ valendo 7,5 e 10% revelaram fraca indução de portadores tipo p.

4.2.3. Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas

Foram realizadas análises por microanálise para estudar a incorporação de impurezas no filme de ZnO. Para todas as amostras da segunda série de deposições, não foi detectado nenhum elemento além de Zn, O, Si e C e Cu. De acordo com resultados anteriores, acredita-se que haja contaminação por cobre nestes filmes e que a aparição deste elemento não seja devida ao porta-amostras. Além disso, devido à baixa precisão do sistema na detecção de elementos leves, C pode não ser identificados com grande precisão. Por isso, foi feita também análise RBS.

Na Figura 16 são apresentados os espectros obtidos por RBS para as amostras da segunda série de deposições. A estequiometria foi obtida por simulação (em vermelho), representando a porcentagem atômica que mais se aproximou dos dados experimentais (em preto). Apesar de o *fitting* da simulação tender a se distanciar dos dados experimentais para baixas energias, a inclusão de Cu (energia em 1,821 MeV) na simulação não altera a banda de Zn (energia em 1,831 MeV) devido à proximidade na energia destes elementos, contanto que a porcentagem entre oxigênio e os metais (Cu e Zn) continue a mesma. Foi utilizada na simulação a proporção de Cu obtida por EDS. Considerando O, Zn e Cu, as porcentagens atômicas obtidas sugerem que a incorporação de oxigênio tende a aumentar com $\%p_{O_2}$, como esperado. No entanto, é esperada uma maior incorporação de oxigênio nos estágios iniciais de crescimento dos filmes. Os trabalhos encontrados na literatura que estudam o efeito da variação de espessura nas porcentagens atômicas dos filmes de ZnO ainda são insuficientes, e não foi possível comparar estes resultados a estudos já publicados.

Figura 16 - Espectros RBS (em preto) com a porcentagem atômica obtida por simulação (em vermelho) para $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 100$ W e $\%p_{O_2}$ variando de 0 a 10%.

Figura 17 – Porcentagem atômica obtida por RBS para $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 100$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%.

4.2.4. Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia

Os difratogramas de raios-X são apresentados na Figura 18 para ZnO sobre silício oxidado. O ângulo de difração correspondente ao plano (002), que aparece em $34,3^\circ$ indicando estrutura WZ hexagonal, aparece apenas para a amostra obtida sem pressão parcial de oxigênio. Com a adição de oxigênio, a queda na energia de deposição, que ocasionou a diminuição DR dos filmes, contribuiu para a formação de filmes amorfos. O pico de difração que aparece em $33,0^\circ$ é correspondendo ao substrato, conforme a discussão do item 4.1.3.

Para confirmar a ausência de orientação cristalográfica, os difratogramas das amostras obtidas com $\%p_{pO_2}$ diferente de zero foram plotados em (b), onde fica visível apenas uma banda, juntamente com o pico referente ao substrato.

Os resultados indicam que, para as condições de processo $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr, a inserção de qualquer valor de $\%p_{pO_2} \geq 5\%$ causa a deterioração das propriedades cristalinas dos filmes. Nestas condições, tratamentos térmicos ou tempos maiores de deposição seriam necessários para que os filmes recuperassem suas orientações cristalográficas.

Figura 18 - Difrátogramas de raios-X obtidos para amostras de ZnO com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 100$ W e (a) $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10% e (b) $\%p_{pO_2}$ variando de 5 a 10%

As imagens de superfície das amostras de ZnO, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), são apresentadas na Figura 19. A adição de oxigênio no plasma causou uma diminuição no tamanho de grão, que tendeu a diminuir conforme o aumento de $\%p_{pO_2}$. Grãos esféricos misturados a outros formatos de grão são observados para amostras obtidas com $\%p_{pO_2}$ diferente de zero, representando estruturas amorfas. Como já havia sido observado na primeira série de deposições deste trabalho, o gráfico do tamanho de grão para estas amostras (Figura 20) apresentou o mesmo padrão do gráfico da *DR* (Figura 15). Estes resultados sugerem que o tamanho de grão é principalmente regido pela taxa de deposição alcançada na fabricação dos filmes.

Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr e $\%p_{pO_2}$ de (a) 0, (b) 5%, (c) 7,5% e (d) 10%

Figura 20 - Tamanho de grão em função da $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr

4.2.5. Conclusões parciais da segunda série de deposições

Esta segunda série de deposições teve o intuito de estudar os efeitos da adição, no gás de *sputtering*, de uma pressão parcial de oxigênio ($\%p_{pO_2}$) à pressão parcial de argônio ($\%p_{pAr}$), totalizando em 10 mTorr na câmara. Foi observada diminuição de resistividade e também mudança no tipo de portadores, apesar de todas as amostras terem se mostrado muito resistivas. Estes resultados foram associados à criação de defeitos tipo O_i . No entanto, mesmo mantendo o valor da pressão total, a taxa de deposição caiu drasticamente com a presença de oxigênio no gás de *sputtering*, o que levou à deterioração das propriedades estruturais dos filmes, fazendo-os perder sua orientação cristalográfica e reduzindo o tamanho dos grãos. Por isso, optou-se por testar um processo de deposição seja mais energético, que resulte em taxas de deposição maiores.

4.3. Deposição de ZnO sobre silício e silício oxidado, variando a pressão parcial de argônio e oxigênio com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr

Nesta seção, serão discutidos os resultados de caracterização da terceira série de deposições de filmes de ZnO, descrita na seção 3.1.3.3, com o intuito de avaliar a influência da porcentagem de pressão parcial de argônio ($\%p_{pAr}$) e oxigênio ($\%p_{pO_2}$) para P_{RF} fixada em 200 W e pressão total de processo (p_p) igual a 10 mTorr. Além disso, é estudado o efeito do

substrato utilizado nas características estruturais, comparando filmes de ZnO depositados sobre silício e silício oxidado.

4.3.1. Caracterização básica: espessura e taxa de deposição

As espessuras (t) obtidas por perfilometria para as amostras da terceira série de deposições são apresentadas na Tabela 16. Foi notada uma redução na taxa de deposição dos filmes de ZnO com o aumento de $\%p_{pO_2}$ (Figura 21), mas a diferença se mostrou muito menor do que a observada para os filmes obtidos com $P_{RF} = 100$ W (seção 4.2.1). Estes resultados sugerem que, para $P_{RF} = 200$ W, a adição de oxigênio no gás de *sputtering* causa uma perda de energia das moléculas e átomos que chegam ao substrato muito menor do que o ocorrido para $P_{RF} = 100$ W.

Tabela 16 – Espessura (t) dos filmes de ZnO/Si obtidos com $P_{RF} = 200$ W w $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%

p_p (mTorr)	P_{RF} (W)	D_P (W/cm ²)	Substrato	T_D (min.)	$\%p_{pAr}$ (%)	$\%p_{pO_2}$ (%)	t (nm)
10±1	200±32,46±0,04		Silício (Si)	60	100	0	790±15
				90	95	5	960±22
				90	92,5	7,5	960±24
				90	90	10	880±19

Figura 21 - Taxa de deposição (DR) das amostras ZnO/Si em função de $\%p_{pO_2}$ para $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr

4.3.2. Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador

Na Figura 22 são apresentados os resultados de resistividade (a) e resistência de folha (b) obtidos por efeito Hall. As análises foram feitas em amostras ZnO/SiO₂/Si devido ao maior isolamento do substrato para estes filmes de ZnO. Todas as amostras apresentaram alta resistividade, como esperado. O filme depositado com 100% Ar apresentou resistividade na ordem de 10³ Ω.cm, com portadores do tipo elétrons. Já o depositado com %p_{pO2} = 5% apresentou a mais alta resistividade, da ordem de 10⁵ Ω.cm, mas seu tipo de portador não pôde ser definido. Acredita-se que esta amostra tenha atingido o nível mais alto de estequiometria desta série. Para pressões mais altas de oxigênio, a resistividade tornou a cair. No entanto, foi observada a mudança no tipo de portador para lacunas. É provável que, análogamente ao observado na seção 4.2.2, defeitos doadores do tipo Zn_i e V_O tenham sido suprimidos com uma maior incorporação de oxigênio, e defeitos aceitadores do tipo O_i tenha sido formados dentro da rede do ZnO. Estes resultados estão condizentes com trabalhos da literatura apresentados na seção 2.3.1.

Figura 22 – (a) Resistividade e (b) resistência de folha em função de %p_{pO2} para $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr

Os resultados de prova de ponta quente indicaram condutividade tipo n para as amostras de ZnO depositadas com 100% Ar, sobre ambos substratos, confirmando os resultados obtidos por prova de quatro pontas. Para os filmes obtidos com algum valor de %p_{pO2}, as análises não foram conclusivas, pois a indução termoeletrica de corrente se confundiu com as próprias flutuações de medida do voltímetro, indicando alta resistividade elétrica.

4.3.3. Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas

As análises por EDS, mais uma vez, identificaram os elementos C, Zn, O e Cu. Os espectros obtidos por RBS para as amostras da terceira série de deposições (ZnO/Si) são apresentados na Figura 23, com mesma proporção Zn/Cu observada por EDS.

Figura 23 - Espectros RBS (em preto) com a porcentagem atômica obtida por simulação (em vermelho) para filmes de ZnO/Si obtidos com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{O_2}$ variando de 0 a 10%.

Como esperado, filmes com valores maiores de $\%p_{O_2}$ mostraram maior incorporação de oxigênio, sendo que este valor se estabilizou em $\%p_{O_2} = 7,5\%$, atingindo filmes estequiométricos. De acordo com os resultados de simulação, a introdução do oxigênio no gás de processo resultou em filmes com maior rugosidade de superfície, pois o comando FUZZ (que simula rugosidade de superfície ou interface na plataforma RUMP) precisou ser utilizado para que as curvas simuladas se encaixassem com as experimentais. Foi observado que a rugosidade tende a aumentar proporcionalmente com a concentração de oxigênio até $\%p_{O_2} = 7,5\%$, se estabilizando a partir deste ponto. Filmes de ZnO obtidos com $P_{RF} = 200$ W

tenderam a incorporar menos oxigênio do que os obtidos com $P_{RF} = 100$ W, seguindo padrão sugerido na literatura, de incorporação menor de oxigênio para potências maiores. A porcentagem atômica é apresentada na Figura 24.

Apesar de não terem sido apresentados aqui, acredita-se que, para os filmes depositados sobre silício oxidado, o nível mais alto de estequiometria tenha sido atingido com $\%p_{pO_2} = 5\%$, provavelmente devido à difusão do oxigênio do substrato no momento da deposição. Este resultado condiz com as medidas elétricas e também com as estruturais, que serão apresentadas na seção 4.4.4.

Figura 24 - Porcentagem atômica obtida por RBS para filmes de ZnO/Si obtidos com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%.

A análise por XPS foi feita em apenas uma amostra desta série, devido à restrição do uso do equipamento. A amostra selecionada foi a obtida com 100% Ar. Os elementos identificados foram C (utilizado como calibração), O, Zn, e Cu. Os subníveis de energia dos elementos O, Zn e Cu foram identificados pelas seguintes energias de ligação, onde ocorreram picos fotoelétricos: 529,7 e 531,6 eV (subnível O1s), 1044,3 eV ($Zn2p_{1/2}$), 1021,2 eV ($Zn2p_{3/2}$), 952,6 eV ($Cu2p_{1/2}$) e 932,6 eV ($Cu2p_{3/2}$). As porcentagens atômicas foram calculadas a partir da área dos *fittings* gaussianos dos picos O1s, $Zn2p_{3/2}$ e $Cu2p_{3/2}$.

Na Figura 25 (a), é mostrado o espectro para oxigênio (O1s), associado ao estado de valência O^{2-} . O pico em ≈ 530 eV são comumente associados na literatura de ZnO ao íon O^{2-} ligado a Zn^{2+} . O pico em $\approx 532,0$ eV é associado a vacâncias de oxigênio ou a oxigênio quimicamente adsorvido na superfície, sendo difícil associá-lo seguramente a qualquer das hipóteses. Em (b), o espectro de zinco ($Zn2p_{3/2}$), associado ao íon Zn^{2+} , apresenta um pico

experimental de aparência simétrica, o que possibilita que seja aproximado por um *fitting* gaussiano. O mesmo ocorre em (c), relativo ao espectro de cobre ($\text{Cu}2p_{3/2}$), aqui associado ao estado Cu^{1+} .

Figura 25 - Espectro XPS para a amostra obtida com 200 W e 10 mTorr e 100% Ar, mostrando os picos correspondentes aos subníveis de energia (a) O1s, (b) $\text{Zn}2p_{3/2}$ e (c) $\text{Cu}2p_{3/2}$

A porcentagem atômica de superfície dos elementos O, Zn e Cu são mostrados na Tabela 17, assim como a razão atômica Zn/Cu. Nota-se que, assim como o carbono, parte do oxigênio quantificado está adsorvido à superfície da amostra.

Tabela 17 - Porcentagem atômica e razão atômica Zn/Cu obtidos por XPS para a amostra depositada com 100% Ar, 100 W e 10 mTorr

Elemento	(%)El. (%)
O	58,6
Zn	38,6
Cu	2,8
$R_{\text{At}}(\text{Zn/Cu})$	0,932

4.3.4. Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia

Os difratogramas de raios-X dos filmes de ZnO depositados sobre silício oxidado são apresentados na Figura 26, e os obtidos para filmes depositados diretamente sobre silício são apresentados na Figura 27 (a). Pelos resultados, percebe-se que a interface ZnO/Si dificultou a cristalização dos filmes, devido à diferença entre parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica dos materiais, o que geralmente ocasiona a formação de filmes amorfos ou policristalinos¹⁴⁷. Na Figura 27 (b), é mostrado o difratograma apenas da amostra de ZnO/Si obtida com 100% Ar, mostrando seu caráter policristalino com mistura de fase amorfa, devido

à banda formada. Todos os planos foram reconhecidos como sendo da estrutura WZ hexagonal, porém sem uma orientação preferencial.

Figura 26 - Difratomogramas de raios-X obtidos para filmes de ZnO/SiO₂/Si com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10%

Figura 27 - Difratomogramas de raios-X obtidos para (a) filmes de ZnO/Si com $p_p = 10$ mTorr, $P_{RF} = 200$ W e $\%p_{pO_2}$ variando de 0 a 10% e (b) ampliação do difratograma do filme obtido com 100% Ar

Para filmes de ZnO/Si obtidos com $P_{RF} = 200$ W, o aumento da $\%p_{pO_2}$ facilitou a cristalização das amostras, ao contrário do observado na seção 4.2.4, onde ficou claro que, para filmes obtidos com $P_{RF} = 100$ W, a inclusão de oxigênio no gás resultava em filmes amorfos. Comparando estes resultados às porcentagens atômicas obtidas por RBS, conclui-se

que, para processos que resultam em filmes com altas concentrações de V_O e/ou Zn_i em ambiente não oxidante (como o de $P_{RF} = 200$ W), a inclusão de oxigênio no gás de processo leva a uma melhora na cristalinidade das amostras, provavelmente ocasionada pela redução dos defeitos na estrutura dos filmes. O melhor resultado foi obtido para $\%p_{pO_2} = 7,5\%$. Apesar dos problemas de interface, pela observação da Figura 27, nota-se que o ambiente oxidante também permite a deposição dos filmes de ZnO com ótimas qualidades estruturais diretamente sobre o substrato de silício sem deposição de uma camada intermediária (*buffer layer*) entre o ZnO e o substrato, como é comumente visto e estudado na literatura ^{148,149}.

Para filmes de ZnO/SiO₂/Si, o melhor resultado ocorreu em $\%p_{pO_2} = 5\%$, condizendo com as medidas elétricas e sugerindo que, para estes filmes, a melhor estequiometria tenha sido atingida nesta condição. O valor de *FWHM* mínimo observado de $0,24^\circ$ é excelente quando comparado com trabalhos recentes de ZnO depositado por *sputtering*, que obtiveram valores maiores sem aquecimento intencional ¹⁵⁰ ou valor próximos a este, porém com aquecimento do substrato durante a deposição ou recozimento posterior ^{151,152}. Para eventuais futuras deposições de ZnO tipo n nesta câmara, é aconselhável a utilização de um alvo com dopante n nestas condições de processo, que devem resultar em ótimas características ópticas, elétricas e estruturais.

