



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.28.13.10-TDI

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE ZnO SOBRE SUBSTRATO DE Si VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO

Maxson Souza Vieira

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Rogério de Moraes Oliveira, e Mario Ueda, aprovada em 17 de maio de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37DCRMH>>

INPE
São José dos Campos
2010

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.28.13.10-TDI

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE ZnO SOBRE SUBSTRATO DE Si VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO

Maxson Souza Vieira

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Rogério de Moraes Oliveira, e Mario Ueda, aprovada em 17 de maio de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37DCRMH>>

INPE
São José dos Campos
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Vieira, Maxson Souza.

V676d Deposição de filmes de ZnO sobre substrato de Si via implantação iônica por imersão em plasma e deposição / Maxson Souza Vieira. – São José dos Campos : INPE, 2010.

120 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.28.13.10-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

Orientadores : Drs. Rogério de Moraes Oliveira, e Mario Ueda.

1. Óxido de zinco. 2. Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição. 3. Semicondutores. 4. Filmes finos. I. Título.

CDU 533.924:620.1

Copyright © 2010 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2010 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Antônio Fernando Beloto



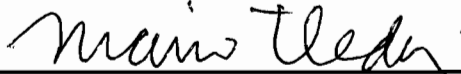
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Mario Ueda

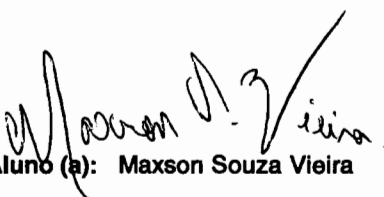


Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Konstatin G. Kostov



Convidado(a) / UNESP/GUARA / Guaratinguetá - SP



Aluno (a): Maxson Souza Vieira

São José dos Campos, 17 de maio de 2010

“A resposta é sempre um trecho do caminho atrás de você. Só uma pergunta pode apontar o caminho para frente”.

Jostein Gaarder

*Dedico este trabalho a meus pais, Ana
Célia Souza Vieira e Antonio Vieira
Souza.*

AGRADECIMENTOS

A meus pais Ana Célia e Antonio, que mesmo com todas as dificuldades me incentivaram a estudar, e a meu irmão Marcus por todo o apoio.

Estarei sempre grato e em dívida com meus orientadores Mario e em especial ao Rogério por todo o apoio, valiosa orientação, e grande amizade que me deram.

À Josilene por todo o carinho e palavras de conforto.

Ao grande professor Herlon Brandão, ao qual muito estimo, pelas palavras de incentivo e pelos ensinamentos para toda a vida.

A meus tios Osmundo, Luiz e Zé Vieira por me ensinarem o valor do estudo.

Aos meus grandes amigos Raonei, Emilio, Eduardo, e Alexandre por toda a ajuda, conversas, e momentos de descontração.

À Talita Almeida por toda sua amizade nos momentos difíceis.

A todos os meus amigos e colegas do LAS e do LAP, agradeço por todos os momentos sempre enriquecedores.

Aos funcionários e professores do LAS e LAP, em especial à Maria Lúcia e João Paulo pela paciência e colaboração depois do expediente.

Ao Fernando Iikawa pela grande ajuda e confiança com os ensaios de fotoluminescência no departamento de Física da UNICAMP.

Ao Dr. Andras Tóth pelas medidas de XPS.

Ao INPE por ter me dado as condições para realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a deposição de filmes finos de óxido de zinco (ZnO) sobre substrato de silício (Si), utilizando para isto a técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D). O estudo visou correlacionar variáveis do processo com as características do filme. Os filmes de ZnO foram obtidos a partir de um sistema denominado VAST (acrônimo em inglês para Vaporization of Solid Targets), em que o Zn metálico é vaporizado sendo parcialmente ionizado, e implantado/depositado sobre a superfície do Si. Diversos parâmetros experimentais foram testados, no que tange à implantação/deposição do Zn e sua oxidação. Após o tratamento de 3IP&D, as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD) ajustado no modo de filmes finos, espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). As análises de EDS e XRD mostraram ótima relação estequiométrica Zn/O no filme, e que este apresentou cristalinidade após recozimento. Os resultados de XPS mostraram a existência de O nos interstícios e vacâncias do filme, e que a razão Zn/O aumentou com a profundidade. Nas imagens MEV identificou-se o crescimento de partículas sobre o filme pré-recozimento e micro e nanoestruturas nos filmes pós-recozimento. As imagens AFM revelaram que as partículas apresentavam estruturas em forma de colunas. Os ensaios de fotoluminescência evidenciaram a emissão na faixa do UV próximo e na faixa do verde, devido à existência de O nos interstícios e vacâncias do filme. O processo de 3IP&D revelou-se eficiente como um novo e inovador método de obtenção de filmes de ZnO, sem a necessidade de um filme intermediário, e também para obtenção de micro e nanoestruturas de óxido de zinco. Vantagem inerente deste processo é o de poder cobrir, com relativa uniformidade, substratos com geometria complexa.

DEPOSITION OF ZNO FILMS ON SI SUBSTRATE BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION AND DEPOSITION

ABSTRACT

The objective of this work is the deposition of thin films of zinc oxide (ZnO) on silicon substrate (Si), using the technique of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (3IP & D). In this study, we aim to correlate the process variables with the characteristics of the film. The ZnO films were deposited on Si substrate using a system called VAST (Vaporization of Solid Targets), then the metallic zinc is vaporized and partially ionized and implanted/deposited on the surface of Si. Several experimental parameters were tested in concerning to implantation / deposition of Zn and its oxidation. After the treatment, the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) in the mode of thin films, by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and photoluminescence spectroscopy (PL). The EDS and XRD analysis showed good Zn / O stoichiometry ratio of the films, and the presence of crystallinity after annealing. The results of XPS showed the existence of O in vacancies and interstices on the films, and the ratio Zn/O increases with the depth. SEM images showed the growth of particles on the film pre-annealing and micro and nanostructures in the films after annealing. The AFM images revealed that the particles had columnar structures. Tests of photoluminescence showed emission in UV and visible range, which proves the existence of O in vacancies and interstices in the film. The process of 3IP & D showed to be efficient as a new and innovative method to obtain ZnO films without the need of an intermediate layer and also to obtain micro and nanostructures of zinc oxide. Inherent advantage of this process is its ability to cover, with relative uniformity, substrates with complex geometry.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	25
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 Plasma	29
2.2 Modificação de Superfícies por Plasma	34
2.2.1 Implantação Iônica por Feixe de Íons	36
2.2.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição	37
2.3 Óxido de Zinco	42
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
3.1 Preparação das amostras	49
3.2 Aparato Experimental	50
3.3 Operação do processo de 3IP&D no VAST	55
3.4 Condições experimentais dos tratamentos	57
3.5 Técnicas de Caracterização	60
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	60
3.5.2 Microscopia de Força Atômica - AFM	61
3.5.3 Difractometria de Raios-X - XRD	62
3.5.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X - EDS	64
3.5.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X - XPS	65
3.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência - PL	65

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	67
4.1 Tratamento com plasma de argônio e oxidação com oxigênio residual – amostra A1	67
4.2 Tratamento com plasma de oxigênio	75
4.2.1 Resultados da amostra A4	75
4.2.2 Resultados da Amostra A5	82
4.2.3 Resultados da Amostra A6	92
4.3 Tratamento com plasma de argônio e oxidação com admissão de ar na câmara – amostra A3	99
4.4 Evolução da morfologia superficial das amostras	108
4.5 Resumo dos resultados obtidos	110
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	111
CAPÍTULO 6 - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1: Potencial do plasma vs distância da superfície do corpo imerso.	33
2.2: Distribuição típica dos átomos num substrato tratado por implantação iônica.....	35
2.3: Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe	36
2.4: Representação esquemática da Implantação Iônica por Imersão em Plasma	38
2.5: Distribuição dos átomos num substrato antes e após o 3IP&D.....	40
2.6: Vaporização por feixe de elétrons acoplado a um sistema de 3IP&D	41
2.7: Representação esquemática das estruturas do ZnO: a) Rocksalt; b) Zinc Blend e c) estrutura cristalina Wurtzite. As esferas maiores representam os íons de O^{2-} , enquanto as esferas menores representam os íons de Zn^{2+} ..	43
2.8: Representação esquemática do tetraedro na estrutura cristalina Wurtzite do ZnO. a) sem tensão aplicada e b) com tensão aplicada e o surgimento do dipolo elétrico.	44
2.9: Estrutura eletrônica do ZnO Wurtzite ¹	46
2.10: Ilustração esquemática do processo de fotoluminescência.....	46
3.1: Ilustração esquemática do VAST.	51
3.2: Variação da pressão na câmara de vácuo em função da temperatura do catodo.	52
3.3: Gráfico para determinação da função trabalho do catodo óxido.	54
3.4: a) Câmara de vácuo do VAST; b) Pulsador RUP 4, localizados no LAP/ETE/INPE.	56
3.5: a) Cadinho durante processo de vaporização do Zn. b) Cadinho durante vaporização com indicação da temperatura pelo pirômetro.	56
3.6: Foto da mufla adaptada com um cilindro de oxigênio para recozimento das amostras.	58
3.7: Microscópio de Varredura Eletrônica do LAS/INPE.	61
3.8: Microscópio de Força Atômica (AFM) do LAS/INPE.	62
3.9: Difratorômetro de raios-X de alta resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE.	64
3.10: Esquema ilustrativo do espectrofotômetro utilizado.	66
4.1: EDS da amostra A1 sem recozimento.	68
4.2: Difratorograma de raios-X da amostra A1 sem recozimento.....	69
4.3: Imagens MEV da amostra A1 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.....	70
4.4: AFM da amostra A1 sem recozimento, com área de a) 30x30 μm e b) 10x10 μm	71
4.5: Espectro XPS da amostra A1 após recozimento, para energias de ligação referentes a: a) O1s, b) Zn2p e c) ZnLMM.....	73
4.6: Difratorograma de raios-X da amostra A1 após o recozimento.	74
4.7: EDS da amostra A4 sem recozimento.	76