A presença de um único pico em $34,3^\circ$ demonstra que filmes depositados sob estas condições apresentam alta orientação preferencial pelo plano (002) da estrutura WZ, e sugere também que o cobre está completamente inserido na rede do ZnO, concordando com os resultados de XPS.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica para os filmes de ZnO/SiO₂/Si são apresentadas na Figura 28 ((a), (b), (c) e (d)). Observando as imagens, percebe-se que os filmes obtidos em ambiente oxidante apresentam mais variações na altura da superfície do que o filme obtido sem oxigênio no gás de processo, confirmando o aumento da rugosidade apontado pelos espectros de RBS. Também é observada a formação de *clusters* para a amostra obtida em 100% Ar, como já havia sido observado em processos anteriores, indicando que os grãos são formados por aglomerados de cristalitos. Para os filmes obtidos com pressão parcial de oxigênio, a superfície é composta por grãos esféricos uniformemente distribuídos, e aparentemente, a densidade destes filmes é menor do que o obtido em 100% Ar.

As imagens obtidas para os filmes de ZnO/Si são apresentadas também na Figura 28 ((e), (f), (g) e (h)), e mostra grãos de formatos parecidos com os de ZnO/SiO₂/Si para filmes obtidos com oxigênio. No entanto, o filme obtido com 100% Ar apresentou grãos de diversos

tamanhos e formatos, devido à estrutura policristalina e amorfa, apontada pelas curvas XRD, além de maior densidade aparente de grãos.

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr de ZnO/SiO₂/Si com % p_{pO_2} igual a (a) 0, (b) 5%, (c) 7,5% e (d) 10% e das amostras de ZnO/Si obtidas com % p_{pO_2} igual a (e) 0, (f) 5%, (g) 7,5% e (h) 10%

Os tamanhos de grão de todos os filmes de ZnO desta série de deposições são apresentados na Figura 29. Para os filmes ZnO/Si, é observada uma tendência de crescimento do tamanho de grão em função de % p_{pO_2} , sugerindo melhora nas propriedades cristalinas. Para ZnO/SiO₂/Si, o tamanho de grão não apresentou uma tendência específica, mas foi maior para o filme obtido com 100% Ar. Estes resultados apontam uma drástica mudança na microestrutura dos filmes de acordo com o substrato utilizado, sugerindo de forma geral melhores características para ZnO/SiO₂/Si, mas tornando as características dos filmes muito parecidas para ambos substratos quando há presença de oxigênio no gás.

Figura 29 - Tamanho de grão em função da %p_{O2} para amostras de ZnO/SiO₂/Si e ZnO/Si obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr

4.3.5. Caracterização óptica: índice de refração e reflectância

Os índices de refração (para $\lambda = 632,8$ nm) das amostras de ZnO/Si, obtidos por elipsometria, são mostrados na Figura 30. Os resultados indicam uma queda no valor de n de acordo com o aumento de %p_{O2}, confirmando o padrão encontrado na literatura (seção 2.3.8). Não foi observada qualquer relação entre n e a qualidade cristalina dos filmes, sendo mais provável que este esteja relacionado à densidade de grãos, muito maior para 100% Ar (de acordo com os resultados de microscopia eletrônica), e à estequiometria do material, já que a tendência de incorporação de oxigênio cresce de acordo com o aumento de %p_{O2}. Pelo fato de n estar atrelado à facilidade com a qual a luz é transmitida no meio, os resultados sugerem que o aumento de %p_{O2} favorece a transmitância óptica do material. O altíssimo valor de n para a amostra obtida em 100% Ar ($n = 2,53 \pm 0,03$) pode ser atrelado à maior proporção metálica no filme e, possivelmente, ao efeito da maior incorporação de cobre no ZnO, que desfavorece a transmitância óptica do filme. O valor obtido em %p_{O2} = 5% ($n = 2,00 \pm 0,08$) se aproxima muito do valor padrão da literatura para este comprimento de onda.

A reflectância das amostras de ZnO/Si é apresentada na Figura 31. Nota-se que o padrão de reflectância muda com a inclusão de oxigênio no gás, sendo que as franjas de interferência aumentam de amplitude conforme o aumento do comprimento de onda. A reflectância média na faixa considerada tende a diminuir com o aumento de %p_{O2}, provavelmente devido a mudanças de densidade e composição das amostras. Todos os filmes apresentaram

reflectância média muito abaixo do nível de reflectância do substrato, possibilitando seu uso como camada antirrefletora.

Figura 30 – Índices de refração em função da $\%p_{O_2}$ das amostras de ZnO/Si obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr

Figura 31 – Reflectância em função da $\%p_{O_2}$ das amostras de ZnO/Si obtidas com $P_{RF} = 200$ W e $p_p = 10$ mTorr

4.3.6. Conclusões parciais da terceira série de deposições

Esta terceira série de deposições teve o intuito de estudar os efeitos da adição, no gás de *sputtering*, de uma pressão parcial de oxigênio ($\%p_{O_2}$) à pressão parcial de argônio ($\%p_{Ar}$), totalizando em 10 mTorr na câmara. Como na série anterior a potência RF de 100 W se mostrou insuficiente para que os filmes obtivessem orientação cristalográfica preferencial,

neste estudo, foi utilizada a potência de 200 W. Ao contrário da série anterior, a adição de oxigênio no gás de processo resultou em melhores características estruturais, principalmente para os filmes obtidos diretamente sobre o substrato de silício, que sofrem o efeito da interface devido à diferença nos parâmetros de rede dos materiais. A melhora na cristalinidade dos filmes foi atribuída à redução de defeitos nos filmes, pois, para 200 W, o filme obtido em ambiente de argônio incorporou pouco oxigênio, o que contribuiu para a condutividade tipo n. O aumento de $\%p_{pO_2}$ influenciou as características ópticas, diminuindo o índice de refração dos filmes devido à redução da densidade e maior incorporação de oxigênio. Apesar de melhoras estruturais e a obtenção de filmes estequiométricos com $\%p_{pO_2}$, um aumento na rugosidade dos filmes pode ser observado tanto por RBS quanto por imagens de microscopia eletrônica.

4.4. Deposição de ZnO sobre silício, variando o tempo de deposição com $P_{RF} = 100$ W e $p_p = 10$ mTorr

Nesta seção, são apresentados os resultados da série de deposições que visa estudar a influência da espessura dos filmes em suas características. O processo experimental é descrito na seção 3.1.3.4.

4.4.1. Caracterização básica: espessura e taxa de deposição

A espessura dos filmes foi obtida por elipsometria e microscopia eletrônica. Ambos os resultados foram muito coerentes, apresentando espessuras muito bem controladas em função do tempo de deposição. Na Figura 32, à esquerda, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de seção transversal dos filmes obtidos com tempos de deposição (T_D) iguais a (a) 45 min, (b) 60 min, (c) 90 min e (d) 120 min. À direita, foi plotado o gráfico de espessura em função do tempo de deposição, que indica taxa média de deposição de 4,4 nm/min, para estas condições de processo. Apesar de haver um pequeno crescimento em DR com o aumento de T_D , pode-se fazer uma aproximação linear para a faixa considerada, que resulta na eq.(22):

$$t_{100W} = 4,63T_D - 19 \quad (22)$$

Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de seção transversal (à esquerda) dos filmes obtidos com T_D igual a (a) 45 min, (b) 60 min, (c) 90 min e (d) 120 min. À direita, o gráfico da espessura em função de T_D .

4.4.2. Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador

As medidas elétricas feitas por efeito Hall são mostradas na Tabela 18. Conforme o aumento da espessura, a resistência de folha tende a diminuir e, em menor escala, também a resistividade do material. O tipo de portador obtido foi elétrons para todas as amostras desta série, indicando incorporação de cobre como dopante doador, já que, como será discutido posteriormente, a incorporação foi muito alta para este processo, provavelmente devido à alta vazão de argônio utilizada para estabilizar a pressão na câmara. Medidas de ponta quente confirmaram o tipo de portador obtido.

Tabela 18 - Resistência de folha (R_s), resistividade e tipo de portador obtida por efeito Hall das amostras de ZnO/Si obtidas com t variando de 190 a 540 nm

Substrato	P_{RF} (W)	t (nm)	R_s ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega.cm$)	Portador
Silício	100 W	190	$2,81 \times 10^5$	$5,34 \times 10^0$	Tipo n
		259	$3,31 \times 10^4$	$8,57 \times 10^{-2}$	Tipo n
		395	$1,42 \times 10^3$	$5,63 \times 10^{-2}$	Tipo n
		540	$4,89 \times 10^2$	$2,64 \times 10^{-2}$	Tipo n

4.4.3. Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas

Devido à incerteza sobre a incorporação de oxigênio dependente da espessura nos filmes de ZnO, foi feita uma combinação da análise EDS com RBS, para estimar a porcentagem atômica dos filmes. A razão Zn/Cu, por EDS, se manteve em $0,79 \pm 0,01$, indicando grande incorporação de cobre para este processo. Apesar de o nível de cobre não se controlado, processos feitos com 100% Ar e altas vazões tenderam a incorporá-lo mais, devido à alta eficiência energética entre argônio e cobre. Esta razão foi mantida nas simulações por RBS, por haver convolução entre os picos de zinco e cobre. As razões atômicas obtidas por EDS, mostradas na Figura 33, foram obtidas entre metais e não-metais ($M/\tilde{n}-M$) e entre zinco e oxigênio (Zn/O). De forma geral, a incorporação de metais tendeu a crescer com o aumento da espessura. Este resultado mostrou ter influência nas características elétricas, já que a resistividade das amostras foi muito menor para espessuras a partir de 259 nm.

Figura 33 - Razões atômicas $M/\tilde{n}-M$ e Zn/O obtidas por EDS em função da espessura dos filmes.

Utilizando as proporções entre metais, foram feitas as simulações RBS para estimar a porcentagem atômica dos elementos presentes nos filmes. Os resultados são mostrados na Figura 34. Os resultados indicam variações menores do que as obtidas por EDS, mas com menor incorporação de metais para a amostra com menor espessura, seguida de uma estabilização nas razões com o aumento da espessura. A princípio, os resultados de RBS são mais precisos do que os de EDS para proporções entre elementos leves e pesados, sugerindo que, para espessuras de até ≈ 250 nm, a incorporação de oxigênio seja maior do que para espessuras maiores. A maior incorporação de oxigênio para menores espessuras já foi

observada na literatura para filmes de ITO¹⁵³, e é atribuída à temperatura de processo mais baixa para estágios iniciais de crescimento.

Figura 34 – Porcentagem atômica e razão atômica em função da espessura dos filmes, obtidas por RBS

Figura 35 - Espectros RBS em função da espessura dos filmes de ZnO, com curvas experimentais em preto e simulação em vermelho.

4.4.4. Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia

Na Figura 36, são apresentados os difratogramas de raios-x obtidos em ângulo rasante. O pico referente ao silício foi extraído das curvas, para melhor visualização. Foram identificados os planos (100), (002), (101) e (103) da estrutura WZ hexagonal de ZnO. Para $t = 190$ nm, também são observadas formações nas regiões dos planos (012) e (110). Nota-se orientação preferencial pelo plano (002), com $FWHM$ do pico inversamente proporcional a t , indicando melhor cristalinidade para amostras mais espessas e aumento de grãos proporcional ao aumento da espessura. Devido à diferença entre parâmetros de rede dos materiais, espera-se que, nas primeiras camadas atômicas formadas sobre a interface com o substrato, o filme tenha característica amorfa, e só após uma espessura crítica, desenvolva sua cristalinidade. Isto é devido ao maior estresse na região de interface, e já foi observado previamente na literatura ¹⁵⁴. Este também é o motivo pelo qual o filme de 190 nm apresenta maior caráter policristalino. Para 540 nm, a orientação preferencial e intensidade do pico (002) é máxima, sugerindo melhores propriedades piezoelétricas. Também é notado um pequeno deslocamento no máximo do pico (002), que varia de $34,20^\circ$ para 190 nm a $34,26^\circ$ para 540 nm. Isto sugere um relaxamento do estresse compressivo dos filmes com o aumento da espessura, devido à aproximação do ângulo padrão de $34,45^\circ$.

Figura 36 - Difratograma de raios-X em função da espessura dos filmes de ZnO

As imagens de microscopia eletrônica de superfície são mostradas na Figura 37 (à esquerda) para filmes obtidos com (a) 190 nm, (b) 259 nm, (c) 395 nm e (d) 540 nm. Para 190 nm, são observados grãos de aproximadamente 14 nm de diâmetro médio. Com o aumento de t , é observada a formação de clusters compostos por vários grãos menores, que

tendem a aumentar de tamanho proporcionalmente à espessura. Para a amostra mais espessa, de 540 nm, é observada uma redução no contorno de grãos, tornando seus limites menos definidos em relação ao filme de 395 nm, indicando que o aumento da espessura favorece uma maior densidade de grãos. Esta redução também ajuda a favorecer a condutividade elétrica, devido ao menor espalhamento de portadores. À direita, é mostrado o gráfico de tamanho médio de grãos, considerando os *clusters* formados como apenas um grão.

Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica e tamanho de grão para filmes de ZnO/Si em função da espessura: (a) 190 nm, (b) 259 nm, (c) 395 nm e (d) 540 nm

4.4.5. Caracterização óptica: índice de refração e reflectância

Os índices de refração obtidos por elipsometria não apresentaram padrão em relação à espessura, porém, todos se mostraram maiores do que o valor de referência de 2,0 devido à alta incorporação de cobre nestes filmes. Os valores de n são listados na Tabela 19.

Tabela 19 – Índices de refração para filmes de ZnO/Si em função da espessura

t (nm)	n
190	2,7
259	2,5
395	2,4
540	2,6

Os gráficos de reflectância óptica (Figura 38 (a)) apresentaram franjas de interferência que ocorrem com maior frequência para maiores espessuras, como esperado. A amplitude das franjas tende a diminuir com o aumento de t , resultando em maior reflectância média ($R_{Méd}$) na faixa de medida ($400\text{ nm} > \lambda > 850\text{ nm}$) para a amostra de 190 nm, porém, também em menor reflectância mínima (R_{Min}) para a mesma faixa, como reportado em (b). Todas as amostras apresentaram reflectância abaixo do nível do substrato, reforçando sua possibilidade de uso como camadas antirrefletoras para dispositivos à base de silício, mesmo com n maior do que o esperado. Como $R_{Méd}$ e R_{Min} apresentaram padrões opostos, para atuação antirrefletora, a espessura deve ser projetada de acordo com a aplicação desejada, já que espessuras menores são capazes de diminuir a reflexão em um valor de λ específico (concordando com o visto na literatura na seção 2.3.8), e espessuras maiores tendem a estabilizar sua reflectância ao longo do espectro visível.

Figura 38 – (a) Espectros de reflectância óptica e (b) reflectância média e mínima na faixa $400\text{ nm} > \lambda > 850\text{ nm}$.

4.4.6. Conclusões parciais da quarta série de deposições

A quarta série de deposições teve o intuito de avaliar a influência da espessura nas características dos filmes de ZnO. Foi observada maior porcentagem de oxigênio nos estágios iniciais de crescimento, indicando que, com o aumento da espessura, o filme tende a apresentar caráter mais metálico. As características estruturais são favorecidas por espessuras maiores, já que os filmes evoluem do padrão policristalino ao monocristalino, com orientação preferencial pelo plano (002). Também foi observado que, para espessuras maiores, há um

relaxamento no estresse compressivo dos filmes, constatado pelo deslocamento do ângulo de difração referente ao plano (002), além de aumento na dimensão dos grãos e diminuição no contorno de grão. A reflectância média na faixa de $400 \text{ nm} > \lambda > 850 \text{ nm}$ tende a cair para filmes mais espessos, porém, filmes mais finos apresentam reflectâncias menores em comprimentos de onda específicos. Quanto à fabricação dos filmes, a variação do tempo de deposição se mostrou uma forma muito eficaz de obter espessuras bem controladas, desde que os outros parâmetros de processo se mantenham iguais.

4.5. Deposição de ZnO sobre silício, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio com $P_{RF} = 100$ e 200 W

Nesta seção, são apresentados os resultados da quarta série de deposições, descrita na seção 3.1.3.5, que visa à análise da influência da utilização de pressão parcial de nitrogênio no gás de processo. Como resultados de EDS e RBS não apontaram incorporação de nitrogênio para nenhum filme, a caracterização mostrada aqui foi resumida e focada em apenas seis amostras.

4.5.1. Caracterização básica: espessura e taxa de deposição

Curiosamente, como mostrado na Figura 39, não foi observada redução na taxa de deposição com a inclusão de nitrogênio e redução de argônio no gás de processo para $\%p_{pN_2}$ até 30%. Talvez, para estas pressões parciais, tenha havido o aumento do livre caminho médio das partículas com a inclusão de nitrogênio, que compensou a menor energia cinética transferida à superfície do alvo. Testes com pressões maiores de nitrogênio foram subsequenteiramente feitos, e resultaram em drástica redução da taxa de deposição e instabilidade do plasma, o que impossibilitou que outras faixas de pressão parcial fossem utilizadas aqui.

Figura 39 – (a) Espessura e (b) taxa de deposição das amostras de ZnO/Si em função de %p_{N2}

4.5.2. Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador

Os resultados de prova de ponta quente apresentaram condutividade tipo p para a amostra “100 W – 100% Ar (2)” e condutividade tipo n para a amostra “200 W – 100% Ar (2)”. Apesar de ser uma técnica qualitativa, é importante ressaltar que ambos os resultados apresentaram dezenas de mV no leitor do voltímetro, tornando os resultados livres de flutuações. Para os outros filmes, todas as medições feitas por este método foram inconclusivas, indicando alta resistividade elétrica.

Na Tabela 20, são apresentados os resultados de R_S obtidos por Efeito Hall para as amostras da quarta série de deposições. Aparentemente, a inclusão de nitrogênio no gás de processo não gerou condutividade tipo p nos filmes de ZnO para estas condições. No entanto, a amostra “100 W – 100% Ar (2)” apresentou resistividade de 7,94 $\Omega \cdot \text{cm}$ com tipo de portador alternado. Como os resultados de ponta-quente apontaram condutividade tipo p para esta amostra, há a possibilidade de ela realmente ter lacunas como portadores, mas deve-se considerar a hipótese de o resultado estar sendo influenciado pelo substrato tipo p, já que estes filmes foram depositados sem camada de buffer de SiO₂ para facilitar as medidas de EDS e RBS. A princípio, foi sugerido que condutividade tipo p ocorreu devido à influência do “envenenamento” do alvo de ZnO com nitrogênio, causado pelas deposições anteriores, que utilizaram pressão parcial de nitrogênio no gás de *sputtering*. No entanto, pelos resultados de EDS, não houve incorporação de nitrogênio, ou esta ocorreu abaixo do limite de detecção do

equipamento. Portanto, os resultados de tipo de portador são inconclusivos para a amostra “100 W – 100% Ar (2)”, mas considera-se interessante estudar a alta dopagem por cobre em trabalhos futuros. A amostra “200 W – 100% Ar (2)” apresentou condutividade tipo n de $9,26 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, provavelmente causada por maior incorporação metálica. Os outros resultados, quando conclusivos, também apontaram condutividade tipo n. Para todas as amostras, a resistividade tendeu a aumentar de acordo com o aumento de $\%p_{pN2}$.

Tabela 20 - Resistência de folha (R_s), resistividade e tipo de portador obtida por efeito Hall das amostras de ZnO/Si obtidas com P_{RF} igual a 100 e 200 W e $\%p_{pN2}$ variando de 0 a 30%

Substrato	P_{RF} (W)	$\%p_{pAr}$ (%)	t (nm)	R_s ($\Omega/\square$)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Portador
Silício	100 W	100 (2)	392	$2,02 \times 10^5$	$7,94 \times 10^0$	Indefinido
		90	420	$3,28 \times 10^5$	$1,38 \times 10^1$	Tipo n
		70	456	$1,29 \times 10^8$	$5,81 \times 10^3$	Indefinido
	200 W	100 (2)	428	$2,35 \times 10^3$	$9,26 \times 10^{-2}$	Tipo n
		90	492	$3,34 \times 10^5$	$1,64 \times 10^1$	Tipo n
		70	466	$1,92 \times 10^8$	$8,64 \times 10^3$	Indefinido

4.5.3. Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas

Foram realizadas análises por microanálise para estudar a incorporação de impurezas e de nitrogênio nos filmes de ZnO. Para todas as amostras desta série de deposições, não foi detectado nenhum elemento além de Zn, O, Si e C e Cu. Isto reforça a contaminação destes filmes com Cu e mostra que, em caso de incorporação de N, esta aconteceu abaixo do limite de detecção do equipamento (0,05% em massa do elemento). Mesmo com baixa precisão para quantificar elementos leves, como é o caso de N, não ocorreu nenhum pico na região de 0,392 keV, correspondente à emissão $K\alpha$ do N, o que sugere que, devido à baixa solubilidade do elemento em ZnO, a incorporação no filme não ocorreu. Considerando os metais, foi notada uma redução da porcentagem de Cu com o aumento de $\%p_{pN2}$, e esta proporção foi mantida nas simulações RBS. A condutividade elétrica observada, portanto, ocorreu devido a defeitos ou incorporação de cobre, como dopante ou em forma metálica.

Os espectros RBS são mostrados na Figura 40, e a porcentagem atômica na Figura 41. Nota-se que, com o aumento de $\%p_{pN2}$, a proporção de oxigênio variou muito menos do que a proporção entre metais, indicando que o nitrogênio diminui a eficiência energética da deposição de cobre nos filmes. Não foi, no entanto, notada a presença de nenhum pico

correspondente a N, concordando com os resultados EDS. Apesar de as duas potências terem apresentado o mesmo padrão, a incorporação de cobre foi um pouco maior para 200 W.

Figura 40 - Espectros RBS para filmes de ZnO/Si em função de $\%p_{N2}$

Figura 41 – Porcentagem atômica obtida por RBS para filmes de ZnO/Si em função de $\%p_{N2}$

Além dos defeitos intrínsecos já discutidos como Zn_i e V_O , que contribuem para a condutividade tipo n, Singhal *et al*¹⁵⁵ reportou a fabricação de nanoestruturas de ZnO dopadas com Cu, na qual a resistividade tipo n diminuía de acordo com o aumento da concentração de Cu. Ocorreu a substituição de íons Zn^{2+} por Cu^{2+} na rede cristalina do ZnO, e

a mudança de resistividade tipo n das estruturas foi atribuída à resistividade dos próprios metais ($1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ para Cu e $5.92 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ para Zn), já que, neste caso, o dopante constitui carga neutra. Além disso, há possibilidade de incorporação de cobre metálico, o que contribui para a condutividade tipo n.

Em contrapartida, o óxido cúprico (CuO) é um semicondutor tipo p de *band gap* 1,2 – 1,8 eV¹⁵⁶ e, caso incorporado independentemente da matriz do ZnO, pode contribuir para a condutividade tipo p do material, com prejuízos à transmitância óptica do filme devido ao seu *gap* estreito. Neste caso, o íon Cu^{2+} apresenta um estado químico diferente do caso substitucional. A dopagem tipo p efetiva, como comentado na seção 2.3.1.2.2, ocorre com a substituição de Zn^{2+} pelo íon Cu^{1+} , que atua como dopante aceitador.

Com o intuito de estudar o estado eletrônico dos elementos, optou-se por analisar as duas amostras que apresentaram condutividade por XPS, para obter informações sobre a composição química e estrutura eletrônica das amostras “100 W – 100% Ar (2)” e “200 W – 100% Ar (2)”. Foram identificados os elementos Zn, O, C e Cu. Portanto, pelo menos nas primeiras camadas superficiais, não há evidência de incorporação de nitrogênio nestes filmes. Na amostra “100 W – 100% Ar (2)”, os subníveis de energia dos elementos O, Zn e Cu foram identificados pelas seguintes energias de ligação, onde ocorreram picos fotoelétricos: 530,2 e 531,7 eV (subnível O1s), 1044,4 eV ($\text{Zn}2p_{1/2}$), 1021,2 eV ($\text{Zn}2p_{3/2}$), 952,2 eV ($\text{Cu}2p_{1/2}$) e 932,4 eV ($\text{Cu}2p_{3/2}$). Para a amostra “200 W – 100% Ar (2)”, os picos ocorreram em 530,3 e 532,1 eV (subnível O1s), 1044,3 eV ($\text{Zn}2p_{1/2}$), 1021,4 eV ($\text{Zn}2p_{3/2}$), 952,3 eV ($\text{Cu}2p_{1/2}$) e 932,5 eV ($\text{Cu}2p_{3/2}$). As porcentagens atômicas foram calculadas a partir da área dos ajustes gaussianos dos picos O1s, $\text{Zn}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{3/2}$.

São mostrados na Figura 42 os espectros para oxigênio (O1s), relativos ao estado de valência O^{2-} . Os picos em ≈ 530 eV foram associados ao íon O^{2-} ligado a Zn^{2+} e, o pico em $\approx 532,2$ eV, a vacâncias de oxigênio ou a oxigênio quimicamente adsorvido na superfície. Observa-se uma deformação no padrão gaussiano maior em (b) do que em (a).

Figura 42 – Espectros XPS para oxigênio (O1s) das amostras (a) “100 W – 100% Ar (2)” e (b) “200 W – 100% Ar (2)”, com dados experimentais em preto, fit gaussiano em azul e convolução das gaussianas em vermelho

Na Figura 43, são mostrados os espectros XPS referentes ao zinco ($\text{Zn}2_{3/2}$), correspondentes ao íon Zn^{2+} , confirmando o estado de valência esperado para ZnO. Na Figura 45, observa-se os gráficos referentes ao cobre, sendo que a valência dos átomos superficiais de Cu foi identificada como Cu^{1+} . Apesar do diferente tipo de portador, não foi observada nenhuma mudança no estado de valência nos elementos metálicos, indicando que, pelo menos em superfície, os filmes apresentam características similares.

Figura 43 - Espectros XPS para zinco (Zn2p) das amostras “100 W – 100% Ar (2)” (esquerda e “200 W – 100% Ar (2)” (direita), com dados experimentais em preto e fit gaussiano em vermelho

Figura 44 - Espectros XPS para cobre (Cu2p) das amostras “100 W – 100% Ar (2)” (esquerda e “200 W – 100% Ar (2)” (direita), com dados experimentais em preto e fit gaussiano em vermelho

A porcentagem atômica de superfície dos elementos O, Zn e Cu são mostrados na Tabela 21, assim como a razão atômica Zn/Cu. Pela alta incorporação de cobre observada, acredita-se que esta seja a origem da condutividade dos filmes. No entanto, a similaridade nos estados de valência sugere que a condutividade seja a mesma para os dois filmes, mesmo com a diferença nos resultados da prova de ponta quente. Um estudo detalhado sobre a incorporação de cobre nos filmes de ZnO seria necessário para esclarecer esta questão, mas ele se mostrou inviável neste trabalho devido à falta de controle sobre a quantidade de cobre incorporado nos filmes.

Tabela 21 - Porcentagem atômica e razão atômica Zn/Cu obtidos por XPS para as amostras depositadas com 100% Ar

Elemento	(%)El. - 100W (%)	(%)El. - 200W (%)
O	58,8	54,6
Zn	30,2	33,5
Cu	11,0	11,9
$R_{At}(Zn/Cu)$	0,733	0,738

4.5.4. Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia

Os difratogramas de raios-X das amostras desta seção, são apresentados na Figura 45. Desconsiderando o pico relativo ao silício, foram observados apenas picos referentes a planos da estrutura WZ hexagonal de ZnO. Para a amostra 100 W – 100% Ar (2), uma orientação

preferencial no plano (002) foi observada, além de picos referentes aos planos (100) e (110). Na mesma potência, a adição de nitrogênio no gás de processo muda a orientação preferencial para o plano (110), e um aumento em $\%p_{pN_2}$ para 30% deteriora consideravelmente a estrutura cristalina do filme.

A amostra 200 W - (2) se mostrou policristalina, sem orientação preferencial. Foram identificados os planos (100), (002) e (110). Com a adição de nitrogênio nesta potência, o pico referente ao plano (002) se torna muito menos intenso e, quando $\%p_{pN_2}$ atinge 30%, é observada orientação preferencial pelo plano (110) e amorfização de parte do material.

Apesar de não ter sido observada incorporação de nitrogênio nestes filmes, a inclusão de $\%p_{pN_2}$ mostrou-se como uma alternativa para a produção de filmes com orientação preferencial (110), no caso de interesse pela obtenção de estrutura não-polar de ZnO, que suprime os efeitos piezoelétricos do material.

Figura 45 – Difratomogramas de raios-X para as amostras “100 W – 100% Ar (2)” e “200 W – 100% Ar (2)”, obtidas com 100% Ar

4.5.5. Conclusões parciais da quinta série de deposições

A adição de uma pressão parcial de nitrogênio à pressão de argônio no gás de *sputtering* com alvo cerâmico resultou em filmes com alta resistividade, mas sem evidência da efetiva

incorporação de nitrogênio nos filmes. No entanto, após a utilização de nitrogênio na câmara, para o filme depositado com argônio puro e 100 W, foi observada condutividade tipo p por prova de ponta quente, mas com resultados inconclusivos por efeito Hall. Inicialmente, foi considerada incorporação de nitrogênio por envenenamento do alvo, mas, caso tenha ocorrido a mudança de portador, ela é devido à incorporação de cobre no estado Cu^+ , observada por XPS. A utilização de nitrogênio durante o processo diminuiu a condutividade, pois ocasionou muitos defeitos nos filmes, que se refletiram nas propriedades estruturais, que apresentaram orientação preferencial pelo plano não-polar (110).

4.6. Deposição de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ sobre silício, silício oxidado e sílica fundida, variando a pressão parcial de argônio e nitrogênio, com alvo de Zn e $P_{RF} = 200 \text{ W}$

São apresentados nesta seção os estudos de deposições de nitreto de zinco, com o intuito de testar a capacidade do material de se transformar em fase ZnO. Aqui estão unidos os resultados para amostras preliminares e amostras para recozimento. O processo experimental foi apresentado na seção 3.1.3.6.

4.6.1. Caracterização básica: espessura, taxa de deposição e coloração

Ao longo de aproximadamente 12 meses, as amostras preliminares obtidas com 95% Ar – 5% N_2 , 90% Ar – 10% N_2 e 80% Ar – 20% N_2 foram observadas para avaliar sua capacidade de oxidação espontânea. Com 5% N_2 , a coloração passou de cinza escuro a cinza azulado, aparentando pouca oxidação devido à provável parcela de zinco metálico contida no filme. Já as obtidas com 10% e 20% N_2 , que inicialmente também tinham aparência cinza escura, aparentavam estar completamente oxidadas, com coloração viva, semelhante a um filme de SiO_2/Si . Por isso, estes dois últimos processos foram escolhidos para as novas deposições com o intuito de sofrer tratamentos térmicos.

As espessuras e taxas de deposição obtidas para estes processos preliminares, medidas por perfilometria e confirmados por microscopia eletrônica, se encontram na Figura 46.

Figura 46 – (a) Espessura e (b) taxa média de deposição das amostras preliminares de $Zn_yO_xN_z$ em função da $\%p_{pN_2}$.

Para as amostras obtidas posteriormente para a realização de recozimento em ambiente oxidante, notou-se que, inicialmente, a taxa de deposição havia diminuído. Com o recozimento e formação de nova fase de material, foi constatado por microscopia eletrônica que a espessura variou, sofrendo um pequeno aumento de acordo com a incorporação de oxigênio. Como as medidas de espessura das amostras preliminares foram feitas após sua oxidação, é provável que este seja o motivo da diferença observada. As espessuras dos filmes recozidos são apresentados na Figura 47. Não foram encontrados trabalhos na literatura que reportassem o mesmo fenômeno para $Zn_xO_yN_z$.