4.8: Imagem MEV da amostra A4 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x e b) 10000x.	77
4.9: Difratoograma de raio-X da amostra A4 após recozimento.....	78
4.10: Espectro da amostra A4 após recozimento de a) O1s, b) ZnLMM superficial, c) ZnLMM com sputtering de 15 min com Ar ⁺ , e d) ZnLMM com sputtering de 30 min com Ar ⁺	80
4.11: Imagens MEV da amostra A4 pós recozimento com respectivos aumentos: a)1000x e b) 10000x.....	81
4.12: EDS da amostra A5 sem recozimento.....	82
4.13: Difratoograma de raios-X da amostra A5 sem recozimento.....	83
4.14: Imagens MEV da amostra A5 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.....	84
4.15: AFM da amostra A5 sem recozimento com área de a) 30x30 µm e b) 10x10 µm.	85
4.16: EDS da amostra A5 após o recozimento.....	86
4.17: Difratoograma de raios-X da amostra A5 após recozimento.....	87
4.18: Espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente da amostra A5 após recozimento.....	88
4.19: Fotos da amostra A5 durante os ensaios de fotoluminescência com a luz do laboratório: a) acesa e b) apagada.	89
4.20: Imagens MEV da amostra A5 após recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.....	91
4.21: Difratoograma de raios X da amostra A6.	93
4.22: Imagens MEV da amostra A6 sem recozimento, com respectivos aumentos: ia) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.....	94
4.23: Imagem tridimensional obtida pelo AFM da amostra A6 sem recozimento com área de a) 30x30 µm e b) 10x10µm.	95
4.24: EDS da amostra A6 após o recozimento.....	96
4.25: Difratoograma de raios-X da amostra A6 após recozimento.....	96
4.26: Espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente da amostra A6 após recozimento.....	97
4.27: Imagens MEV da amostra A6 após recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.....	98
4.28: EDS da amostra A3 sem recozimento.....	100
4.29: Difratoograma de raios-X da amostra A3 sem recozimento.....	100
4.30: Imagens MEV da amostra A3 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.....	102
4.31: Imagens tridimensionais obtidas pelo AFM da amostra A3 sem recozimento com área de a) 30x30 µm e b) 10x10µm.....	103
4.32: EDS da amostra A3 com recozimento.....	104
4.33: Difratoograma da amostra A3 após recozimento.	105
4.34: Espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente da amostra A3 após recozimento.....	106
4.35: Imagens MEV da amostra A3 após recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.....	107

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1: Vantagens e desvantagens do 3IP em relação a outros métodos de implantação iônica.	39
3.1: Condições de tratamento das superfícies das amostras de Si.....	59
4.1: Evolução da morfologia superficial de amostras tratadas sob diferentes condições durante o 3IP&D, antes e após o recozimento.....	109
4.2: Resumo dos resultados obtidos.	110

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
AFM	Microscopia de Força Atômica
CVD	Deposição Química via Fase Vapor, do inglês Chemical Vapor Deposition
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X
ETE	Coordenação Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
LAS	Laboratório Associado de Materiais e Sensores
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PL	Fotoluminescência
PVD	Deposição Física via Fase Vapor, do inglês Physical Vapor Deposition
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV	Ultra Violeta
VAST	Vaporization of Solid Targets
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X
XRD	Difração de Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Distância interplanar
D	Diâmetro dos cristalitos
e	Carga elementar
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
g	Parâmetro de plasma
h	Constante de Planck
J	Densidade de corrente
k	Constante de Boltzmann
L_p	Dimensão do plasma
m	Massa do elétron
n	Ordem de difração
n_b	Número de impurezas
n_e	Densidade de elétrons
R	Resistência
T	Temperatura
T_e	Temperatura dos elétrons do plasma
β	Largura à meia altura
θ	Ângulo de Bragg
2θ	Ângulo entre o feixe de raios-X incidente e a amostra
λ	Comprimento de onda
λ_D	Comprimento de Debye
v_{en}	Choques dos elétrons com partículas neutras
π	Número pi
ω	Frequência angular típica de plasma
ω_{pe}	Frequência de plasma

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Da história recente, duas épocas distintas podem ser consideradas como as que experimentaram grande avanço na área da Ciência dos Materiais: a Revolução Industrial e, posteriormente, a Segunda Guerra Mundial.

A Revolução Industrial no século XVIII deu origem a diversas conquistas tecnológicas e científicas. Desde então, teve início uma crescente preocupação em otimizar o desempenho de equipamentos e máquinas. A frequente necessidade de substituições de peças desgastadas em maquinários diversos levou à busca de novos materiais e ligas, o que por sua vez, tornou necessária a obtenção de materiais com características melhoradas e que possibilitassem maior durabilidade aos equipamentos de produção.

Durante a segunda guerra mundial, devido à busca por novos armamentos, houve grande avanço na ciência e nas aplicações tecnológicas. Observou-se intenso aumento em torno das pesquisas em eletrônica e materiais semicondutores, notadamente visando aplicações em radares e equipamentos destinados à comunicação.

Os estudos relacionados aos materiais semicondutores tiveram início no começo do século XIX, no entanto, as suas grandes aplicações vieram apenas a partir da primeira metade do século XX; mais especificamente em 1947, quando foi criado o primeiro transistor semicondutor. Por razões econômicas, já que 25% da crosta terrestre é constituído de Si ^[1], ele se tornou a partir de 1960, o semicondutor base da microeletrônica.

Com o grande crescimento que a indústria eletrônica experimentou, surgiu a necessidade de novos materiais semicondutores para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos, como circuitos integrados e diodos. Para tais

aplicações, inicialmente foi utilizado o arseneto de gálio (GaAs); entretanto, ele apresenta limitações quando aplicado em dispositivos que trabalham a altas temperaturas e onde há a necessidade de emissões na faixa do UV ou do azul.

O óxido de zinco (ZnO) é um material que tem despertado interesse devido a suas propriedades semicondutoras e piezoelétricas, além da fotoluminescência na faixa do UV próximo e azul. Recentemente, muitos pesquisadores têm voltado suas atenções para o ZnO e ele desponta como um material semicondutor promissor para aplicações em uma ampla gama de dispositivos opto-eletrônicos.

O ZnO apresenta como características marcantes, uma alta banda proibida (band gap) de 3,37 eV e alta energia de ligação excitônica, de 60 meV. A deposição de filmes finos de ZnO sobre substratos diversos tem sido considerada para utilização na indústria de dispositivos opto-eletrônicos, para a fabricação de células solares, sensores, espelhos refletores de calor, destinando-se também à produção de filmes de óxidos transparentes.

Muitas técnicas foram desenvolvidas para a fabricação de componentes e dispositivos eletrônicos utilizando o ZnO. Exemplos típicos são o PVD (Physical Vapor Deposition) e o CVD (Chemical Vapor Deposition). Em ambas as técnicas um filme de ZnO é formado sobre uma amostra, que, a depender do substrato, necessita de um filme intermediário para ancoramento.

Nos últimos anos, a técnica da Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) vem sendo muito utilizada na modificação de superfícies. Ela foi desenvolvida inicialmente por Jonh Conrad em 1986 ^[2], e originalmente voltada para a implantação de nitrogênio em metais. O 3IP consiste basicamente em imergir a peça, que é negativamente polarizada através de pulsos em um plasma, ocorrendo a implantação do íon no substrato devido à aceleração destes em direção ao substrato.

O 3IP, em conjunto com uma técnica de deposição como CVD ou PVD, pode resultar na deposição de filmes. Esta combinação é chamada de Implantação Iônica por Imersão em Plasma & Deposição (3IP&D). A deposição ocorre quando o plasma contém íons de baixa energia, como íons metálicos e partículas neutras, e no intervalo entre pulsos de alta tensão.

O grupo de 3IP do Laboratório Associado de Plasma (LAP), em conjunto com o Laboratório Associado de Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), vem estudando, desde 1995, variadas condições de tratamento 3IP com o objetivo de alterar as características superficiais de diversos tipos de materiais. Recentemente, algumas linhas de pesquisa foram direcionadas para a obtenção de novas fontes de plasma, utilizando para isso a vaporização de alvos sólidos, como lítio, cádmio e alumínio.

Este projeto de mestrado tem como objetivo a obtenção de filme de óxido de zinco, depositado sobre substrato de silício a partir da técnica de 3IP&D usando vaporização de zinco metálico. Objetiva-se também a determinação da sua morfologia, estrutura cristalina, composição química e obtenção de fotoluminescência em temperatura ambiente.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma

O estado de plasma constitui aproximadamente 99% de toda a matéria do universo, estando presente em estrelas, nebulosas, e na poeira cósmica estelar. Sua ocorrência natural é rara na Terra; entretanto, está presente, por exemplo, nas Auroras Boreais e descargas atmosféricas. O plasma também pode ser produzido em laboratório, sendo normalmente confinado em câmaras em baixa pressão. Diferentes tipos de descargas em plasma têm sido fonte de intensas pesquisas, uma vez que delas derivam diversas aplicações tecnológicas ^[3].

As primeiras pesquisas em torno do plasma foram realizadas por Michael Faraday em 1830. Faraday observou estruturas gasosas luminosas em seus experimentos e estudou sobre descargas elétricas e seus efeitos em reações químicas induzidas. O termo plasma, todavia, foi introduzido por Langmuir em 1928, e deriva do grego *πλασμα*, que significa “algo formado” ^[4].