Figura 47 – Espessura dos filmes recozidos de $Zn_yO_xN_z$ em função de T^0

4.6.2. Caracterização elétrica: resistência de folha, resistividade e tipo de portador

As resistências de folha dos filmes de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ sobre sílica, obtidas por prova de quatro pontas, são mostradas na Figura 48 em duas condições: (a) logo após as deposições e (b) nove meses após as deposições.

Em (a), observamos uma tendência de queda no valor de R_S de acordo com o aumento da temperatura de recozimento, sendo que apenas o filme obtido com 90% Ar – 10% N_2 recozido a 250°C não apresentou esta tendência. É provável que, por haver menos N_2 no gás de processo, tenha sido depositada uma porcentagem de zinco metálico (Zn^0), que contribuía para a condutividade tipo n e que, sendo oxidada em $T^0 = 250^\circ\text{C}$, foi transformada em ZnO. A partir deste ponto, a tendência de queda com o aumento de T^0 é atribuída à dopagem do material, tanto na fase nitreto dopada com oxigênio ($\text{Zn}_3\text{N}_2\text{:O}$) quanto na fase ZnO dopada com nitrogênio (ZnO:N). No processo 80% Ar – 20% N_2 , acredita-se que a maior parte do zinco depositado já se encontrava em estado de oxidação Zn^{2+} devido à maior quantidade de nitrogênio no gás de *sputtering*, o que levou a uma queda no padrão de R_S de acordo com o aumento de T^0 . Considerando $T^0 = 350^\circ\text{C}$, o aumento no tempo de recozimento (T_R) de 1 para 2h teve padrões contrários no valor de R_S para cada um dos processos: em 90% Ar – 10% N_2 , o valor diminuiu, atingindo o mínimo de $R_S = 4900 \pm 300 \, \Omega/\square$ para $T_R = 2\text{h}$, sugerindo que o material continuou a ser dopado por oxigênio.

Em 80% Ar – 20% N_2 , o valor mínimo de $R_S = 270 \pm 80 \, \Omega/\square$ para $T_R = 1\text{h}$ aumentou, sugerindo que, a partir deste valor, o material perde nitrogênio até se tornar ZnO estequiométrico ou reverta seu tipo de condutividade após atingir R_S máximo. Apesar de, aparentemente, haver mais nitrogênio no material do processo 80% Ar – 20% N_2 , este tende a perder nitrogênio com mais facilidade do que o do processo 90% Ar – 10% N_2 . Em (b), observa-se uma mudança considerável nas amostras a.d., que se tornaram mais resistivas, mas pouca mudança nas amostras recozidas. Isto sugere que o recozimento ajuda a manter as características dos filmes, tornando-os menos vulneráveis à oxidação espontânea devido à exposição atmosférica, como será comentado na seção 4.6.3.

Figura 48 – Resistência de folha das amostras de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ depositadas sobre sílica. Valores obtidos (a) logo após as deposições e (b) 9 meses após as deposições.

Na Figura 49, são mostradas as resistividades calculadas a partir dos valores de R_s obtidos logo após as deposições, nas situações (a) em função da temperatura de recozimento e (b) em função do tempo de recozimento, para $T^0 = 350^\circ\text{C}$. Para o processo 90% Ar – 10% N_2 , foi observada resistividade mínima de $\rho = 1,42 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ (350°C por 2h) e, para o processo 80% Ar – 20% N_2 , $\rho = 6,18 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (350°C por 1h).

Figura 49 - Resistividade das amostras de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ depositadas sobre sílica, logo após a deposição, (a) em função da temperatura de recozimento e (b) em função do tempo de recozimento para $T^0 = 350^\circ\text{C}$.

4.6.3. Caracterização estequiométrica: porcentagem atômica e impurezas

A análise EDS identificou os elementos C, Zn, N, O e Cu para amostras de $Zn_xO_yN_z$ sobre silício. As razões atômicas são mostradas na Figura 50 nas condições: (a) logo após as deposições e (b) 9 meses após as deposições. Em (a), é observada uma queda na proporção de nitrogênio em relação a oxigênio de acordo com o aumento da temperatura de recozimento, indicando que o oxigênio foi incorporado ao filme proporcionalmente a T^0 . Mesmo para as amostras não recozidas, foi observada uma porcentagem de oxigênio, um pouco maior para o material obtido com 90% Ar – 10% N_2 , indicando que o oxigênio é incorporado e/ou adsorvido aos filmes durante ou logo após as deposições. As razões atômicas entre zinco e cobre se mantiveram estáveis no processo de recozimento, valendo $0,91 \pm 0,01$ para o processo 90% Ar – 10% N_2 e $0,921 \pm 0,001$ para 80% Ar – 20% N_2 , indicando uma porcentagem atômica de aproximadamente 4%.

Em (b), nota-se uma completa mudança na razão atômica não-metálica para filmes a.d. Ambos os processos perderam muito nitrogênio, mas, para 20% N_2 , este elemento não foi mais identificado por EDS, mesmo que, logo após as deposições, este filme contivesse mais nitrogênio, como esperado. O provável motivo para a maior perda de N é a diferença de densidade entre os filmes, já que processos que contêm menos argônio no gás de *sputtering* tendem a apresentar menor densidade de grãos, como já apontado em resultados anteriores. Com a estrutura mais solta, a ligação Zn-N, que possui baixa estabilidade termodinâmica, consegue ser desfeita com maior facilidade. Para os processos que sofreram tratamentos térmicos, apesar de também haver perda de nitrogênio, a composição atômica pareceu variar muito menos, principalmente para o processo de 200°C. Pelos resultados observados, este é o processo mais capaz de manter as características dos filmes de Zn_3N_2 , por promover uma densificação da estrutura a.d., mas com pouca oxidação devido à baixa temperatura de processo. Para 350 e 400°C, pelo menos para o processo com 10% N_2 , ocorreu a efetiva oxidação com mudança de fase para ZnO, como será discutido na seção seguinte. Como esperado, a proporção metálica para todas as amostras se manteve estável ao longo do tempo, com pequenas variações atribuídas ao limite de precisão da medida.

Figura 50 – Razões atômicas entre nitrogênio e oxigênio (em função de T^0) e entre zinco e cobre para amostras de $Zn_xO_yN_z$ depositadas sobre silício. Razões obtidas (a) logo após as deposições e (b) 9 meses após as deposições.

As análises por RBS foram feitas apenas nas amostras $Zn_xO_yN_z/Si$ obtidas com 90% Ar – 10% N_2 , pois como comentado na seção 3.1.3.6, apenas duas amostras do processo 80% Ar – 20% N_2 resistiram ao recozimento para este substrato, e a utilização de outro substrato dificultou muito a simulação dos espectros. Ressalta-se que estas análises foram feitas logo após as deposições, para que fossem observados principalmente efeitos causados pelo recozimento. Os espectros se encontram na Figura 51. Para que ocorresse o ajuste das simulações nos espectros experimentais, foram utilizadas 4 camadas diferentes de material, indicando que a difusão de oxigênio não ocorreu de forma homogênea da superfície dos filmes até a interface com o substrato. Na amostra a.d, foi observada a gradual difusão de oxigênio da superfície até a interface, indicando que a maior parte do oxigênio encontrado foi incorporado devido ao contato com a atmosfera, e não devido a contaminações durante a deposição. Para os filmes recozidos a 250 e 350°C, este mesmo padrão foi observado, mas com maior incorporação de oxigênio de acordo com o aumento da temperatura. O filme recozido a 400°C apresentou uma camada de ZnO superficial, seguida de sucessivas camadas de $Zn_xO_yN_z$, além de uma pequena porcentagem de Si em todas as camadas simuladas, apontando difusão do material do substrato. Este foi o único processo que não apresentou fase Zn_3N_2 na interface, sugerindo que a oxidação ocorreu por toda a profundidade do filme. O resultado de porcentagem atômica se encontra na Figura 52, considerando a estequiometria total de cada um dos filmes (sem considerar diferentes camadas).

Figura 51 – Espectros RBS dos filmes de $Zn_xO_yN_z/Si$ obtidos com 90% Ar - 10% N_2

Figura 52 – Porcentagem atômica obtida por RBS para filmes de $Zn_xO_yN_z/Si$ obtidos com 90% Ar - 10% N_2

4.6.4. Caracterização estrutural: cristalinidade e morfologia

Na Figura 53, são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ obtidas com 90% Ar – 10% N_2 sobre substratos de (a) silício oxidado e (b) sílica fundida, todos obtidos em ângulo rasante. Estes resultados são referentes a análises feitas aproximadamente 8 meses após as deposições, pois a caracterização feita inicialmente apresentou erros experimentais que comprometeram os resultados dos espectros. Em ambos os substratos, foram observados picos correspondentes à fase Zn_3N_2 com estrutura cúbica e ZnO com estrutura hexagonal. Para as duas amostras preliminares, não puderam ser observados picos cristalográficos, sugerindo estado amorfo.

Figura 53 – Difratogramas de raios-X em ângulo rasante dos filmes de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ obtidos com 90% Ar – 10% N_2 sobre (a) silício oxidado e (b) sílica fundida

Em (a), foram claramente observados picos centralizados em $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$, $47,6^\circ$, $56,6^\circ$ e $62,9^\circ$, correspondentes aos planos (100), (002), (101), (012), (110) e (103) do ZnO . Não foi observada orientação preferencial, indicando a natureza policristalina destes filmes, apesar de o pico referente ao plano (002) se destacar mais. Em $43,4^\circ$, observa-se o pico atribuído ao plano (332) do Zn_3N_2 e, para recozimento em 350°C , também pode-se notar uma pequena formação centralizada em $53,0^\circ$, do plano (440) de Zn_3N_2 . A formação em $\approx 55^\circ$ corresponde ao plano (311) do silício, que comumente aparece em difratogramas obtidos com ângulo de feixe rasante. Este pico foi excluído das curvas por apresentar intensidade muito alta e mascarar os picos dos filmes. Para a amostra sem recozimento (a.d.), nenhum pico cristalográfico foi observado para a faixa de varredura utilizada, indicando que o filme se

encontra em estado amorfo. Para $T^0 = 200^\circ\text{C}$, pode-se observar a formação do pico correspondente ao plano (332) de Zn_3N_2 , mas a curva ainda apresenta característica amorfa. Em $T^0 = 350^\circ\text{C}$, este mesmo pico é observado, juntamente com 5 picos da fase ZnO , indicando que, para esta temperatura, os dois materiais coexistem. Para o plano (002) do ZnO , foi observado $FWHM = 0,75^\circ$. Em $T^0 = 400^\circ\text{C}$, ocorre uma grande diminuição na fase Zn_3N_2 e uma intensificação dos picos do ZnO , indicando que, para esta temperatura, a maior parte do filme se transformou em ZnO . Para o plano (002) do ZnO , foi observado $FWHM = 0,6^\circ$, sugerindo melhora na cristalinidade em relação às temperaturas mais baixas.

Na Figura 53 (b), foram observados picos em $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $56,6^\circ$ e $62,8^\circ$ do ZnO , correspondentes aos planos (100), (002), (101), (110) e (103) (em relação a (a), apenas não foi observado o plano (012)). Em $43,4^\circ$, também foi observado o pico referente ao plano (332) do Zn_3N_2 . Apesar de apresentar quase os mesmos picos, o material depositado sobre sílica parece estar com fases amorfas muito mais acentuadas, devido à má definição dos picos cristalográficos. A menor adesão dos filmes e a maior rugosidade do substrato são possíveis causas para a diferença de cristalinidade. No entanto, nota-se que a amostra que não foi recozida (a.d.) apresenta cristalinidade para a fase ZnO maior do que a das amostras recozidas, considerando intensidade e definição dos picos. Isto indica que ocorreu oxidação espontânea seguida de cristalização neste filme. O padrão da fase Zn_3N_2 segue o mesmo observado em (a).

Na Figura 54, são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ obtidas com 80% Ar – 20% N_2 sobre substratos de (a) silício oxidado e (b) sílica fundida. Apesar de apresentar difratogramas similares aos das amostras da Figura 53, curiosamente, a amostra obtida sobre sílica e recozida a 350°C apresentou melhor padrão de policristalinidade, apontando que este processo é mais indicado para deposição sobre substratos transparentes. Como no momento da aquisição as amostras obtidas sobre SiO_2/Si estavam muito deterioradas devido a estresse, é possível que suas características estruturais estivessem melhores após a deposição e foram deterioradas posteriormente. Em todos os filmes que apresentaram fase ZnO , o pico mais proeminente é o referente ao plano (101).

Figura 54 - Difrátogramas de raios-X em ângulo rasante dos filmes de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ obtidos com 80% Ar - 20% N_2 sobre (a) silício oxidado e (b) sílica fundida

As imagens de microscopia eletrônica, obtidas para as amostras preliminares, são mostradas na Figura 55. Em (a), pode-se observar a amostra preliminar obtida com 90% Ar – 10% N_2 nos modos (a1) superfície e (a2) seção transversal. É possível notar uma orientação policristalina da estrutura formada na superfície, sem uma orientação preferencial em relação ao substrato. Alguns grãos apresentaram visível formato hexagonal, que não pôde ser observado anteriormente neste trabalho. Em seção transversal, não é observada uma estruturação, sugerindo que, em profundidade, os filmes estão em estado amorfo, como apontado por XRD. Em (b), temos a amostra preliminar obtida com 80% Ar – 20% N_2 nos modos (a1) superfície e (a2) seção transversal. A estrutura observada é muito parecida com a da amostra (a), a não ser pela aparente menor densidade de grãos na superfície, que justifica a rápida perda das ligações Zn-N e o menor índice de refração. Em (c), é possível observar, na amostra 90% Ar – 10% N_2 , o degrau formado no filme de ZnO pela corrosão úmida, assim como o substrato de silício.

As imagens de microscopia eletrônica obtidas para as amostras de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$, obtidas logo após as deposições, são mostradas na Figura 56. Como o padrão de evolução de grãos com o aumento da temperatura é praticamente o mesmo para as duas pressões parciais, acredita-se que os padrões de XRD também eram muito parecidos logo após as deposições. Para T^0 a partir de 350°C, observou-se, além de grãos esféricos estruturas maiores, algumas estruturas com tamanho médio de 150 nm, que se assemelham a grãos colunares com eixo

paralelo à superfície do substrato, indicando natureza policristalina. O tamanho médio de grão destes filmes se encontra na Figura 57, desconsiderando as estruturas paralelas.

Figura 55 - Imagens de microscopia eletrônica das amostras preliminares obtidas com (a) 90% Ar - 10% - N₂ [(a1) superfície e (a2) seção transversal] e (b) 80% Ar - 20% N₂ [(b1) superfície e (b2) seção transversal]. Em (c), o perfil de corrosão da amostra 90% Ar - 10% - N₂

Figura 56 – Imagens de microscopia eletrônica para amostras de Zn_xO_yN_z/SiO₂/Si com 90% Ar - 10% N₂ (a) a.d e recozidas a (b) 250°C, (c) 350°C e (d) 400°C e com 80% Ar - 20% - N₂ (a) a.d e recozidas a (b) 250°C, (c) 350°C e (d) 400°C

Figura 57 – Tamanho de grão das amostras de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ em função de T^0

4.6.5. Caracterização óptica: índice de refração e transmitância

O índice de refração observado para as amostras preliminares foi de $2,01 \pm 0,05$ para o processo 90% Ar - 10% N₂ e $1,84 \pm 0,01$ para 80% Ar - 20% N₂. Novamente, com a diminuição da pressão parcial de argônio, o valor de n baixou, principalmente devido à aparente mudança de densidade dos filmes. Os resultados para as amostras recozidas foram inconclusivos, devido à formação de mais de uma camada de material, como apontado pela análise RBS.

A transmitância óptica obtida para as amostras depositadas sobre substrato de sílica é mostrada na Figura 58. Como foi notada uma mudança na coloração das amostras com o passar do tempo, diversos espectros foram obtidos em diferentes momentos, dos quais três são mostrados aqui: logo após as deposições, dois meses após as deposições e nove meses após as deposições (estes últimos, apenas para as amostras que ainda apresentaram mudanças). Para ambos os processos de deposição, as amostras que apresentaram maior mudança foram as a.d., que, por não terem passado por recozimento, tenderam a perder nitrogênio com grande facilidade, com aumento de transmitância proporcional à perda de sua fase nitreto. Uma grande mudança também foi notada para as amostras recozidas a 350°C, que sofreram maior oxidação térmica intencional. Ao longo do tempo, também é notado um grande aumento de transmitância. A maior estabilidade óptica foi notada para as amostras recozidas a 250°C, que sofreram um aumento muito menor do que os outros processos, sugerindo uma maior conservação da fase nitreto.

Figura 58 – Espectros de transmitância óptica de filmes de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2$ obtidos logo após as deposições, um mês após as deposições e nove meses após as deposições.

Especialmente nos espectros obtidos dois meses após as deposições, são notadas duas caudas de absorção óptica para amostras recozidas a 350°C. Estas caudas são causadas pela mudança de fase dos materiais, e é provável que estejam ligadas aos *gaps* ópticos do Zn_3N_2 e

do ZnO. Após nove meses, as amostras que apresentaram mudanças significativas foram as a.d. (ambos os processos) e a obtida com 80% Ar – 20% N₂ recozida a 350°C. É notável que estas amostras do processo 80% Ar – 20% N₂ atingiram um nível alto de transmitância, chegando a 90% na região de ≈ 640 nm.

Com os espectros de transmitância que apresentaram caudas de absorção bem definidas, foi feito o plot de Tauc para a determinação do *gap* óptico destes materiais (Figura 59). Foram utilizados os espectros obtidos com 90% Ar – 10% N₂ recozidos a 350°C, pois apresentaram padrões retos para que fosse feita sua adequada extrapolação no eixo de energia. Foram observadas energias de 2,9 e 3,0 eV, que acredita-se pertencer à fase Zn₃N₂, e 3,3 eV, que coincide com o *band gap* do ZnO. É provável que a mudança no padrão de transmitância óptica, observada neste trabalho, leve aos resultados controversos encontrados na literatura para o *gap* do Zn₃N₂, já que esta técnica foi muito utilizada pelos autores.

Figura 59 – Plot de Tauc das amostras 90% Ar – 10% N₂ para a determinação do *gap* óptico dos materiais, para (a) $T^0 = 350^\circ\text{C}$ (1h) e (b) $T^0 = 350^\circ\text{C}$ (2h).

4.6.6. Caracterização óptica: Raman e fotoluminescência

Os espectros de Raman ressonante, com excitação de 325 nm, são apresentados na Figura 60 para os filmes obtidos sobre silício oxidado (à esquerda) e sílica fundida (à direita). Para amostras a.d., todos apresentam picos intensos na região de 580 cm^{-1} , atribuído a uma mistura dos modos A₁(LO) e E₁(LO) causada por deformidades estruturais, também chamada na literatura de modo “quase-LO”. De forma geral, conforme o aumento de T^0 , a região de pico do 1(LO) é deslocada para a esquerda, chegando próxima a 570 cm^{-1} , e sua intensidade é

visivelmente reduzida. Este fenômeno foi observado para filmes de ZnO dopados com nitrogênio por Zhu *et al* ¹⁵⁷, que atribuiu o pico 1(LO) a defeitos e impurezas contidas no cristal de ZnO. De fato, esta aproximação é condizente com este trabalho, pois a intensidade de fotoluminescência observada em deslocamentos Raman mais altos, que indica emissão excitônica em temperatura ambiente, geralmente ocorre para amostras que possuem baixa intensidade de pico 1(LO). Para o comprimento de onda de excitação de 325 nm, o centro da banda de fotoluminescência excitônica para ZnO é esperado na região de 4070 cm^{-1} ¹⁵⁸. Os outros picos presentes nos espectros são réplicas do modo 1(LO), comumente presentes em Raman ressonante. Pelos resultados, observa-se que o aumento em T^0 é um fator determinante para a fotoluminescência em temperatura ambiente do material, sugerindo a já observada mudança de fase para ZnO. Modos vibracionais ativos em Raman de Zn_3N_2 não foram observados neste trabalho.

Figura 60 – Espectros de Raman ressonante para as amostras de $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2$

A partir dos resultados de Raman, fez-se espectros de fotoluminescência em baixas temperaturas (14K ou -259°C) nas mesmas amostras para que fossem escolhidas três delas para análise por fotoluminescência em função da temperatura de aquisição do espectro, com excitação por laser de mesmo comprimento de onda, para avaliar a influência da temperatura de medida na emissão excitônica e na região visível do espectro. As amostras recozidas em $250\text{-}300^{\circ}$ apresentaram pouca ou nenhuma fotoluminescência, mesmo em espectros obtidos em 14K, indicando que, nestes filmes, nem fase nitreto nem fase oxidada apresentam boa luminescência. Para $T^0 = 350^{\circ}\text{C}$, houve emissão ultravioleta junto a emissão na região azul fraca. Este padrão foi intensificado para amostras em $T^0 = 400^{\circ}\text{C}$. Por isso, as amostras escolhidas para estudo de temperatura foram as obtidas sobre SiO_2/Si , com 90% Ar – 10% N_2 (a.d. e 400°C) e 80% Ar – 20% N_2 (400°C). A amostra a.d. foi utilizada como comparação às amostras recozidas, já que houve indícios de fotoluminescência nas regiões mais oxidadas do filme.

Na Figura 61, é apresentado o estudo da fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra 90% Ar – 10% N_2 ($T^0 = 400^{\circ}\text{C}$). Em (a), há todos os espectros em escala linear e, em (b), em escala logarítmica para permitir uma melhor visualização dos espectros individualmente. Em (c), foram plotados apenas os espectros normalizados obtidos em 14K e 290K e, em (d), a variação da posição do pico NBE para todos os espectros. É possível notar a emissão excitônica característica do ZnO, ocorrendo de ≈ 369 a ≈ 376 nm, de acordo com o aumento da temperatura de aquisição. Isto caracteriza a mudança de fenômeno óptico dominante de emissão, que varia de éxcitons ligados a doadores (D^0X) em baixas temperaturas (energia em 3,36 eV) a éxcitons livres (FEx) em temperatura ambiente (energia 3,30 eV). Em baixas temperaturas, é possível notar um *shoulder* na região de 3,33 eV, associado à emissão TES (*two-electron satellite*), uma transição Auger radiativa que pode ocorrer em ZnO entre 3,34 a 3,31 eV. A emissão TES acontece quando o D^0X se recombina e o doador correspondente é excitado ao estado 2s2p, resultando na emissão em energia um pouco abaixo da energia D^0X ¹⁵⁹. Na região azul dos espectros, também é possível notar a formação de uma banda centrada em $\approx 2,7$ eV, que já foi atribuída na literatura a uma emissão intrínseca do Zn_3N_2 , associada à energia de *gap* óptico¹⁶⁰. No entanto, emissões na mesma região já foram reportadas na literatura como causadas por defeitos Zn_i ¹⁶¹, mais condizente com o tipo de emissão de larga banda observada neste espectro. Acredita-se, portanto, que a formação na região azul esteja ligada a transições relacionadas a átomos intersticiais de zinco presentes neste filme. Apesar de ter sido identificada fotoluminescência em todos os espectros, tanto emissões NBE quanto emissões em região azul são mais intensas para

espectros obtidos em temperaturas mais baixas, sugerindo que, em temperaturas mais altas, fenômenos não-radiativos competem com fenômenos radiativos, comprometendo a luminescência do material. A larga banda formada na região verde do espectro, mais visível para temperaturas altas, também corresponde a defeitos do ZnO, como vacâncias de oxigênio¹⁶².

Figura 61 – Fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{SiO}_2/\text{Si}$ obtida com 90% Ar – 10% N_2 e $T^0 = 400^\circ\text{C}$ em escala (a) linear e (b) log. Em (c), espectros normalizados obtidos em 14K e 290K e em (d) a variação da posição do pico NBE.

Na Figura 62, é apresentado o estudo da fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra 80% Ar – 20% N_2 ($T^0 = 400^\circ\text{C}$). Os espectros também apresentam emissão NBE típica de ZnO, mas praticamente sem bandas relacionadas a defeitos. Novamente, em 14K, observa-se a emissão D^0X em energia 3,36 eV, mas com um *shoulder* deslocado para 3,35 eV. Esta emissão, fora da faixa da emissão TES, foi atribuída muitas

vezes na literatura a transições de éxcitons ligados a aceitador (A^0X)^{163,164}, tendo sido observada em filmes de ZnO:N e sendo, portanto, uma condizente associação neste trabalho. A baixa proeminência de bandas associadas a defeitos sugere que a condutividade esteja acontecendo por efetiva dopagem do material, que foi transformado em ZnO:N devido à mais eficiente oxidação do material com maior $\%p_{pN2}$. No entanto, a condutividade tipo n desta amostra demonstra que esta temperatura de recozimento favorece a formação da dopagem do tipo ZnO:N₂, que atua como impureza doadora na rede do material. Como na Figura 61 (d), a variação do pico NBE também sugere a transição do efeito dominante de éxcitons ligados a éxcitons livres, característico do ZnO.

Figura 62 - Fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra $Zn_xO_yN_z/SiO_2/Si$ obtida com 80% Ar – 20% N_2 e $T^0 = 400^\circ C$ em escala (a) linear e (b) log. Em (c), espectros normalizados obtidos em 14K e 290K e em (d) a variação da posição do pico NBE.

Na Figura 63, é apresentado o estudo da fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra 90% Ar – 10% N₂ (a.d.). Mesmo para oxidação espontânea, foi observada fotoluminescência NBE, acompanhada de uma larga banda de defeitos que abrange as regiões de 400 a 600 nm, composta por diversas emissões distintas. Esta luminescência não estava presente em toda a extensão da amostra, mas apenas nas partes que já apresentavam visível oxidação. Por isso, acredita-se que tanto emissões NBE quando DLE tenham sido originadas da fase ZnO, concordando com a associação de banda azul feita para a Figura 61.

Figura 63 - Fotoluminescência em função da temperatura de aquisição para a amostra Zn_xO_yN_z/SiO₂/Si obtida com 90% Ar – 10% N₂ a.d. em escala (a) linear e (b) log. Em (c), espectros normalizados obtidos em 14K e 290K e em (d) a variação da posição do pico NBE.

A ausência de fotoluminescência nas amostras com temperaturas intermediárias de recozimento, que tenderam a conservar mais fase Zn₃N₂, também concordam com esta associação. Pelo fato de apresentar características estruturais mais amorfas e falta de homogeneidade e estequiometria, a intensidade da banda defeitos deste filme é quase tão alta quanto a do o pico NBE para espectros obtidos em LT. A energia do pico NBE variou de 3,38

a 3,32 eV, sendo estas energias mais altas do que as observadas nas amostras de $T^0 = 400^\circ\text{C}$. É provável que o deslocamento do pico também tenha sido originado pelos defeitos da estrutura deste filme.

4.6.7. Conclusões parciais da sexta série de deposições

Para a finalidade de converter de Zn_3N_2 em ZnO , a amostra obtida com 20% de nitrogênio no gás de processo e recozida em 400°C apresentou melhores características ópticas, com excelente fotoluminescência. No entanto, os processos feitos com 10% de nitrogênio se mostrou mais reprodutivo e estável do que o outro, que apresentou problemas de adesão ao substrato e grande suscetibilidade à exposição atmosférica. Analogamente, as amostras produzidas com 10% N_2 em substrato de sílica, apresentaram maior estabilidade e aderência, mas a obtida com 20% N_2 apresentou maior transmitância óptica e manteve sua condutividade elétrica, ao contrário das amostras a.d de ambos os processos. De acordo com as análises RBS, a incorporação de oxigênio não intencional ocorreu devido ao contato com a atmosfera, e não devido a contaminações na câmara de deposição. Observou-se a formação de ZnO:N para temperaturas mais altas de recozimento (350 e 400°C), com condutividade tipo n. É provável que o aumento da temperatura além das utilizadas neste trabalho seja capaz de quebrar mais ligações N-N, mudando a atuação do dopante de doador para aceitador. Para isso, o ideal seria fazer deposições com aquecimento *in-situ*, que melhora a aderência dos filmes ao substrato e permite que recozimentos a temperaturas mais altas sejam feitos sem a ocorrência de descolamentos, como aconteceu em alguns processos desta série. Apesar dos imprevistos, a fabricação de ZnO:N se mostrou muito mais viável a partir da formação da fase nitreto do que pela inserção de nitrogênio no gás do processo com alvo cerâmico, devido à eliminação do problema da baixa solubilidade do nitrogênio na rede do ZnO .

5. CONCLUSÕES

Filmes finos de óxido de zinco e nitreto de zinco foram depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering* sobre substratos de silício, silício oxidado e sílica fundida. Parâmetros de processo foram variados, a fim de estudar sua influência nas características estruturais. Estequiométricas, ópticas e elétricas dos filmes. Foram avaliados os efeitos da pressão de total de processo (5 e 10 mTorr) em ambiente de argônio, potência RF (variando de 25 a 200 W) e pressão parcial de gases (que variou de 0 a 10% para oxigênio e 0 a 30% para nitrogênio), além da utilização de alvo cerâmico e metálico.

Filmes obtidos em ambiente de argônio pressão de processo de 10 mTorr apresentaram melhores características do que os obtidos em 5 mTorr, mostrando melhoras na orientação cristalográfica, maior taxa de deposição e bons resultados microestruturais. A ausência de dopante intencional resultou em filmes com alta resistividade, porém, com condutividade tipo n para as amostras obtidas com menos oxigênio na composição. A condutividade observada foi atribuída a átomos intersticiais de zinco, que atuam como dopantes doadores. Um aumento na potência utilizada causou melhores propriedades estruturais, sugerindo que deposições mais energéticas resultem em melhores orientações cristalográficas.

Em função da espessura, os filmes pareceram incorporar mais oxigênio nas etapas iniciais de crescimento, atribuída à menor temperatura local no início da deposição. O aumento da espessura se mostrou favorável à cristalinidade, contribuindo para a intensidade do pico (002) e para o aumento do tamanho de grão e redução de seu contorno. A resistividade de folha, observada por meio da dopagem não intencional por cobre, tende a ser inversamente proporcional à espessura.

A adição da pressão parcial de oxigênio à pressão parcial de argônio no gás de *sputtering* (totalizando em 10 mTorr na câmara), com potência de 100 W, resultou em deposições menos energéticas do que os depositados em puro argônio, refletindo em menores taxas de deposição e piora nas qualidades estruturais. A potência RF de 100 W se mostrou insuficiente para que os filmes obtivessem orientação cristalográfica preferencial, mas bons resultados foram obtidos com potência de 200 W. Para esta potência, a adição de oxigênio no gás de processo resultou em melhores características estruturais, com orientação preferencial pelo plano (002), que foi atribuída à redução de defeitos nos filmes, pois, para 200 W, o filme obtido em ambiente de argônio incorporou pouco oxigênio, o que contribuiu para a

condutividade tipo n. Apesar de melhoras estruturais e a obtenção de filmes estequiométricos, um aumento na rugosidade dos filmes pode ser observado tanto por RBS quanto por imagens de microscopia eletrônica. Para processos com mais oxigênio na composição, foi observada mudança de tipo de portador de elétrons para lacunas, atribuída a formação de níveis aceitadores por defeitos do tipo O_i . Esta mudança foi observada tanto para 100 quanto para 200 W.

A adição da pressão parcial de nitrogênio à pressão de argônio no gás de *sputtering* (totalizando em 10 mTorr na câmara) com alvo cerâmico também resultou em filmes com alta resistividade. No entanto, após a utilização de nitrogênio na câmara, para o filme depositado com argônio puro e 100 W, foi observada condutividade tipo p por prova de ponta quente, mas com resultados inconclusivos por efeito Hall. Inicialmente, foi considerada incorporação de nitrogênio por envenenamento do alvo, mas, caso tenha ocorrido a mudança de portador, ela é devido à incorporação de cobre no estado Cu^+ . A utilização de nitrogênio durante o processo diminuiu a condutividade, pois ocasionou muitos defeitos nos filmes, que se refletiram nas propriedades estruturais, que apresentaram orientação preferencial pelo plano não-polar (110). Além disso, não há evidência da efetiva incorporação de nitrogênio em nenhum dos filmes produzidos com alvo de ZnO.