O plasma é usualmente definido como o quarto estado da matéria, sendo distinto dos estados sólido, líquido e gasoso. É de conhecimento geral que uma substância que se apresenta no estado sólido, em equilíbrio térmico e sob pressão constante, ao ter sua temperatura elevada, atinge o ponto de fusão e passa para o estado líquido. Mantendo a pressão constante e elevando a temperatura, o estado líquido alcança o ponto de ebulição, resultando no estado gasoso. Se a temperatura for aumentada ainda mais, as moléculas do gás se decompõem e formam então um gás composto por átomos que se movimentam livremente. Elevações adicionais de temperatura farão com que os átomos se decomponham em partículas

carregadas - elétrons e íons - movimentando-se aleatoriamente, que é, a grosso modo, o estado de plasma. Mais especificamente, pode-se definir o plasma como um gás parcialmente ionizado, composto por um número igual de partículas carregadas positivamente, elétrons, além de partículas neutras.

Apesar da definição simples, certos critérios e determinadas condições precisam ser obedecidas para que o estado de plasma seja completamente definido. A primeira condição é ele ser eletricamente neutro em escala macroscópica, quando em condições de equilíbrio. Ou seja, em pressão e temperatura constantes e sem ação de forças externas, o número de partículas positivas tem que ser igual ao número de partículas negativas.

Para apresentar os outros critérios necessita-se antes definir o termo “Comprimento de Debye”:

- Para se manter eletricamente neutro, o plasma neutraliza potenciais elétricos inseridos no seu interior, evitando a formação de campos elétricos. Estes são “blindados” por um conjunto de cargas que formam uma camada cuja espessura é conhecida como Comprimento de Debye. Dentro da região composta por esse comprimento, a neutralidade do plasma não é satisfeita. O Comprimento de Debye, λ_D , foi originalmente deduzido por Debye e Huckel em 1923 como:

$$\lambda_D = \left(\frac{e_0 k T_e}{e^2 n_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

Onde e_0 é a permissividade elétrica no vácuo, k a constante de Boltzmann, T_e a temperatura dos elétrons do plasma, e é a carga elementar, e n_e é a densidade de elétrons.

O segundo critério para o plasma, é que suas dimensões devem ser maiores que o Comprimento de Debye. Assumindo a dimensão do plasma de L_p , temos que $L_p \gg \lambda_D$.

Com a definição de Comprimento de Debye, podemos tomar uma esfera dentro do plasma com raio igual a λ_D , chamada esfera de Debye. Qualquer campo eletrostático fora desta esfera é anulado pelas partículas carregadas, mantendo-se assim a neutralidade do plasma.

No interior da esfera de Debye é necessária a existência de um número muito grande de elétrons para que aconteça a blindagem de uma carga positiva, por exemplo, resultando em interações coletivas de partículas no interior da esfera. Com isso, chega-se a mais um critério para o plasma: $n_e \lambda_D^3 \gg 1$. Isto implica que a distância entre os elétrons deve ser muito menor que λ_D . A partir deste critério, podemos definir o termo *parâmetro de plasma* (g), que nada mais é que o inverso do número de partículas carregadas de mesmo sinal dentro de uma esfera de Debye, dado pela equação (1.2). Chama-se condição de plasma, quando $g \ll 1$ e a energia potencial média das partículas é muito menor que a energia cinética das mesmas [5].

$$g = \frac{1}{n_e \lambda_D^3} \quad (1.2)$$

Quando o plasma em equilíbrio é perturbado, ocorre a movimentação coletiva de partículas para a tentativa de restabelecer esse equilíbrio. Esse movimento oscilatório ocorre em altas frequências. Os elétrons têm velocidade muito maior que os íons, devido à grande diferença entre suas massas, e oscilam em torno destes. Esta frequência de oscilação dos elétrons em torno dos íons é chamada de *Frequência de Plasma* (ω_{pe}), sendo definida pela equação (1.3). A frequência da oscilação dos elétrons, entretanto, é amortecida graças aos choques com partículas neutras no

interior do plasma. Com isso, é necessário que a frequência desses choques (ν_{en}) seja menor que a frequência do plasma. Esse é o quarto critério para o estado de plasma: $\nu_{pe} > \nu_{en}$, onde $\nu_{pe} = \omega_{pe} / 2\pi$. Esta condição pode ser reescrita como $\omega_p \tau > 1$, onde $\tau = 1/\nu_{en}$, é o tempo entre duas colisões do elétron com partículas neutras e ω é a frequência angular de oscilação típica de plasma. Esse critério mostra que o intervalo de um choque entre o elétron e duas partículas neutras deve ser maior que o tempo em que os parâmetros físicos do plasma estão mudando.

$$\omega_{pe} = \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

Considerando todos os critérios e condições acima, podemos então definir mais precisa e detalhadamente o plasma como sendo uma coleção de partículas carregadas e neutras, que satisfaz às seguintes condições:

1. $\lambda_D \ll L$, condição de quase neutralidade, onde L é o comprimento característico do plasma, geralmente raio ou volume ocupado pelo mesmo.
2. $g \ll 1$, condição de comportamento coletivo, onde $g = 1/(n_e \lambda_D^3)$.
3. $\omega_p \tau > 1$, condição de baixa frequência de colisões.

Uma característica dos plasmas confinados que é muito importante para as aplicações tecnológicas é a *bainha de plasma*. Quando um corpo sólido é inserido no interior do plasma, como no caso do IIP, este adquire uma carga negativa, e há a consequente criação de um potencial negativo em relação ao potencial do plasma. Este potencial negativo é máximo na parede do corpo, e decai com a distância até se igualar ao potencial do plasma (figura 2.1). Esta região que compreende o potencial negativo é chamada de

bainha de plasma, e tem a mesma ordem de grandeza do comprimento de Debye. Dentro da bainha de plasma, não existe a neutralidade característica do plasma.

No IIP os íons são acelerados em direção à superfície do substrato, devido ao alto potencial negativo aplicado nele. Quanto menor a largura da bainha estabelecida, mais homogênea e eficiente será a implantação, pois os íons não perderão energia e direção com excessivas colisões em sua trajetória. Outro fator importante para a largura da bainha, é que quanto menor ela for mais facilmente ela se adequará à geometria do substrato imerso, proporcionando assim uma maior homogeneidade no tratamento.

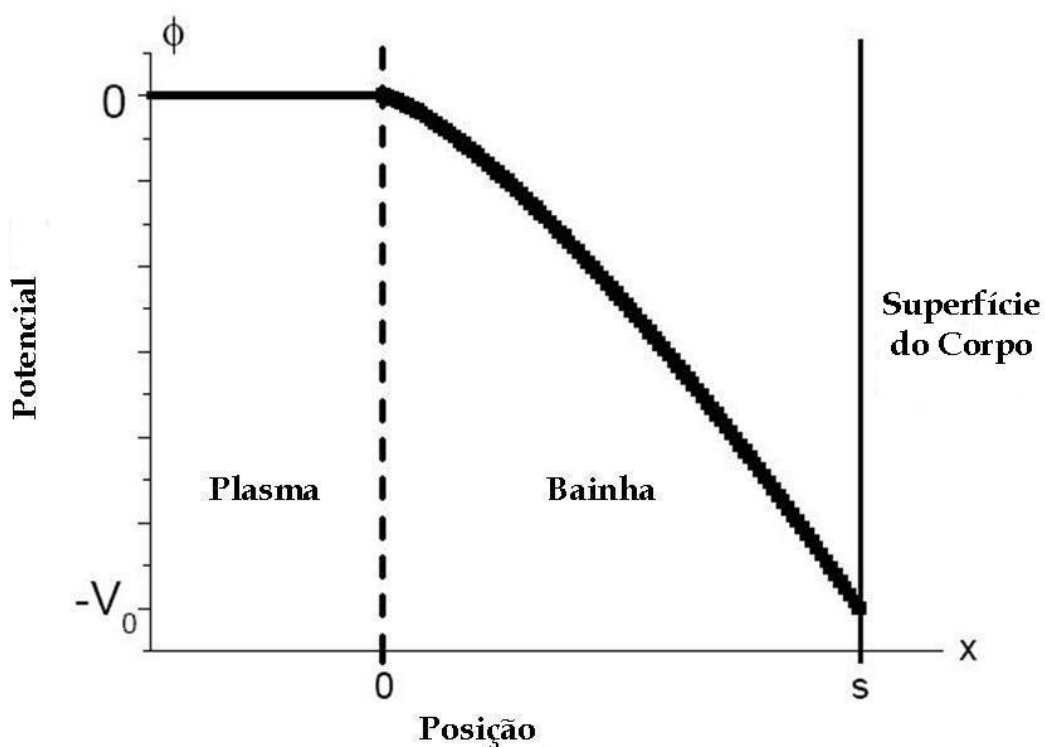


Figura 2.1: Potencial do plasma vs distância da superfície do corpo imerso.

2.2 Modificação de Superfícies por Plasma

O tratamento da superfície de materiais com plasma encontra ampla gama de aplicações nas áreas como a siderúrgica, biomédica, aeroespacial, microeletrônica e no tratamento de resíduos tóxicos. Os métodos baseados em plasma mostram-se eficazes para o tratamento de diversos tipos de materiais e de superfícies, desde corpos metálicos até polímeros, cerâmicas e semicondutores.

Algumas características desejáveis para o uso do plasma como meio de tratamento da superfície de materiais são:

- As temperaturas e densidades de energia obtidas pelo plasma são bem maiores do que aquelas obtidas por meio de reações químicas ou por outros meios.
- Os plasmas produzem espécies ativas altamente energéticas (íons, elétrons, radicais livres), além de espécies neutras altamente reativas como oxigênio e flúor, átomos excitados, e fragmentos moleculares reativos, como os monômeros. Tais espécies iniciam reações químicas e mudanças físicas que dificilmente seriam obtidas mediante outro tipo de método ^[6].

Outras vantagens dos métodos baseados em plasma para a aplicação industrial são:

1. Produção com gasto mínimo de materiais;
2. Produção com geração mínima de poluentes e resíduos tóxicos;

3. Baixo custo de produção e consumo de energia quando comparado com outras técnicas, principalmente aquelas que envolvem tratamentos térmicos e termoquímicos.
4. Possibilidade de executar processamentos impossíveis de se conseguir com outras técnicas, como por exemplo, na produção de circuitos integrados.

A maior vantagem da implantação iônica frente a outras técnicas é a não formação de uma interface definida entre a região superficial implantada e o interior do substrato. Mudanças abruptas entre o substrato e a camada superficial tratada geralmente levam à criação de tensões que dificultam a aderência. Tais tensões são reduzidas pelo processo de implantação iônica, onde há a formação de uma camada superficial química e fisicamente homogênea, e relativamente fina, mas suficiente para produzir melhorias significantes no material. A figura 2.2 mostra, esquematicamente, o resultado de um material que sofreu implantação iônica.

Implantação de Íons

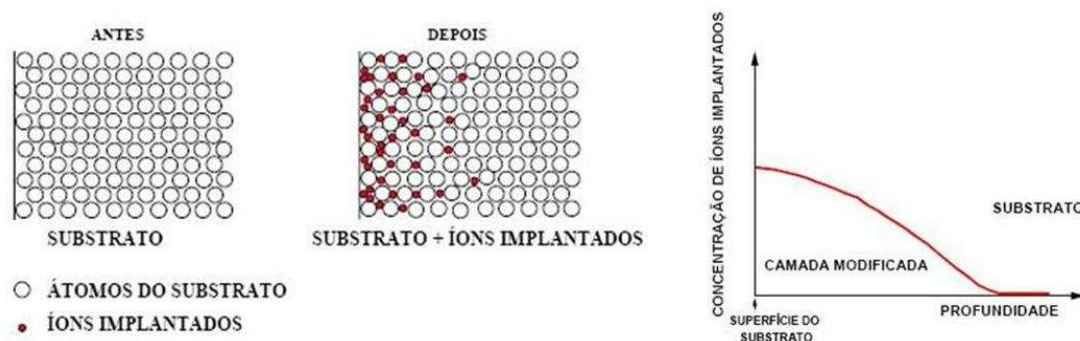


Figura 2.2: Distribuição típica dos átomos num substrato tratado por implantação iônica.

2.2.1 Implantação Iônica por Feixe de Íons

A implantação iônica por feixe de íons é o método dito convencional de implantação de íons na superfície de substratos. Ela consiste em um processo linear, onde os íons são extraídos do plasma por um sistema de extração e então acelerados e direcionados em forma de feixe de alta energia em direção ao substrato. Os íons bombardeiam o substrato e são implantados. A figura 2.3 mostra esquematicamente o processo de implantação por feixe de íons.

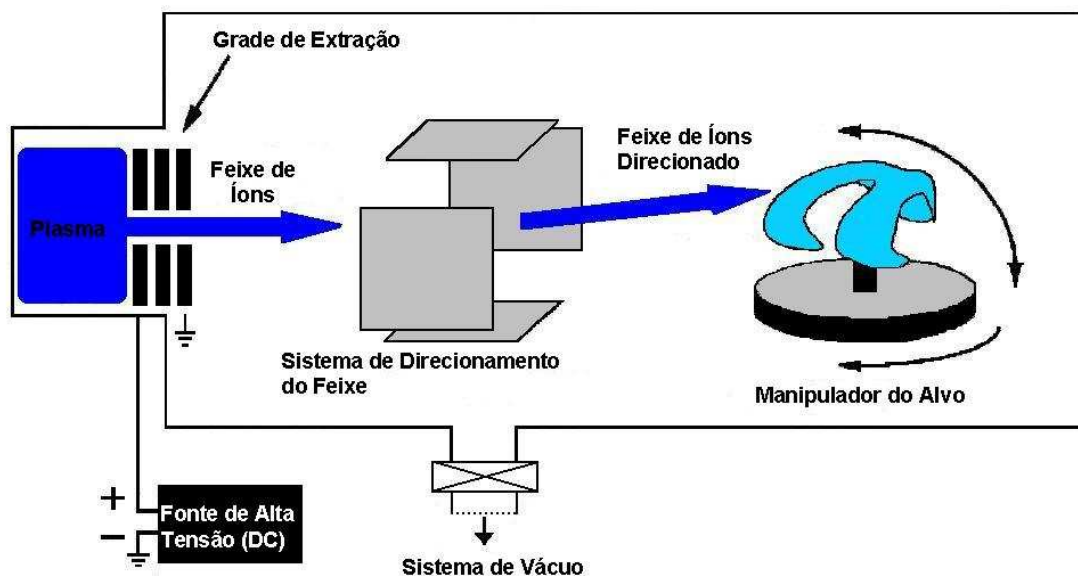


Figura 2.3: Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe ^[6].

Esta técnica tem seu uso mais comum e imprescindível na microeletrônica, devido ao fato de o feixe ser formado por íons monoenergéticos, e da possibilidade da alta seletividade da espécie a ser implantada. A sua maior desvantagem é a necessidade que o alvo seja manipulado para que o tratamento ocorra em superfícies tridimensionais.

2.2.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição

O método de 3IP&D é derivado da técnica de implantação iônica por imersão em plasma (3IP). O 3IP foi criado e desenvolvido na Universidade de Wisconsin (EUA) por John Conrad, na década de 1980 tendo sido inicialmente aplicado para a implantação de nitrogênio em metais. As primeiras pesquisas para aplicações em semicondutores foram realizadas por Bunji Mizuno, Norisato Sato e Nathan Cheung, em Osaka no Japão ^[6].

No processo de 3IP o substrato é imerso num plasma (figura 2.4) e polarizado negativamente com um pulso de alta tensão. É criada uma bainha de plasma em torno da amostra, de onde são expulsos os elétrons de sua proximidade. Os íons são acelerados em uma direção normal à superfície do substrato com energias que dependem da tensão de polarização aplicada, sendo então implantados.

A intensidade dos pulsos aplicados ao substrato tipicamente varia entre 5-100 kV. Sua duração é cerca de 5 -100 μ s, com frequência da ordem de 10 a 1000 Hz. A tensão aplicada deve ser pulsada por quatro motivos. Primeiro, para evitar a formação de arcos elétricos entre o substrato e o plasma e entre o plasma e as paredes internas da câmara do equipamento do 3IP. Segundo, para limitar o tamanho da bainha, principalmente quando o equipamento estiver operando com alta voltagem e baixa pressão. Terceiro, para que a região onde estiver a bainha se “recicle” com novos íons provenientes do plasma. Por último, para ter parâmetros de liberdades adicionais, tais como comprimento de pulso e ciclo de trabalho do experimento ^[7].

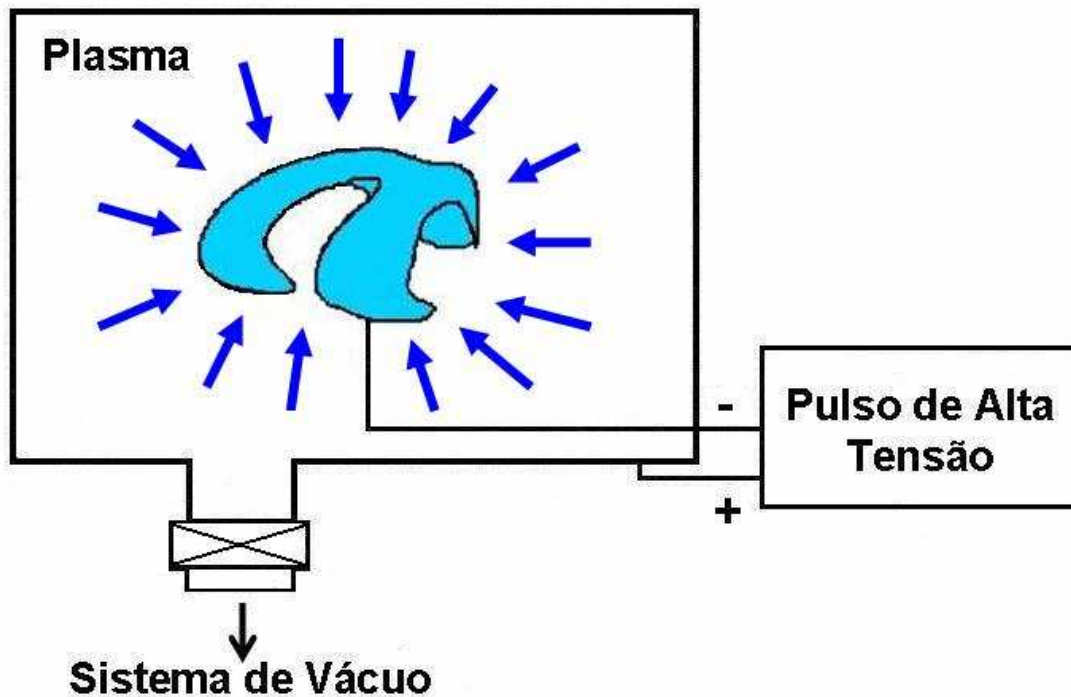


Figura 2.4: Representação esquemática da Implantação Iônica por Imersão em Plasma [6].

As principais vantagens e desvantagens do 3IP em relação ao método convencional de implantação iônica estão listadas na tabela 2.1.