Com alvo metálico, foram obtidos filmes de nitreto de zinco por meio de pressões parciais de nitrogênio e argônio, que se transformaram efetivamente em ZnO:N com recozimento térmico em ambiente oxidante. Foi observada condutividade tipo n para todos os filmes, indicando que o dopante foi incorporado na forma N_2 . Os filmes apresentaram policristalinidade, com difratogramas que revelaram a transformação de fase nitreto para fase oxidada. É provável que o aumento da temperatura além das utilizadas neste trabalho (400°C) seja capaz de quebrar mais ligações N-N, mudando a atuação do dopante de doador para aceitador.

6. TRABALHOS FUTUROS

Devido à incerteza sobre o papel do cobre incorporado não intencionalmente nas características dos filmes de ZnO, seria útil explorar o papel de sua dopagem com um estudo controlado de sua incorporação, que se mostrou inviável neste trabalho devido à contaminação proveniente da câmara de deposição.

Os parâmetros de produção de ZnO desenvolvidos neste trabalho, com pressões parciais de argônio e oxigênio, apresentaram ótimas características estruturais e estequiométricas, podendo ser posteriormente utilizados para aplicações que utilizem sua característica piezoelétrica. Os mesmos resultados podem também ser utilizados para a produção de ZnO tipo p, para que este seja utilizado como eletrodo transparente em dispositivos como OLEDs ou células solares, inclusive como camada antirrefletora e, possivelmente, sobre substratos poliméricos e flexíveis, já que não houve aquecimento intencional no processo de deposição.

Em relação à dopagem por nitrogênio, um estudo mais detalhado sobre a produção de nitreto de zinco a partir do alvo metálico pode ser desenvolvido, idealmente com aquecimento do material durante a deposição, com o intuito de aumentar sua aderência ao substrato. Isto permitiria que temperaturas de recozimento mais altas fossem aplicadas, possivelmente mudando a interação entre ZnO e nitrogênio.

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos:

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering with various oxygen/argon concentrations.** Journal of Physics. Conference Series (Online), v. 370, p. 012019, 2012.

RASIA, L. A. ; MANSANO, R. D. ; DAMIANI, L. R. ; VIANA, C. E. . **Piezoresistive response of ITO films deposited at room temperature by magnetron sputtering.** Journal of Materials Science, v. 45, p. 4224-4228, 2010.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Thickness Dependence of Indium-Tin Oxide Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering.** In: 25th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2010, São Paulo. Microelectronics Technology and Devices - SBMicro 2010, 2010. v. 31. p. 117 – 124.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. . **Deposition and Characterization of Indium-Tin Oxide Thin Films Deposited by RF Sputtering.** In: 22nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2007, Rio de Janeiro. Microelectronics Technology and Devices SBMICRO 2007, 2007. v. 9. p. 251-258.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

ZAMBOM, L. S. ; MANSANO, R. D. ; MOUSINHO, A. P. ; DAMIANI, L. R. . **Titanium oxy-nitride deposition by reactive sputtering.** In: 13th ICFSI - International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, 2011, Praga. From Semiconductors to Nanoscience and Applications with Biology, 2011. p. 17756-17756.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. . **Study of the properties of magnetron sputtered indium-tin oxide thin films.** In: 11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, 2009, Rio de Janeiro. 11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, 2009.

RASIA, L. A. ; MANSANO, R. D. ; DAMIANI, L. R. ; VIANA, C. E. . **Piezoresistive response of ITO films deposited at room temperature by magnetron sputtering.** In: 11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, 2009, Rio de Janeiro. 11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, 2009.

RASIA, L. A. ; MANSANO, R. D. ; DAMIANI, L. R. ; VIANA, C. E. ; ORDONEZ, N. ; ZAMBOM, L. S. . **Electrical and mechanical properties of ITO thin films investigated by cantilever deflection technique.** In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá. VII Encontro da SBPMat, 2008.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Deposition and characterization of indium-tin-oxide thin films deposited by RF sputtering.** In: 13th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-13), 2006, Bariloche. 13th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-13), 2006.

Resumos publicados em anais de congressos:

DAMIANI, L R ; MANSANO, R D. **Influence of Thermal Annealing on the Properties of Zinc Nitride Thin Films Deposited by RF-Magnetron Sputtering.** In: XII International Conference on Nanostructured Materials, 2014, Moscou. NANO 2014 Program, 2014.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Influence of process pressure and power on the deposition of undoped ZnO thin films by magnetron sputtering.** In: XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2012, Águas de Lindóia. Anais da Conferência, 2012.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Deposition of undoped ZnO thin films by reactive magnetron sputtering using different gas compositions.** In: XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2012, Águas de Lindóia. Anais do Congresso, 2012.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Deposition of ZnO Thin Films by Magnetron Sputtering: Role of Process Pressure and Power.** In: Nanomaterials: Fundamentals and Applications, 2012, trbské Pleso. NFA2012, 2012. p. 56.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Zinc Oxide Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering With Various Oxygen/Argon Concentrations.** In: XIV Latin American Workshop on Plasma Physics, 2011, Mar del Plata. BOOK OF ABSTRACTS LAWPP 2011, 2011.

MOREIRA, A. J. ; ORDONEZ, N. ; DAMIANI, L. R. ; MEDEIROS, M. S. ; MOUSINHO, A. P. ; ZAMBOM, L. S. ; MANSANO, R. D. **Deposition of indium oxynitride by reactive sputtering.** In: IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto. IX Brazilian MRS Meeting, 2010.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Thickness dependence of the properties of magnetron sputtered indium-tin oxide thin films.** In: ICG 2010 - XXII International Congress on Glass, 2010, Salvador. ICG 2010 - XXII International Congress on Glass, 2010.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. ; MEDEIROS, M. S. **Thickness dependence of the properties of magnetron sputtered indium-tin oxide thin films.** In: XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009, Águas de Lindóia. XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Influência do tratamento térmico em lâminas de ITO depositadas por sputtering RF.** In: XI Escola brasileira de Estrutura Eletrônica, 2008, Uberlândia. XI Escola brasileira de Estrutura Eletrônica, 2008.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. ; MEDEIROS, M. S. **Deposição e caracterização de**

filmes de ITO por sputtering RF. In: XI Escola brasileira de Estrutura Eletrônica, 2008, Uberlândia. XI Escola brasileira de Estrutura Eletrônica, 2008.

DAMIANI, L. R. ; MANSANO, R. D. **Deposition of indium-tin oxide thin films using RF reactive sputtering.** In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008.

RASIA, L. A. ; MANSANO, R. D. ; DAMIANI, L. R. **Study of the thermal, electrical and mechanical properties of ITO films for applications in sensors.** In: International Conference on Materials, Surfaces and Vacuum - 28th Annual Meeting, 2008, Veracruz. International Conference on Materials, Surfaces and Vacuum, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ GARCÍA NÚÑEZ, C.; PAU, J. L.; HERNÁNDEZ, M. J.; CERVERA, M.; RUIZ, E.; PIQUERAS, J. **On the zinc nitride properties and the unintentional incorporation of oxygen**. Thin Solid Films 520, 1924–1929 (2012).
- ² ZHANG, Z.; HOSSAIN, M. F.; ARAKAWA, T.; TAKAHASHI, T. **Facing-target sputtering deposition of ZnO films with Pt ultra-thin layers for gas-phase photocatalytic application**. Journal of Hazardous Materials 176, 973–978 (2010).
- ³ RAVICHANDRAN, K.; BEGUM, N. J.; SNEGA, S.; SAKTHIVEL, B. **Properties of Sprayed Aluminium Doped Zinc Oxide Films - A Review**. Materials and Manufacturing Processes (2014) . No prelo.
- ⁴ SOLID STATE TECHNOLOGY. **ITO alternatives infiltrating transparent conductive films market**. Disponível em: <<http://www.electroiq.com/articles/sst/2012/07/ito-alternatives-infiltrating-transparent-conductive-films-market.html>>. Acesso em: 16 de outubro de 2012.
- ⁵ ProEdgeWire. **Advances in Efficient Transparent Conductors**. Disponível em: <<http://proedgewire.com/rare-earth-intel/advances-in-efficient-transparent-conductors/>>. Acesso em: 16 de outubro de 2012.
- ⁶ NanoMarkets. **Transparent Conductor Market to Reach \$4.6 Billion by 2019, Alternatives to ITO to Climb to \$1.8 Billion**. Disponível em: <<http://nanomarkets.net/news/article/transparent-conductor-market-to-reach-4.6-billion-by-2019-alternatives-to-i>>. Acesso em: 29 de agosto de 2014.
- ⁷ Enciclopaedia Britannica Online Academic Edition. **Zincite**. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/657376/zincite>>. Acesso em: 18 de setembro de 2014.
- ⁸ SEO, B.-H. LEE, S.-H. SEO, J. H. **Study on the Wet Etch Behavior of a Zinc-Oxide Semiconductor in Acid Solutions**. Journal of the Korean Physical Society 53, 402-405 (2008).
- ⁹ NANUM NANOTECNOLOGIA. **Óxido de Zinco**. Disponível em: <<http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&idIdioma=1&escolha=21>>. Acesso em: 18 de outubro de 2012.
- ¹⁰ GORDON, R. G. **Criteria for Choosing Transparent Conductors**. MRS Bulletin, 52-57 (2000).
- ¹¹ ANGUS, H. T. **The Significance Of Hardness**. Wear 54, 33-78 (1979).

- ¹² SINGH, T. D.; PANDYA, K.; SINGH, R. **Surface plasmon enhanced bandgap emission of electrochemically grown ZnO nanorods using Au nanoparticles.** Thin Solid Films 520, 4646–4649 (2012).
- ¹³ TAN, S. T.; CHEN, B. J.; SUN, X. W.; FAN, W. J.. **Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition.** Journal of Applied Physics 98, 013505 (2005).
- ¹⁴ TAMILSELVAN, N.; THILAKAN, P. **Development of Textured ITO Optical Windows for Photovoltaic Applications.** Conference Papers in Energy 2013, 560587 (2013).
- ¹⁵ FUKUYAMA, A.; SAKAMOTO, S.; SONODA, S.; WANG, P.; SAKAI, K.; IKARI, T. **Piezoelectric photothermal study of the optical properties of microcrystalline silicon near the bandgap.** Thin Solid Films 511– 512, 112 – 116 (2006).
- ¹⁶ CHALKER, P. R. **Wide bandgap semiconductor materials for high temperature electronics.** Thin Solid Films 343-344, 616-622 (1999).
- ¹⁷ RODITI, I. **Dicionário Houaiss de Física.** Objetiva, (2005).
- ¹⁸ KNUPFER, M. **Exciton binding energies in organic semiconductors.** Applied Physics A 77, 623–626 (2003).
- ¹⁹ SENGHER, R. T.; BAJAJ, K. K. **Binding energies of excitons in polar quantum well heterostructures.** Physical Review B 68, 205314 (2003).
- ²⁰ EDWARDS, P. P.; PORCH, A.; JONES, M. O.; MORGAN, D. V.; PERKS, R. M. **Basic materials physics of transparent conducting oxides.** Dalton Transactions, 2995-3002 (2004).
- ²¹ LEE, J.-H.; PARK, B.-O. **Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method.** Thin Solid Films 426, 94–99 (2003).
- ²² SIMA, K. U.; SHIN, S. W.; MOHOLKAR, A.V.; YUN, J. H.; MOON, J. H.; KIM, J. H. **Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system.** Current Applied Physics 10, S463–S467 (2010).
- ²³ NUNES, P.; FORTUNATO, E.; TONELLO, P.; FERNANDES, F. B.; VILARINHO, P.; Martins, R. **Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films.** Vacuum 64, 281–285 (2002).
- ²⁴ SHELKE, V.; BHOLE, M.P.; PATIL, D.S. **Open air annealing effect on the electrical and optical properties of tin doped ZnO nanostructure.** Solid State Sciences 14, 705-710 (2012).
- ²⁵ CHEN, L.-Y.; CHEN, W.-H.; WANG, J.-J.; HONG, F. C.-N. **Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering.** Applied Physics Letters 85, 5628-5630 (2004).

- ²⁶ LIU, W.F.; DU, G.T.; SUN, Y.F.; BIAN, J.M.; CHENG, Y.; YANG, T.P.; CHANG, Y.C.; XU, Y.B. **Effects of hydrogen flux on the properties of Al-doped ZnO films sputtered in Ar + H₂ ambient at low temperature.** *Applied Surface Science* 253, 2999–3003 (2007).
- ²⁷ RAO, T. P.; KUMAR, M.C. S. **Realization of stable p-type ZnO thin films using Li–N dual acceptors.** *Journal of Alloys and Compounds* 509, 8676–8682 (2011).
- ²⁸ LEE, K.-H.; CHO, N.-I.; YUN, E.-J.; NAM, H. G. **Characterization of ZnO thin films grown on various substrates by RF magnetron sputtering.** *Applied Surface Science* 256, 4241–4245 (2010).
- ²⁹ ILYAS, U.; RAWAT, R. S.; TAN, T. L.; LEE, P.; CHEN, R.; SUN, H. D.; FENGJI, LI; ZHANG, S. **Oxygen rich p-type ZnO thin films using wet chemical route with enhanced carrier concentration by temperature-dependent tuning of acceptor defects.** *Journal of Applied Physics* 110, 093522 (2011).
- ³⁰ HAZRA, S. K.; BASU, S. **ZnO p-n junctions produced by a new route.** *Solid-State Electronics* 49, 1158–1162 (2005).
- ³¹ JEONG, S. H.; PARK, B. N.; LEE, S.-B.; BOO, J.-H. **Study on the doping effect of Li-doped ZnO film.** *Thin Solid Films* 516, 5586–5589 (2008).
- ³² CAGLAR, M.; CAGLAR, Y.; AKSOY, S.; ILICAN, S. **Temperature dependence of the optical band gap and electrical conductivity of sol–gel derived undoped and Li-doped ZnO films.** *Applied Surface Science* 256, 4966–4971 (2010).
- ³³ LIN, S. S.; LU, J. G.; YE, Z. Z.; HE, H. P.; GU, X. Q.; CHEN, L. X.; HUANG, J. Y.; ZHAO, B. H. **p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes.** *Solid State Communications* 148, 25–28 (2008).
- ³⁴ Xu, L.; Gu, F.; Su, J.; Chen, Y.; Li, X.; Wang, X. **The evolution behavior of structures and photoluminescence of K-doped ZnO thin films under different annealing temperatures.** *Journal of Alloys and Compounds* 509, 2942–2947 (2011).
- ³⁵ YAN, Y.; AL-JASSIM, M. M.; WEI, S.-H. **Doping of ZnO by group-IB elements.** *Applied Physics Letters* 89, 181912 (2006).
- ³⁶ RAHMANI, M. B.; KESHMIRI, S. H.; SHAFIEI, M.; LATHAM, K.; WLODARSKI, W.; DU PLESSIS, J.; KALANTAR-ZADEH, K. **Transition from n- to p-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO₂ Sensing.** *Sensor Letters* 7, 1–8 (2009).
- ³⁷ ZHOU, Z.; KATO, K.; KOMAKI, T.; YOSHINO, M.; YUKAWA, H.; MORINAGA, M.; MORITA, K. **Electrical Conductivity of Cu-Doped ZnO and its Change with Hydrogen Implantation.** *Journal of Electroceramics*, 11 73–79 (2003).
- ³⁸ KIM, G. H.; KIM, D. L.; AHN, B. D.; LEE, S. Y.; KIM, H. J. **Investigation on doping behavior of copper in ZnO thin film.** *Microelectronics Journal* 40, 272–275 (2009).