No 3IP, dependendo das condições do plasma, pode ocorrer a deposição de espécies neutras e/ou íons pouco energéticos, formando filmes finos. Essa deposição pode ocorrer antes, durante e/ou após o pulso. Para a deposição, normalmente é usada em conjunto com o 3IP, a técnica de deposição química via fase vapor (CVD) ou deposição física via fase vapor (PVD). Essa combinação de técnicas leva ao surgimento da Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição. A formação de filmes, ou de camadas ocorre quando o plasma contém espécies iônicas de baixa energia (≤ 1 keV), como por exemplo, íons e átomos de metais.

Tabela 2.1: Vantagens e desvantagens do 3IP em relação a outros métodos de implantação iônica.

Vantagens	Desvantagens
Possibilidade de tratamento tridimensional de peças.	Limitação da espessura da camada tratada.
O tempo do processo independe do tamanho da peça tratada	Emissão de elétrons secundários e de raios-X.
Não causa alterações dimensionais significantes.	Concentração do material formado na superfície depende do processo de sputtering.
Possibilidade de processamento à temperatura ambiente.	Dificuldade do monitoramento preciso da dose.
Combinação de implantação iônica com deposição pode ser implementada com relativa facilidade.	Não há separação de carga-massa.

No 3IP&D, ocorre à implantação dos íons formando uma interface diluída entre o substrato e o filme. Este tipo de interface reduz as tensões criadas entre o filme e o substrato, tornando-o mais resistente e aderente. A figura 2.5 mostra a distribuição dos átomos num material que sofreu tratamento de 3IP&D.

Implantação e Deposição de Íons

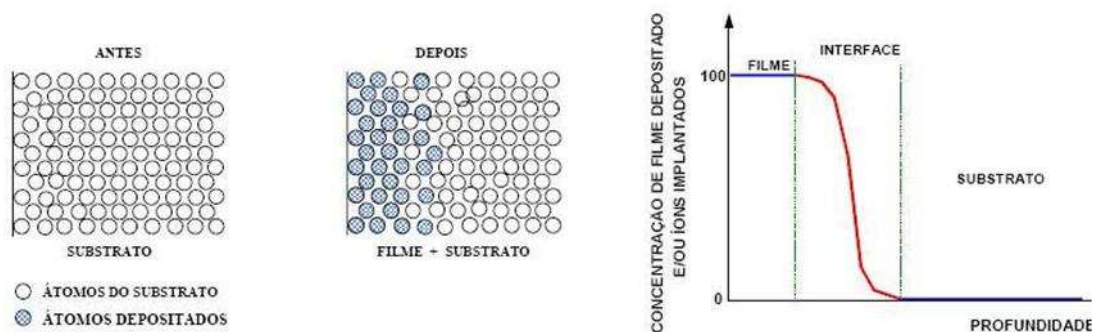


Figura 2.5: Distribuição dos átomos num substrato antes e após o 3IP&D.

Mais recentemente, para a formação de filmes em processos de imersão em plasma, são utilizadas fontes de vapor físico [7]. Tais fontes podem ser por Magnetron Sputtering, Arco catódico, ou por Vaporização de alvos sólidos. Neste trabalho de mestrado foi utilizada a técnica de Vaporização Térmica de alvos sólidos. Este método consiste na vaporização do material que se quer implantar/depositar pelo aumento de sua temperatura. Para tal, utiliza-se a emissão termiônica de elétrons a partir de um filamento aquecido. Um exemplo de 3IP usando vaporização de material sólido dentro de um cadinho através de um feixe de elétrons é mostrado na figura 2.6 [8]. O feixe de elétrons produzido é direcionado através de um campo magnético a um cadinho contendo o material a ser vaporizado. Com o intenso choque dos elétrons com o material, sua temperatura é elevada, causando seu derretimento e vaporização. O conjunto dos dois processos é uma forma de se obter o 3IP&D.

No processo utilizado neste trabalho, um feixe de elétrons, produzido por um catodo óxido, aquece o cadinho, polarizado positivamente, vaporizado o Zn que é depositado no substrato (Si). Um maior detalhamento sobre o aparato

experimental utilizado para realizar o 3IP&D com a vaporização do zinco, para a obtenção do ZnO sobre a superfície do silício, encontra-se nas seções 3.2 e 3.4.

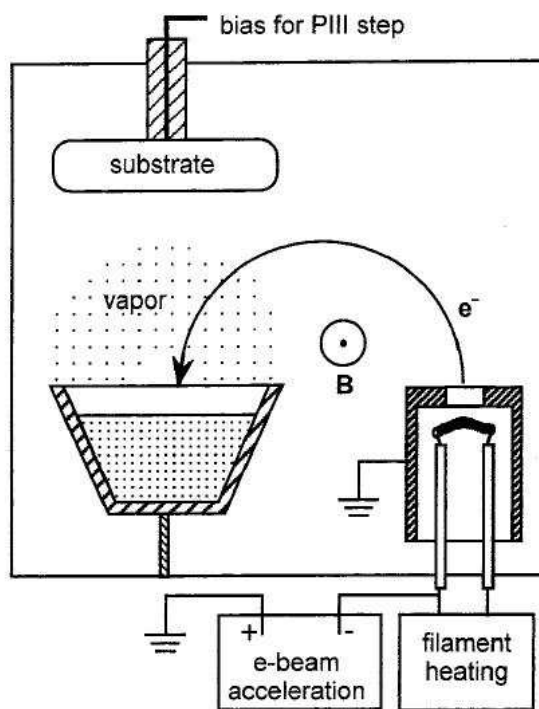


Figura 2.6: Vaporização por feixe de elétrons acoplado a um sistema de 3IP&D [8].

2.3 Óxido de Zinco

A pesquisa em torno de materiais semicondutores cresceu enormemente desde a invenção do primeiro transistor semicondutor em 1947^[9]. A partir da década de 60, o Óxido de Zinco (ZnO) começou a atrair a atenção da comunidade científica e industrial. Muitos pesquisadores têm intensificado as suas pesquisas em torno de suas propriedades, assim como para os efeitos produzidos por diversos tipos de dopantes em filmes de ZnO. Recentemente com o advento da nanotecnologia tais pesquisas estão sendo direcionadas para a obtenção de filmes finos e crescimento de nanoestruturas, para aplicações em vários campos da ciência e indústria tecnológica.

O ZnO tem características peculiares e bastante versáteis. É um semicondutor que apresenta propriedades piezoelétricas^{[9][10]}, o que o torna um material diferenciado frente a outros semicondutores. É ainda transparente à luz na faixa do visível, e fotoluminescente na faixa do UV em temperatura ambiente. Tais características tornam o ZnO um material promissor e de suma importância na indústria de alta tecnologia, tendo uma ampla faixa de aplicações, como no aumento do desempenho de células solares, diodos emissores de luz, sensores, camadas refletoras de calor e de proteção contra UV. Nos últimos anos, pesquisas têm sido feitas para o uso do ZnO na produção de eletrodos e transistores transparentes.

No ZnO, nota-se grande diferença da eletronegatividade entre zinco e o oxigênio (1,65 eV para o Zn e 3,44 eV para o O), sendo portanto um material cujas ligações químicas possuem um caráter altamente iônico, o que resulta na sua alta temperatura de evaporação, de 1975 °C^[10].

A estrutura cristalina deste semicondutor varia de acordo com as condições de crescimento e/ou deposição^[11], podendo ser uma dentre três tipos: Rocksalt (figura 2.7a) , quando obtida sob altas pressões; zinc blend (figura

2.7b) que se estabelece apenas por crescimento heteroepitaxial sobre substratos de estrutura cúbica; e a wurtzite (figura 2.7c), que pode ser obtida sob condições ambientes, sendo a mais comum e com os seguintes parâmetros de rede: $a = 3,2496 \text{ \AA}$ e $c = 5,2042 \text{ \AA}$ ^[11].

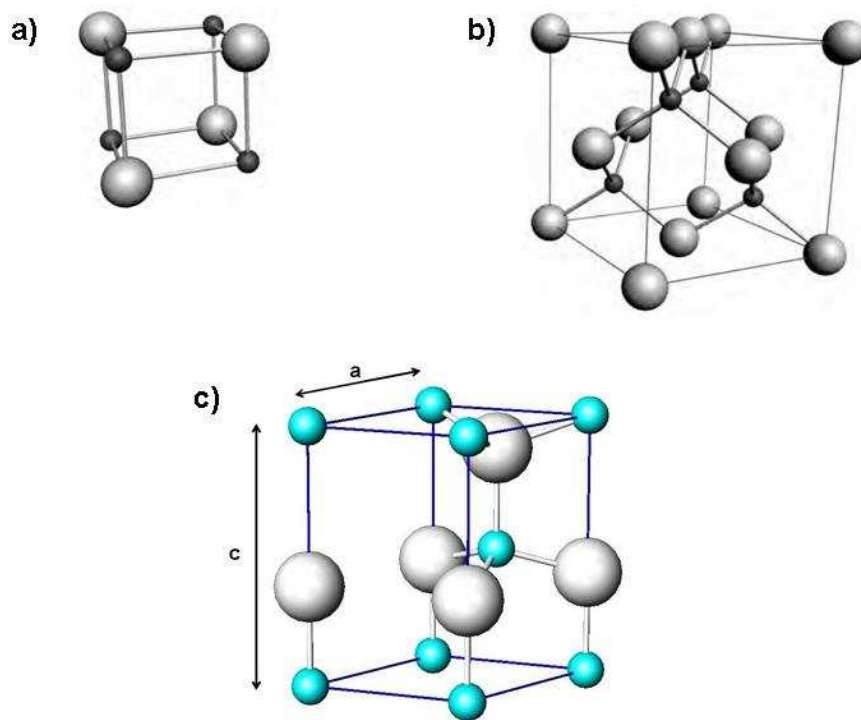


Figura 2.7: Representação esquemática das estruturas do ZnO: a) Rocksalt; b) Zinc Blend e c) estrutura cristalina Wurtzite. As esferas maiores representam os íons de O²⁻, enquanto as esferas menores representam os íons de Zn²⁺.

A piezeletricidade, efeito presente no ZnO, permite converter em sinais elétricos uma vibração mecânica ou vice versa, isto ocorre neste material devido a uma polarização em escala atômica, decorrente da estrutura

wurtzite. Para ilustrar e explicar esse efeito pode-se considerar o tetraedro composto por ânions de O^{2-} e em cujo centro localiza-se um cátion de Zn^{2+} (figura 2.8a). O centro de gravidade dos ânions está localizado no centro do tetraedro, e pode ser considerado como sendo uma carga negativa pontual, coincidindo com a posição do cátion. Quando este sistema sofre uma pressão (figura 2.8b), o centro de gravidade é então deslocado, criando-se assim, em conjunto com o cátion, um dipolo elétrico. Se toda a rede cristalina sofre esta mesma pressão ao longo do mesmo eixo, o efeito de dipolo elétrico do tetraedro se torna macroscópico ^[10]. Este efeito é muito importante, pois torna o ZnO o único material semiconductor que também apresenta piezeletricidade.

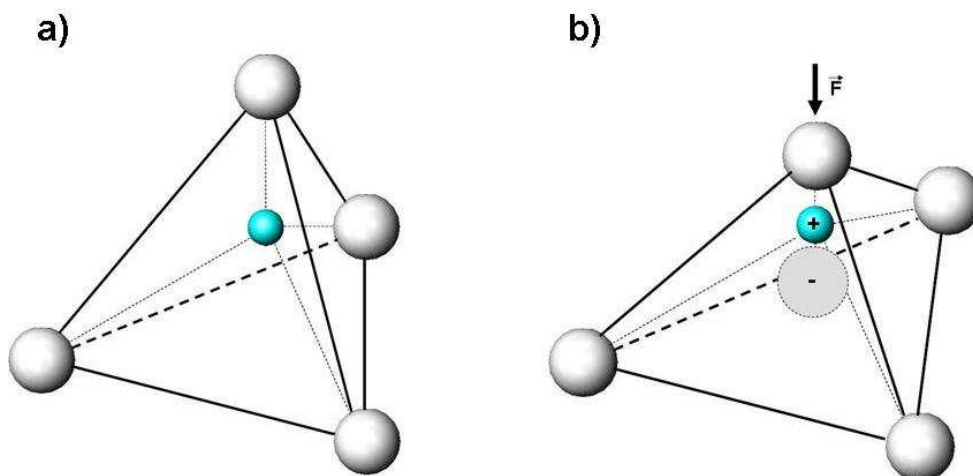


Figura 2.8: Representação esquemática do tetraedro na estrutura cristalina Wurtzite do ZnO. a) sem tensão aplicada e b) com tensão aplicada e o surgimento do dipolo elétrico.

Como já foi citado anteriormente, o ZnO é um semiconductor com uma banda proibida (band gap) alta e direta de 3,37 eV ^{[9][10][12]}. Para entender o que é a banda proibida, podemos tomar um semiconductor na temperatura de 0 K.

Nesta temperatura, o semicondutor se comporta como um isolante. Ao elevarmos sua temperatura gradualmente, os elétrons vão ganhando energia e passando da banda de valência para a banda de condução. Banda proibida é a quantidade mínima de energia que o elétron necessita para migrar da banda de valência para a banda de condução. A figura 2.9 ilustra a estrutura eletrônica do ZnO, em que percebe-se que o fundo da banda de condução coincide com o topo da banda de valência, sendo separados pela banda proibida característica de 3,37 eV^{[11] [13]}.

A fotoluminescência é outra característica marcante do óxido de zinco. Fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. Ao serem excitados, os elétrons migram para um estado de maior energia, e ao retornarem a um nível energético mais baixo, liberam esta diferença de energia na forma de energia eletromagnética (fótons). Quando o elétron migra para a banda de condução, deixa um “buraco” na banda de valência, esse par elétron-buraco é chamado éxciton. Em semicondutores de gap direto, a fotoluminescência ocorre quando há a criação do éxciton, que, ao se recombinar, gera assim um fóton^[14]. Este processo pode ser visualizado esquematicamente na figura 2.10.

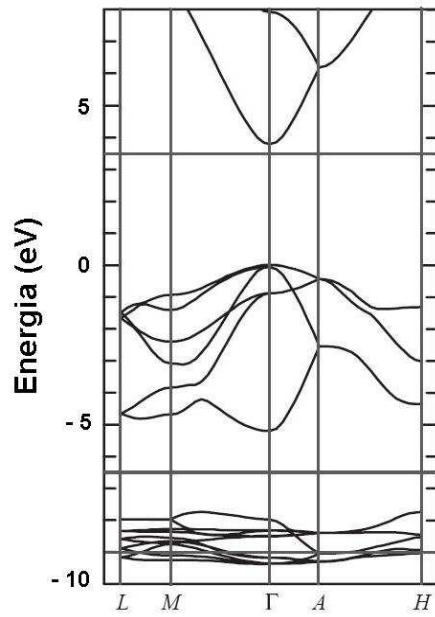


Figura 2.9: Estrutura eletrônica do ZnO Wurtzite ^[11].

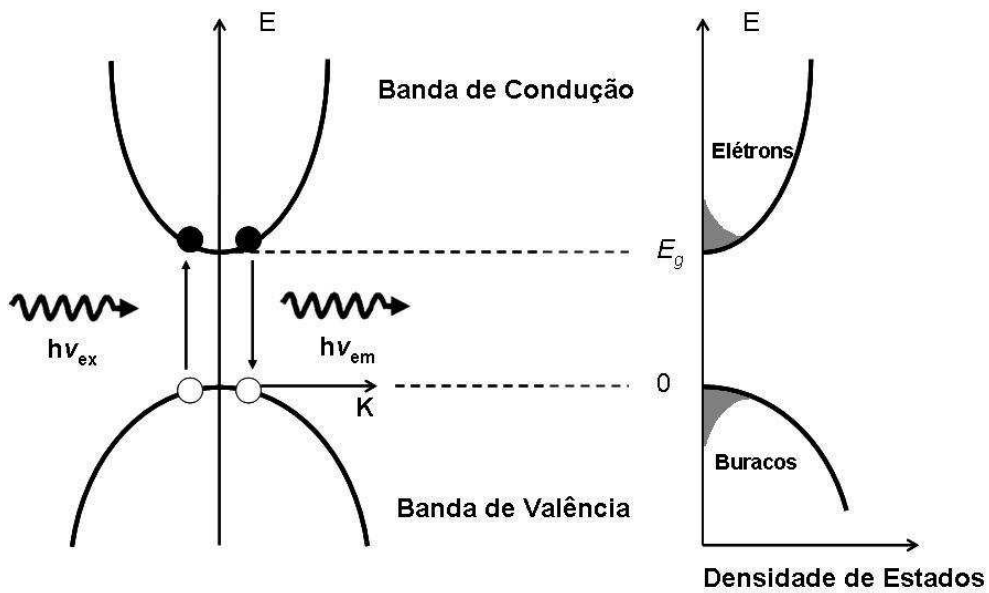


Figura 2.10: Ilustração esquemática do processo de fotoluminescência ^[14].

O ZnO, devido a sua alta banda proibida, necessita de fótons incidentes com altas energias, acima de 3,37 eV, para ter seus elétrons excitados. Estes fótons são encontrados na faixa do ultravioleta com comprimento de onda entre 320 e 350 nm.

Devido à recombinação excitônica, o ZnO emite radiação eletromagnética na faixa do UV próximo (~380 nm), e na faixa do azul (~440 nm) ^{[15] [16] [17] [18]}. Também podem ocorrer emissões devido a impurezas na rede cristalina. Emissões na faixa do verde (~510 nm), laranja e vermelho (~600-700 nm) são também observadas. Estas faixas de emissões são ainda motivos de estudos, mas são geralmente atribuídas à recombinação de buracos provenientes dos éxcitons com elétrons pertencentes a íons de oxigênio presos nos interstícios ou vacâncias ^{[19] [20]}.

O que garante ao óxido de zinco uma alta eficiência na emissão fotoluminescente, é a alta energia de ligação excitônica de 60 meV. A energia de ligação excitônica é a energia relacionada ao par elétron-buraco.

Para obtenção de filmes de ZnO são utilizadas diversas técnicas, dentre as quais destacam-se: Sol-Gel, PVD (Physical Vapor Deposition) e CVD (Chemical Vapor Deposition) ^{[17] [21] [22] [23]}. A técnica de Sol-Gel consiste em gotejar e centrifugar espécies líquidas, geralmente acetato de zinco, sobre o substrato para a obtenção dos filmes. Na técnica do PVD, os átomos são arrancados de um alvo, por evaporação ou por sputtering, e condensados sobre o filme. A técnica de CVD consiste em reações químicas sobre o substrato aquecido para o crescimento do filme; diferente do PVD, onde o composto a ser depositado se forma antes da deposição, durante o processo de CVD, o ZnO se forma na superfície do substrato e há a necessidade de altas temperaturas.

No próximo capítulo será mostrado o método de obtenção de filmes de ZnO, depositados sobre substrato de Si através da técnica de 3IP&D.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos de preparação e limpeza das amostras submetidas ao 3IP&D, o aparato experimental, o processo e as condições de tratamento, além de uma breve descrição das técnicas utilizadas para caracterizar as amostras tratadas.