- ³⁹ ZHAO, Y.; ZHOU, M.; LI, Z.; LV, Z.; LIANG, X.; MIN, J.; WANG, L.; SHI, W. **Effect of strain on the structural and optical properties of Cu–N co-doped ZnO thin films**. Journal of Luminescence 131, 1900–1903 (2011).
- ⁴⁰ PAN, H. L.; YAO, B.; YAMG, T.; XU, Y.; ZHANG, B. Y.; LIU, W. W.; SHEN, D. Z. **Electrical properties and stability of p-type ZnO film enhanced by alloying with S and heavy doping of Cu**. Applied Physics Letters 97, 142101 (2010).
- ⁴¹ MYERS, M. A.; LEE, J. H.; BI, Z.; WANG, H. **High quality p-type Ag-doped ZnO thin films achieved under elevated growth temperatures**. Journal of Physics: Condensed Matter 24, 145802 (2012).
- ⁴² SWAPNA, R.; KUMAR, M.C. S. **Deposition of the low resistive Ag–N dual acceptor doped p-type ZnO thin films**. Ceramics International 39, 1799-1806 (2013).
- ⁴³ CUI, Y. BRUNEVAL, F. **p-type doping and codoping of ZnO based on nitrogen is ineffective: An *ab initio* clue**. Applied Physics Letters 97, 042108 (2010).
- ⁴⁴ LI, X.; KEYES, B.; ASHER, S.; ZHANG, S. B.; WEI, S.-H.; COUTTS, T. J. **Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films**. Applied Physics Letters 86, 122107 (2005).
- ⁴⁵ DHARA, S.; GIRI, P. K. **Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film**. Thin Solid Films 520, 5000-5006 (2012).
- ⁴⁶ KARAMDEL, J.; DEE, C. F.; MAJLIS, B. Y. **Characterization and aging effect study of nitrogen-doped ZnO nanofilm**. Applied Surface Science 256, 6164-6167 (2010).
- ⁴⁷ Madalina Nicolescu, Mihai Anastasescu, S. Preda, H. Stroescu, M. Stoica, V.S. Teodorescu, E. Aperathitis, V. Kampylafka, M. Modreanu, M. Zaharescu, M. Gartner. **Influence of the substrate and nitrogen amount on the microstructural and optical properties of thin r.f.-sputtered ZnO films treated by rapid thermal annealing**. Applied Surface Science 261, 815–823 (2012).
- ⁴⁸ HAACKE, G. **Transparent conducting coatings**. Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 73-93 (1977).
- ⁴⁹ SILVA, L. F.; LEITE, D. M. G.; PEREIRA, A. L. J.; Silva, J. H. D. **Influência dos parâmetros de deposição sobre a estrutura dos filmes de Ga(1-x)Mn(x)As:H crescidos por sputtering**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2006).
- ⁵⁰ MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-40813-9, p. 1 (2009).
- ⁵¹ SNEDEKER, L. P.; RISBUD, A. S.; MASALA, O.; ZHANG, J. P.; SESHADRI, R. **Organic phase conversion of bulk (wurtzite) ZnO to nanophase (wurtzite and zinc blende) ZnO**. Solid State Sciences 7, 1500-1505 (2005).

- ⁵² JOSHI, S.; PARMAR, M.; RAJANNA, K. **A novel gas flow sensing application using piezoelectric ZnO thin films deposited on Phynox alloy.** Sensors and Actuators A 187, 194–200 (2012).
- ⁵³ PRESMANES, L.; CAPDEVILLE, C.; BONNINGUE, C.; DATAS, L.; TAILHADES, P. **Magnetic and semi-conducting nano-composite films of spinel ferrite and cubic zinc oxide.** Thin Solid Films 515, 6676–6681 (2007).
- ⁵⁴ ZHOU, S.-M.; GONG, H.-C.; ZHANG, B.; DU, Z.-L.; ZHANG, X.-T.; WU, S.-X. **Synthesis and photoluminescence of a full zinc blende phase ZnO nanorod array.** Nanotechnology 19, 175303 (2008).
- ⁵⁵ DONG, X.; LIU, F.; XIE, Y.; SHI, W.; YE, X.; JIANG J. Z. **Pressure-induced structural transition of ZnO nanocrystals studied with molecular dynamics.** Computational Materials Science 65, 450–455 (2012).
- ⁵⁶ University of Liverpool. **Indexing of Hexagonal Systems.** Disponível em: <<http://www.materials.ac.uk/elearning/matter/Crystallography/IndexingDirectionsAndPlanes/indexing-of-hexagonal-systems.html>>. Acesso em: 17 de junho de 2014.
- ⁵⁷ DAS, S.; GHOSH, S. **Fabrication of different morphologies of ZnO superstructures in presence of synthesized ethylammonium nitrate (EAN) ionic liquid: synthesis, characterization and analysis.** Dalton Transactions 42, 1645–1656 (2013).
- ⁵⁸ CHANG, M.-K.; HWANG, S.-S.; LIU, S.-P. **Flame retardancy and thermal stability of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 1596–1601 (2014).
- ⁵⁹ HIRAO, T.; FURUTA, M.; FURUTA, H.; MATSUDA, T.; HIRAMATSU, T.; HOKARI, H.; YOSHIDA, M.; ISHII, H.; KAKEGAWA, M. **Novel top-gate zinc oxide thin-film transistors (ZnO TFTs) for AMLCDs.** Journal of the Society for Information Display 15, 17–22 (2007).
- ⁶⁰ SINGH, P.; KUMAR, A.; DEEPAK; KAUR, D. **Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis.** Journal of Crystal Growth 306, 303–310 (2007).
- ⁶¹ COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. **Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.2.3, 14–19 (2007).
- ⁶² FAN, X. F.; SUN, H. D.; SHEN, Z. X.; KUO, J.-L.; LU, Y. M. **A first-principle analysis on the phase stabilities, chemical bonds and band gaps of wurtzite structure $A_xZn_{1-x}O$ alloys (A = Ca, Cd, Mg).** Journal of Physics: Condensed Matter 20, 235221 (2008). (ICSD collection code: 161836)
- ⁶³ MIHAI, G. D.; MEYNEN, V.; MERTENS, M.; BILBA, N.; COOL, P.; VANSANT, E. F. **ZnO nanoparticles supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15: A comparative**

physicochemical and photocatalytic study. Journal of Materials Science 45, 5786–5794 (2010). (Comparado ao card JCPDS 5-664)

⁶⁴ SUNDARAM, K. B.; KHAN, A. **Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering.** Thin Solid Films 295, 87-91 (1997). (Comparado ao card JCPDS 36-1451)

⁶⁵ BRAGG, W. **The structure of thin films of certain metallic oxides.** Transactions of the Faraday Society 28, 522 – 522 (1932). (ICSD collection code: 647683)

⁶⁶ JUNG, Y. S.; CHOI, H. W.; KIM, K. H. **Properties of AZO Thin Films for Solar Cells Deposited on Polycarbonate Substrates.** Journal of the Korean Physical Society 55, 1945-1949 (2009).

⁶⁷ SAAD, M.; KASSIS, A. **Effect of rf power on the properties of rf magnetron sputtered ZnO:Al thin films.** Materials Chemistry and Physics 136, 205-209 (2012).

⁶⁸ LIN, S.-S.; HUANG, J.-L.; LII, D.-F. **The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films.** Surface and Coatings Technology 176, 173–181 (2004).

⁶⁹ MISRA, P.; SHARMA, T. K.; KISSEL, H.; KUKREJA, L. M. **Temperature Dependent Excitonic Photoluminescence from Epitaxial ZnO Thin Films.** International Conference on Photonics, (2004).

⁷⁰ ALIVOV, Y. I.; CHUKICHEV, M. V.; NIKITENKO, V. A. **Green Luminescence Band of Zinc Oxide Films Copper-Doped by Thermal Diffusion.** Semiconductors 38, 31-35 (2004).

⁷¹ HSIEH, P.-T.; CHEN, Y.-C.; KAO, K.-S.; WANG, C.-M. **Structural and luminescent characteristics of non-stoichiometric ZnO films by various sputtering and annealing temperatures.** Physica B 403, 178–183 (2008).

⁷² HSIEH, P. T.; CHEN, Y. C.; KAO, K. S.; WANG, C. M. **Structural effect on UV emission properties of high-quality ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering.** Physica B 392, 332–336 (2007).

⁷³ CUI, M. L.; WU, X. M.; ZHUGE, L. J.; MENG, Y. D. **Effects of annealing temperature on the structure and photoluminescence properties of ZnO films.** Vacuum 81, 899–903 (2007).

⁷⁴ RODRIGUES, J.; PERES, M.; SOARES, M. R. N.; FERNANDES, A. J. S.; FERREIRA, N.; FERRO, M.; NEVES, A. J.; MONTEIRO, T.; COSTA, F. M. **ZnO nano/microstructures grown by laser assisted flow deposition.** Journal of Nano Research 18-19, 129-137 (2012).

⁷⁵ RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades.** Revista Brasileira de Ensino de Física 34, 4309 (2012).

- ⁷⁶ KAISER Optical Systems INC. **Raman Spectroscopy – A Tutorial**. Disponível em: <http://www.kosi.com/na_en/products/raman-spectroscopy/raman-technical-resources/raman-tutorial.php>. Acesso em: 1º de julho de 2014.
- ⁷⁷ BERWEGER, S.; RASCHKE, M. B. **Polar phonon mode selection rules in tip-enhanced Raman scattering**. *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 1413–1419 (2009).
- ⁷⁸ TUSCHEL, D. **Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part I: Normal Vibrational Modes**. *Spectroscopy* 29, 14-23 (2014).
- ⁷⁹ Alim, K. A.; Fonoberov, V. A.; Balandin, A. A. **Interpretation of the Phonon Frequency Shifts in ZnO Quantum Dots**. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 872, J13.21 (2005).
- ⁸⁰ WANG, C.; CHEN, Z.; HE, Y.; LI, L.; ZHANG, D. **Raman scattering of ZnO films prepared by the laser molecular beam epitaxy**. *Materials Science Poland* 28, 153-161 (2010).
- ⁸¹ XIU, F.; YANG, Z.; ZHAO, D.; LIU, J.; ALIM, K. A.; BALANDIN, A. A.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. **ZnO growth on Si with low-temperature ZnO buffer layers by ECR-assisted MBE**. *Journal of Crystal Growth* 286, 61–65 (2006).
- ⁸² MARTIN, R. M.; VARMA, C. M. **Cascade Theory of Inelastic Scattering of Light**. *Physical Review Letters* 26, 1241-1244 (1976).
- ⁸³ BATOP Optoelectronics. **SOC - Saturable Output Coupler**. Disponível em: <http://www.batop.com/information/SOC_infos.html>. Acesso em: 02 de setembro de 2014.
- ⁸⁴ Tseng, K.-S.; Lo, Y.-L. **Effect of sputtering parameters on optical and electrical properties of ITO films on PET substrates**. *Applied Surface Science* 285P, 157–166 (2013).
- ⁸⁵ YAKUPHANOGLU, F.; ARSLAN, M.; KÜÇÜKISLAMOGU, M.; ZENGİN, M. **Temperature dependence of the optical band gap and refractive index of poly(ethylene terephthalate) oligomer–DDQ complex thin film**. *Solar Energy* 79, 96–100 (2005).
- ⁸⁶ SVITASHEVA, S. N.; GILINSKY, A. M. **Influence of doping level on shift of the absorption edge of gallium nitride films (Burstein-Moss effect)**. *Applied Surface Science* 281, 109–112 (2013).
- ⁸⁷ GUPTA, R. K.; GHOSH, K.; PATEL, R.; KAHOL, P. K. **Effect of substrate temperature on opto-electrical properties of Nb-doped In₂O₃ thin films**. *Journal of Crystal Growth* 310, 4336-4339 (2008).
- ⁸⁸ Encyclopaedia Britannica. **Refractive Index**. Disponível em: <<http://global.britannica.com/EBchecked/topic/495677/refractive-index>>. Acesso em: 24 de junho de 2014.

- ⁸⁹ BBC Bitesize. **Physics – Refraction of Light**. Disponível em: < <http://www.bbc.co.uk/bitesize/higher/physics/radiation/refraction/revision/2/>>. Acesso em: 3 de setembro de 2014.
- ⁹⁰ EL AMRANI, A.; BEKHTARI, A.; EL KECHAI, A.; MENARI, H.; MAHIOU, L.; MAOUDJ, M.; SI-KADDOUR, R. **Determination of the suitable refractive index of solar cells silicon nitride**. *Superlattices and Microstructures* 73, 224–231 (2014).
- ⁹¹ BEDIA, F. Z.; BEDIA, A.; KHERBOUCHE, D.; BENYOUCEF, B. **Electrical Properties of ZnO/p-Si Heterojunction for Solar Cell Application**. *International Journal of Materials Engineering* 3(4), 59-65 (2013).
- ⁹² BAEK, S.-H.; KIM, S.-B.; SHIN, J.-K.; KIM, J. H. **Preparation of hybrid silicon wire and planar solar cells having ZnO antireflection coating by all-solution processes**. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 96, 251–256 (2012).
- ⁹³ NDONG, R. O.; MEBALE, A. J.; OMANDA, H. M.; MOUSSAMBI, Z. H.; GNANGA, H.; MVONGBOTE, A. E.; FOUCARAN, A. **The Effect of the Oxygen Concentration on the Zinc Oxide Films Properties Deposited by Magnetron Sputtering**. *Journal of Information Engineering and Applications* 3, 62-69 (2013).
- ⁹⁴ MIN, Y.-S.; AN, C. J.; KIM, S. K.; SONG, J.; HWANG, C. S. **Growth and Characterization of Conducting ZnO Thin Films by Atomic Layer Deposition**. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31, 2503-2508 (2010).
- ⁹⁵ ZHANG, J. P.; HE, G.; ZHU, L. Q.; LIU, M.; PAN, S. S.; ZHANG, L. D. **Effect of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of ZnO film deposited by reactive sputtering**. *Applied Surface Science* 253, 9414–9421 (2007).
- ⁹⁶ JUZA, H.; HAHN, Z. Z. **Über die Kristallstrukturen von Zn_3N_2 , Cd_3N_2 und Ge_3N_4 . Metallamide und Metallnitride. IX. Mitteilung.** *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 224, 125-132 (1940).
- ⁹⁷ SATO, Y.; SATO, S. **Preparation and some properties of nitrogen-mixed ZnO thin films**. *Thin Solid Films* 281-282, 445-448 (1996).
- ⁹⁸ WEN, T.; GAUTAM, M.; SOLEIMANPOUR, A. M.; JAYATISSA, A. H. **Thermal annealing effect on zinc nitride thin films deposited by reactive rf-magnetron sputtering process**. *Materials Science in Semiconductor Processing* 16, 318–325 (2013).
- ⁹⁹ ZERVOS, M.; KARIP, C.; OTHONOS, A. **Zn_3N_2 nanowires: growth, properties and oxidation**. *Nanoscale Research Letters* 8, 221 (2013).
- ¹⁰⁰ FUTSUHARA, M.; YOSHIOKA, K.; TAKAI, O. **Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering**. *Thin Solid Films* 322, 274–281 (1998).