3.1 Preparação das amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras de silício do tipo P (100). Elas foram cortadas com ponta de diamante em formato quadrado com 15 mm de lado. O processo de limpeza foi realizado em duas etapas descritas a seguir:

1. Imersão em uma solução de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:2) por 10 minutos, e enxágue em água destilada e deionizada corrente.
2. Imersão em uma solução de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) por 1 minuto, e enxágue em água destilada e deionizada corrente. Após esta etapa, foi feita a secagem com fluxo de nitrogênio.

3.2 Aparato Experimental

As amostras foram tratadas via técnica de 3IP&D, no aparato experimental desenvolvido no LAP/INPE denominado VAST ^[24] (acrônimo em inglês para Vaporization of Solid Targets). Experimentos anteriores, bem sucedidos, foram realizados no VAST com os elementos: Lítio ^[25], Cádmiio ^[26] e Alumínio. O VAST é um sistema utilizado para criar um plasma rico em íons metálicos através da vaporização de um alvo sólido de interesse, e realizar o tratamento de 3IP&D em diferentes substratos.

Seu aparato experimental, mostrado na figura 3.1, consiste basicamente de: uma câmara de vácuo, com volume de 60 litros; uma fonte DC (1kV/2A) de descarga glow; um cadinho cônico de molibdênio com 2 cm de altura, em cujo receptáculo é colocado o alvo a ser vaporizado; um modulador de pulsos de alta tensão modelo RUP 4 (30 kV / 1 kHz / 1 ms); um catodo emissor de elétrons e um sistema de bombeamento de vácuo composto de uma bomba mecânica, uma bomba roots e uma bomba difusora.

Nota-se que o cadinho desempenha o papel de anodo da descarga, sendo positivamente polarizado em relação às paredes da câmara de vácuo.

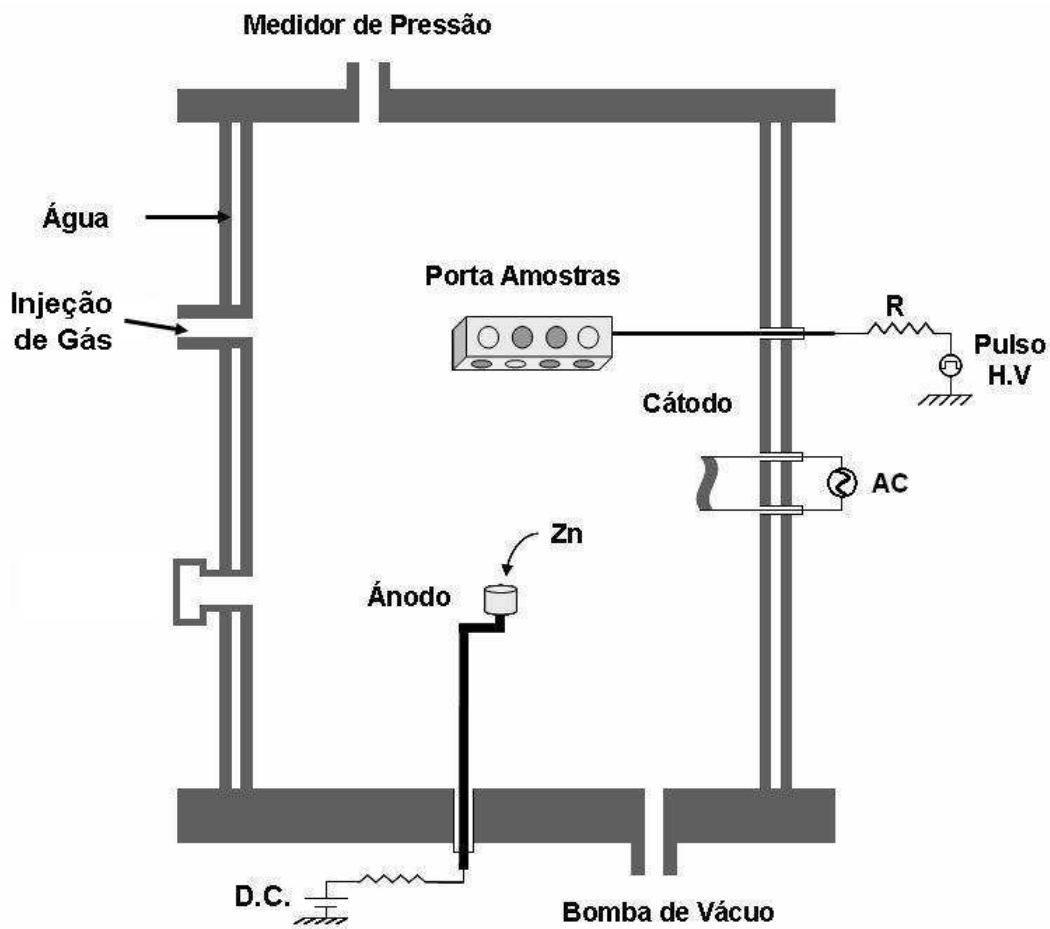


Figura 3.1: Ilustração esquemática do VAST.

A emissão termiônica de elétrons é feita por meio de um cátodo de óxido (Ba, Sr, Ca)O de baixa função trabalho (2.1 eV). Este cátodo é composto por uma fita de tântalo pintada com uma suspensão de carbonato.

Esta solução é composta de $\text{BaCO}_3 = 57.2\%$, $\text{SrCO}_3 = 38,8\%$, $\text{CaCO}_3 = 4\%$, e uma fase líquida de acetato de amila, álcool etílico e nitrocelulose. Para obtenção do óxido é necessária uma degradação térmica dos carbonatos e da nitrocelulose. Durante este “processo de ativação”, grandes quantidades de gases orgânicos como CH_4 , CO , CO_2 e NO_x são expelidos. A figura 3.2 mostra um gráfico da variação da pressão na câmara de vácuo em função da temperatura do cátodo durante o processo de conversão, que é realizado

em vácuo antes da ignição do plasma. Podem ser identificados três picos no gráfico, localizados a 475 K, 862 K e 1110 K, que correspondem respectivamente à degradação da nitrocelulose, carbonato de estrôncio e bário. A degradação do CaCO_3 não foi detectada, devido a pequena quantidade desta substância presente no carbonato [27] [28].

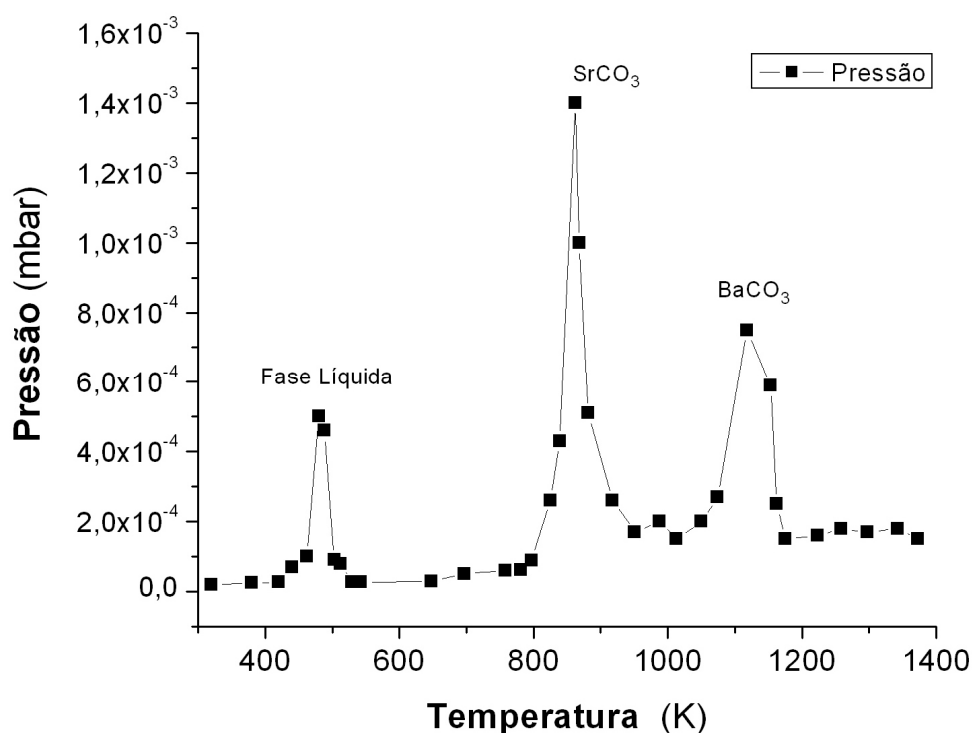


Figura 3.2: Variação da pressão na câmara de vácuo em função da temperatura do catodo.

O catodo pode trabalhar em regime limitado por tensão, em que a emissão de elétrons é governada pela lei de Child-Langmuir ^[29], ou num regime limitado por temperatura, em que a densidade de corrente é dada por ^[27]:

$$J = \frac{\sqrt{2}e(2\pi mk^5)^{1/4}}{h^{3/2}} n_b^{1/2} T^{5/4} \exp\left(\frac{-x + \Delta\varepsilon / 2}{kT}\right) \quad (3.1)$$

Em que e e m são a carga e a massa do elétron, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, T é a temperatura do catodo (em Kelvin), n_b é o número de impurezas, e o termo $x + \Delta\varepsilon / 2$ é a função trabalho.

Detalhada caracterização já havia sido realizada anteriormente no LAP/INPE com este tipo de catodo em regime de temperatura limitada ^[28]. Para isto, foi aplicada uma tensão no anodo, e assim a densidade de corrente elétrica foi obtida em função da temperatura do catodo óxido, como mostrado na figura 3.3. A inclinação da curva de ajuste na região exponencial, dada por $\ln J / T^{5/4}$ é a função trabalho do catodo óxido, de aproximadamente 2.1 eV. A figura 3.4 mostra uma foto das duas fitas de tântalo que constituem o catodo óxido, durante o processo de ativação.