- ¹⁰¹ ZONG, F.-J.; MA, H.-L.; LIANG, W.; DU, W.; ZHANG, X.-J.; XIAO, H.-D.; MA, J.; JI, F.; XUE, C.-S.; ZHUANG, H.-Z. **Thermal Decomposition Behaviour of Zn₃N₂ Powder**. Chin. Phys. Lett. 22, 907-910 (2005).
- ¹⁰² VOULGAROPOULOU, P.; DOUNIS, S.; KAMBILAFKA, V.; ANDROULIDAKI, M.; RUŽINSKÝ, M.; ŠÁLY, V.; PROKEIN, P.; VISKADOURAKIS, Z.; TSAGARAKI, K.; APERATHITIS, E. **Optical properties of zinc nitride thin films fabricated by rf-sputtering from ZnN target**. Thin Solid Films 516, 8170–8174 (2008).
- ¹⁰³ JIANG, N.; GEORGIEV, D. G.; WEN, T.; JAYATISSA, A. H. **Reactive radio frequency sputtering deposition and characterization of zinc nitride and oxynitride thin films**. Thin Solid Films 520, 1698-1704 (2012).
- ¹⁰⁴ KHOSHMAN, J.M.; PEICA, N.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J.; BASTEK, B.; WAN, C.; KORDESCH, M.E. **Growth and surface characterization of magnetron sputtered zinc nitride thin films**. Thin Solid Films 520, 7230–7235 (2012).
- ¹⁰⁵ WEN, T.; GAUTAM, M.; SOLEIMANPOUR, A. M.; JAYATISSA, A. H. **Thermal annealing effect on zinc nitride thin films deposited by reactive rf-magnetron sputtering process**. Materials Science in Semiconductor Processing 16, 318–325 (2013).
- ¹⁰⁶ JAYATISSA, A.H.; WEN, T. **Microstructure and optical properties of zinc nitride films deposited by magnetron sputtering method**. Surface & Coatings Technology 211, 163–166 (2012).
- ¹⁰⁷ KHAN, W. S.; CAO, C. **Synthesis, growth mechanism and optical characterization of zinc nitride hollow structures**. Journal of Crystal Growth 312, 1838–1843 (2010).
- ¹⁰⁸ YANGA, T.; ZHANGA, Z.; LI, Y.; LV, M.; SONG, S.; WU, Z.; YAN, J.; HAN, S. **Structural and optical properties of zinc nitride films prepared by rf magnetron sputtering**. Applied Surface Science 255, 3544–3547 (2009).
- ¹⁰⁹ EBRU, S. T.; HAMIDE, K.; RAMAZAN, E. **Structural and Optical Properties of Zinc Nitride Films Prepared by Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition**. Chin.phys.lett. 24, 3477 (2007).
- ¹¹⁰ ERDOGAN, N.H.; KARA, K.; OZDAMAR, H.; ESEN, R.; KAVAK, H. **Effect of the oxidation temperature on microstructure and conductivity of Zn_xN_y thin films and their conversion into p-type ZnO:N films**. Applied Surface Science 271, 70–76 (2013).
- ¹¹¹ PARKS, G. S.; HABLUTZEL, C. E.; WEBSTER, L. E. **The Heat of Formation of Zinc Oxide**. Journal of the American Chemical Society 49, 2792–2795 (1927).
- ¹¹² BÄR, M.; AHN, K.-S.; SHET, S.; YAN, Y.; WEINHARDT, L.; FUCHS, O.; BLUM, M.; POOKPANRATANA, S.; GEORGE, K.; YANG, W.; DENLINGER, J.D.; AL- JASSIM, M.; HESKE, C. **Impact of air-exposure on the chemical and electronic structure of ZnO:Zn₃N₂ thin films**. Applied Physics Letters 94, (2008).
- ¹¹³ McHALE, J. M.; NAVROTSKY, A. **Energetics of Ternary Nitrides: Li-Ca-Zn-N and Ca-Ta-N Systems**. Chemistry of Materials 9, 1538-1546 (1997).

- ¹¹⁴ LEE, S.-H.; RYU, J. H.; KIM, Y.-S.; OH, Y.; CHUNG, Y.-C. **A first-principles approach to investigating the effects of Be, Mg and Zn on intrinsic n-type GaN systems.** Journal of Ceramic Processing Research 11, 273-276 (2010).
- ¹¹⁵ ZONG, F.; MA, H.; XUE, C.; ZHUANG, H.; ZHANG, X.; MA, J.; JI, F.; XIAO, H. **Synthesis and structural characterization of Zn₃N₂ powder.** Science in China Ser. G Physics, Mechanics & Astronomy 48, 201-210 (2005).
- ¹¹⁶ WANG, P.; DU, H.; SHEN, S.; ZHANG, M.; LIU, B. **Deposition, characterization and optimization of zinc oxide thin film for piezoelectric cantilevers.** Applied Surface Science 258, 9510–9517 (2012).
- ¹¹⁷ KANG, S. J. JOUNG, Y. H. **Influence of substrate temperature on the optical and piezoelectric properties of ZnO thin films deposited by rf magnetron sputtering.** Applied Surface Science 253, 7330–7335 (2007).
- ¹¹⁸ WANG, J.; CHEN, W.; WANG, M. **Properties analysis of Mn-doped ZnO piezoelectric films.** Journal of Alloys and Compounds 449, 44–47 (2008).
- ¹¹⁹ CHANG, S. P.; CHUANG, R. W.; CHANG, S. J.; CHIOU, Y. Z.; LU, C. Y. **MBE n-ZnO/MOCVD p-GaN heterojunction light-emitting diode.** Thin Solid Films 517, 5054–5056 (2009).
- ¹²⁰ JIANG, N.; GEORGIEV, D. G.; JAYATISSA, A. H.; COLLINS, R. W.; CHEN, J.; MCCULLEN, E. **Zinc nitride films prepared by reactive RF magnetron sputtering of zinc in nitrogen containing atmosphere.** Journal of Physics D: Applied Physics 45, 135101 (2012).
- ¹²¹ MACHADO, L. A. W. **Materiais Elétricos: Diodo Schottky.** Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downcompendio/compendiov6.pdf>>. Acesso em: 08 de outubro de 2012.
- ¹²² W. GAO; Z. LI. **ZnO thin films produced by magnetron sputtering.** Ceramics International 30, 1155–1159 (2004).
- ¹²³ TSUKAMOTO, N.; OKA, N.; SHIGESATO, Y. **In-situ analyses on the reactive sputtering process to deposit Al-doped ZnO films using an Al–Zn alloy target.** Thin Solid Films 520, 3751–3754 (2012).
- ¹²⁴ NATIONAL PROGRAMME ON TECHNOLOGY ENHANCED LEARNING. **Deposition Techniques – Physical Vapor Deposition.** Disponível em: < <http://nptel.iitm.ac.in/courses/103106075/Courses/Lecture9.html>>. Acesso em: 11 de outubro de 2012.
- ¹²⁵ KAKATI, H.; PAL, A. R.; BAILUNG, H.; CHUTIA, J. **Sheath and potential characteristics in rf magnetron sputtering plasma.** Journal of Applied Physics 100, 083303 (2006).

- ¹²⁶ KELLY, P. J.; ARNELL, R.D. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications**. Vacuum 56, 159-172 (2000).
- ¹²⁷ OXFORD VACUUM SCIENCE. **Sputter deposition**. Disponível em: < http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm>. Acesso em: 14 de setembro de 2012.
- ¹²⁸ YU, H. H.; HWANG, S. J.; TSENG, M. C.; TSENG, C. C. **The effect of ITO films thickness on the properties of flexible organic light emitting diode**. Optics Communications 259, 187-193 (2006).
- ¹²⁹ GOLAN, G.; AXELEVITCH, A.; GORENSTEIN, B.; MANEVYCH, V. **Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors**. Microelectronics Journal 37, 910-915 (2006).
- ¹³⁰ SWART, J. W. **Materiais Elétricos – Semicondutores**. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap03.pdf>>. Acesso em: 09 de agosto de 2012.
- ¹³¹ ZACKRISSON, J.; GROGGER, W.; HOFER, F.; ANDRÉN, H.-O. **A comparison between quantitative EELS and APFIM microanalysis of carbonitride grains in cermets**. Ultramicroscopy 79, 273-281 (1999).
- ¹³² HUR, T.-B.; YOO, D.-H.; JEEN, G. S.; HWANG, Y.-H.; KIM, H.-K. **The Effects of Thermal Annealing of ZnO Ceramics**. Journal of the Korean Physical Society 42, S1283-S1286 (2003).
- ¹³³ SEONG, J. W.; KIM, K. H.; BEAG, Y. W.; KOH, S. K.; YOON, K. H. **Effect of low substrate deposition temperature on the optical and electrical properties of Al₂O₃ doped ZnO films fabricated by ion beamsputter deposition**. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films 22, 1139–1145 (2004).
- ¹³⁴ CHU, C. Y.; HUANG, C. H.; KAO, L. M.; CHOU, C. P.; HSU, C. Y.; CHEN, C. W.; CHEN, D. Y. **Structure and properties of GZO thin films grown on ZnO buffer layers**. Superlattices and Microstructures 49, 158–168 (2011).
- ¹³⁵ LIN, Y.-J.; WANG, M.-S.; LIU, C.-J.; HUANG, H.-J. **Defects, stress and abnormal shift of the (0 0 2) diffraction peak for Li-doped ZnO films**. Applied Surface Science 256, 7623–7627 (2010).
- ¹³⁶ LIN, S.-S.; HUANG, J.-L. **Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering**. Surface & Coatings Technology 185, 222 – 227 (2004).
- ¹³⁷ KIM, D. H.; PARK, M. R.; LEE, H. J.; LEE, G. H. **Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering**. Applied Surface Science 253, 409-411 (2006).

- ¹³⁸ KIM, M. S.; YIM, K. G.; LEEM, J.-Y. **Effects of Annealing Temperature on the Structural and the Optical Properties of ZnO Thin Films Grown on Porous Silicon by Using Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy**. Journal of the Korean Physical Society 59, 2343-2348 (2011).
- ¹³⁹ DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING - NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY. **XRD User Manual for the Rigaku Geigerflex D/Max IIA X-ray Diffractometer & MDI DataScan4 Software**. Disponível em: <http://152.14.71.40/XRD/DMaxA_XRD_Instructions.pdf>. Acesso em: 28 de outubro de 2012.
- ¹⁴⁰ FORHAN, N. A. E.; FANTINI, M. C. A.; PEREYRA, I. **Characterization of Si_{1-x}C_x:H Thin Films Deposited by PECVD for SiCOI Heterojunction Fabrication**. Journal of the Brazilian Chemical Society 17, 1158-1162 (2006).
- ¹⁴¹ DOS SANTOS, R. E.; DOI, I.; DINIZ, J. A.; SWART, J. W.; DOS SANTOS FILHO, S. G. **Investigation of Ni silicides formation on (100) Si by x-ray diffraction (XRD)**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo 23, 32-35 (2004).
- ¹⁴² LEE, S.; CHEON, D.; KIM, W.-J.; HAM, M.-H.; LEE, W. **Ga-doped ZnO films deposited with varying sputtering powers and substrate temperatures by pulsed DC magnetron sputtering and their property improvement potentials**. Applied Surface Science 258, 6537–6544 (2012).
- ¹⁴³ FLICKYNGEROVÁ, S.; NETRVALOVÁ, M.; ŠUTTA, P.; NOVOTNÝ, I.; TVAROŽEK, V.; GAŠPIERIK, P.; BRUNCKO, J. **Effects of sputtering power and pressure on properties of ZnO:Ga thin films prepared by oblique-angle deposition**. Thin Solid Films 520, 1233–1237 (2011).
- ¹⁴⁴ TSENG, C.-A.; LIN, J.-C.; CHANG, Y.-F.; CHYOU, S.-D.; PENG, K.-C. **Microstructure and characterization of Al-doped ZnO films prepared by RF power sputtering on Al and ZnO targets**. Applied Surface Science 258, 5996–6002 (2012).
- ¹⁴⁵ BOUDERBALA, M.; HAMZAOU, S.; AMRANI, B.; RESHAK, A. H.; ADNANE, M.; SAHRAOUI, T.; ZERDALI, M. **Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films**. Physica B 403, 3326–3330 (2008).
- ¹⁴⁶ HU, Y.; CHEN, Y. Q.; WU, Y. C.; WANG, M. J.; FANG, G. J.; HE, C. Q.; WANG, S. J. **Structural, defect and optical properties of ZnO films grown under various O₂/Ar gas ratios**. Applied Surface Science 255, 9279–9284 (2009).
- ¹⁴⁷ SHEN, W. J.; WANG, J.; WANG, Q. Y.; DUAN, Y.; ZENG, Y. P. **Structural and optical properties of ZnO films on Si substrates using a γ -Al₂O₃ buffer layer**. Journal Of Physics D: Applied Physics 39, 269–273 (2006).
- ¹⁴⁸ SHI, L.; LI, X. **Pure UV photoluminescence from ZnO thin film by thermal retardation and using an amorphous SiO₂ buffer layer**. Journal of Luminescence 131, 834–837 (2011).

- ¹⁴⁹ OSIPOV, A.; KUKUSHKIN, S. A.; FEOKTISTOV, N. A.; OSIPOVA, A.; VENUGOPAL, N.; VERMA, G. D.; GUPTA, B. K.; MITRA, A. **Structural and optical properties of high quality ZnO thin film on Si with SiC buffer layer.** Thin Solid Films 520, 6836–6840 (2012).
- ¹⁵⁰ DUYGULU, N. E.; KODOLBAS, A. O.; EKERIM, A. **Effects of argon pressure and r.f. power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films.** Journal of Crystal Growth 394, 116–125 (2014).
- ¹⁵¹ GUPTA, C. A.; MANGAL, S.; SINGH, U. P. **Impact of rapid thermal annealing on structural, optical and electrical properties of DC sputtered doped and co-doped ZnO thin film.** Applied Surface Science 288, 411–415 (2014).
- ¹⁵² JOSHI, S.; NAYAK, M. M.; RAJANNA, K. **Effect of post-deposition annealing on transverse piezoelectric coefficient and vibration sensing performance of ZnO thin films.** Applied Surface Science 296, 169–176 (2014).
- ¹⁵³ QIAO, Z.; LATZ, R.; MERGEL, D. **Thickness dependence of In₂O₃:Sn film growth.** Thin Solid Films 466, 250 – 258 (2004).
- ¹⁵⁴ MYOUNG, J.-M.; YOON, W.-H.; LEE, D.-H.; YUN, I.; BAE, S.-H.; LEE, S.-Y. **Effects of Thickness Variation on Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition.** Japanese Journal of Applied Physics 41, 28-31 (2002).
- ¹⁵⁵ SINGHAL, S.; KAUR, J.; NAMGYAL, T.; SHARMA, R. **Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties.** Physica B 407, 1223–1226 (2012).
- ¹⁵⁶ ZHANG, H. L.; ZHAO, G.Y.; XU, L. Z. **Preparation of the photosensitive copper complex and CuO film pattern.** Applied Surface Science 274, 397– 400 (2013).
- ¹⁵⁷ ZHU, X.; WU, H.-Z.; QIU, D.-J.; YUAN, Z.; JIN, G.; KONG, J.; SHEN, W. **Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin films.** Optics Communications 283, 2695–2699 (2010).
- ¹⁵⁸ CERQUEIRA, M. F.; VASILEVSKIY, M. I.; OLIVEIRA, F.; ROLO, A. G.; VISEU, T.; AYRES DE CAMPOS, J.; ALVES, E.; CORREIA, R. **Resonant Raman scattering in ZnO:Mn and ZnO:Mn:Al thin films grown by RF sputtering.** J. Phys.: Condens. Matter 23, 334205 (2011).
- ¹⁵⁹ XU, X. Q.; LIN, B. X.; SUN, L. J.; FU, Z. X. **Effect of Zn doping on ultraviolet emission of ZnO crystals.** J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 085102 (2009).
- ¹⁶⁰ JIANGYAN, W.; JINLIANG, Y.; WEI, Y.; TING, L. **Structural and optical properties of Zn₃N₂ films prepared by magnetron sputtering in NH₃–Ar mixture gases.** Journal of Semiconductors 33, 043001 (2012).
- ¹⁶¹ CHAWLA, S.; KARAR, N.; CHANDER, H. **Luminescence enhancement in ZnO nanocrystals by polarized light.** Physica B 405, 198–203 (2010).

- ¹⁶² KAMIŃSKA, E.; PIOTROWSKA, A.; KOSSUT, J.; BUTKUTÈ, R.; DOBROWOLSKI, W.; ŁUKASIEWICZ, R.; BARCZ, A.; JAKIEŁA, R.; DYNOWSKA, E.; PRZEŹDZIECKA, E.; ALESZKIEWICZ, M.; WOJNAR, P.; KOWALCZYK, E. **P-type conducting ZnO: fabrication and characterisation**. *Physica Status Solidi* 2, 1119–1124 (2005).
- ¹⁶³ DANGBÉGNON, J. K.; TALLA, K.; BOTHA, J. R. **Effect of the annealing environment on the optical properties of ZnO/GaAs grown by MOCVD**. *Journal of Luminescence* 131, 2457–2462 (2011).
- ¹⁶⁴ CHOI, H.-K.; PARK, J.-H.; JEONG, S.-H.; LEE, B.-T. **Realization of As-doped p-type ZnO thin films using sputter deposition**. *Semicond. Sci. Technol.* 24, 105003 (2009).