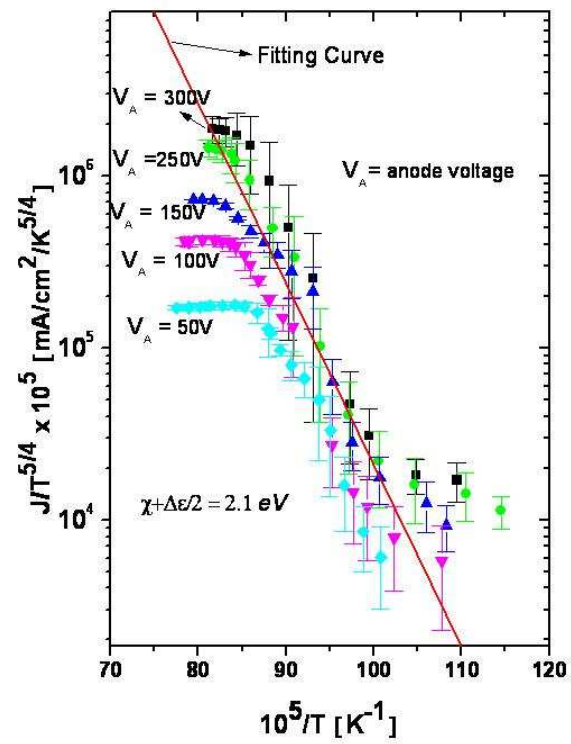


Figura 3.3: Gráfico para determinação da função trabalho do catodo óxido.



Figura 3.4: Foto do catodo óxido durante o processo de ativação.

3.3 Operação do processo de 3IP&D no VAST

Em tratamentos via 3IP&D no VAST, as amostras são fixadas no porta-amostras de aço inox, que é suportado por um “feedthrough” de alta tensão. Após a estabilização do vácuo na pressão base de 10^{-5} mbar, é normalmente inserido gás argônio até que se alcance a pressão de trabalho desejada ($4-6 \times 10^{-3}$ mbar). O catodo é então alimentado com tensão alternada, sendo percorrido por correntes AC que variam entre 8 a 12 A. Os elétrons gerados por emissão termiônica auxiliam na produção da descarga e são responsáveis pelo aquecimento do cadinho, polarizado com tensões DC positivas, normalmente variando entre 200 e 600 V.

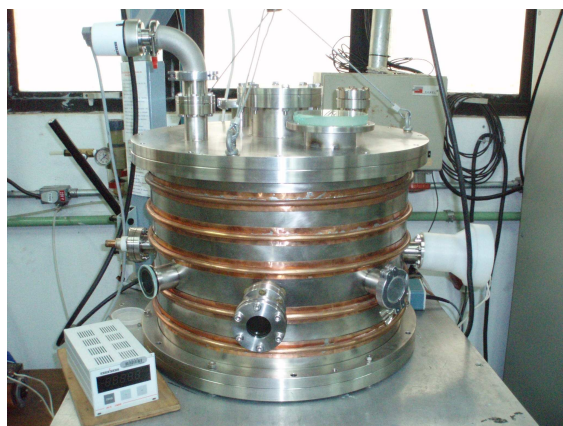
A geração de elétrons termiônicos auxilia na formação da descarga glow e, conseqüentemente, na “ignição” do plasma. Ademais, coopera com a redução do potencial flutuante do plasma e com a diminuição da taxa de sputtering em materiais imersos no plasma.

O alvo sólido, depositado no receptáculo do cadinho, tem a sua taxa de vaporização dependente da temperatura do cadinho. Esta temperatura está relacionada à intensidade da tensão de polarização do anodo e à temperatura atingida pela fita de tântalo que compõe o catodo óxido.

Após a vaporização do alvo sólido, seus átomos são parcialmente ionizados devido a colisões com partículas do plasma. Os íons assim gerados são acelerados em direção perpendicular à superfície dos substratos, negativamente polarizados pela fonte pulsada de alta energia. No intervalo entre pulsos ocorre a deposição de partículas neutras e de íons a baixas energias cinéticas. As figuras 3.4a e 3.4b mostram as fotos da câmara de vácuo do VAST e do pulsador RUP 4 respectivamente. As figuras 3.5a e b mostram fotos do cadinho durante o processo de vaporização do Zn e uma foto durante a vaporização do Zn com indicação da temperatura através do

pirômetro. O plasma de Ar é o responsável pela coloração azul, enquanto a flâmula violeta é proveniente do Zn vaporizado e ionizado.

a)

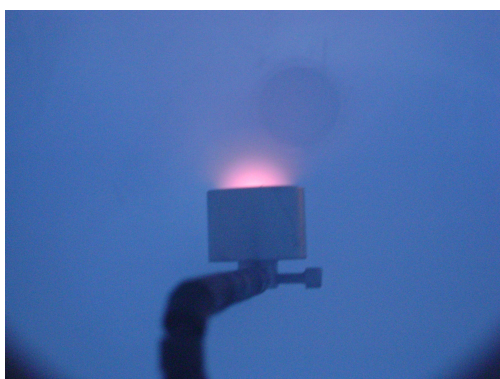


b)



Figura 3.4: a) Câmara de vácuo do VAST; b) Pulsador RUP 4, localizados no LAP/ETE/INPE.

a)



b)



Figura 3.5: a) Cadinho durante processo de vaporização do Zn. b) Cadinho durante vaporização com indicação da temperatura pelo pirômetro.

3.4 Condições experimentais dos tratamentos

Basicamente, as superfícies das amostras de Si foram tratadas sob três condições distintas, descritas abaixo. Procurou-se variar, principalmente, as condições de oxidação do filme.

- 1 Primeiramente, utilizando plasma de argônio para o processo de vaporização e ionização e deposição do Zn. A oxidação ocorre devido ao oxigênio residual da câmara;
- 2 Utilização de plasma de argônio para vaporização e ionização do Zn. A seguir houve a utilização de plasma de oxigênio, que continuou a vaporização do Zn, e principalmente promoveu a oxidação do filme. O tempo total do tratamento neste caso é calculado contando o tempo da descarga com Ar adicionado à duração da descarga com O₂.
- 3 Utilização de plasma de argônio para vaporização e ionização do Zn. A oxidação do filme neste caso ocorreu pela admissão de ar na câmara após o tratamento com a amostra ainda aquecida;

Em algumas amostras de cada lote foi feito um pós-recozimento para estudo do seu efeito sob a cristalinidade dos filmes de ZnO, sendo utilizado para isto um Forno Mufla Microprocessado Q318M da Quimis Aparelhos Científicos LTDA, com um cilindro de oxigênio adaptado. A figura 3.6 mostra uma foto deste aparato.

A tabela 3.1 apresenta todas as condições de tratamento para as amostras.

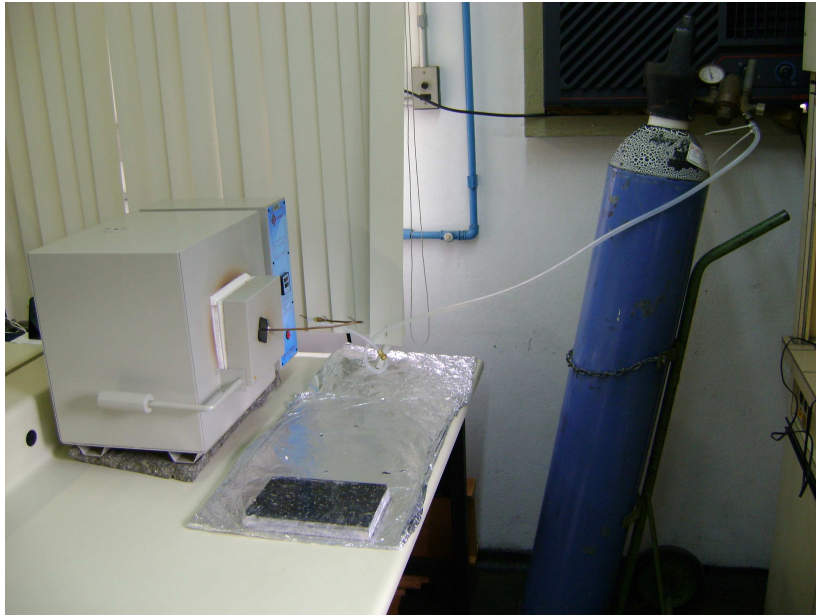


Figura 3.6: Foto da mufla adaptada com um cilindro de oxigênio para recozimento das amostras.

Tabela 3.1: Condições de tratamento das superfícies das amostras de Si.

Lote	Pressão (mBar)	Temperatura do Cadinho (°C)	Pulso (kV/ Hz/ μs)	Tempo (min)	Método de Oxidação
A1	$1,6 \times 10^{-3}$	458	6,0 / 250 / 20	40	Oxigênio Residual
A2	$2,1 \times 10^{-3}$	420	7,5 / 250 / 20	40	Admissão de Ar
A3	$1,8 \times 10^{-3}$	421	7 / 250 / 20	20	Admissão de Ar
A4	6×10^{-3}	464	8 / 250 / 20	40	30 min com plasma contendo O ₂ e Ar
A5	7×10^{-3}	452	10 / 250 / 30	40	20 min de plasma de O ₂
A6	7×10^{-3}	438	7 / 290 / 40	40	20 min de plasma de O ₂

3.5 Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas para observação das propriedades dos filmes de ZnO depositados sobre substrato de Si por 3IP&D no VAST foram:

- Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV);
- Microscopia de Força Atômica – (AFM);
- Difratometria de Raios-X de Alta Resolução;
- Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X – (EDS);
- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X – (XPS)
- Espectroscopia de Fotoluminescência – (PL)

A seguir é apresentado um resumo das técnicas utilizadas.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu a visualização topográfica da superfície do Si depositado com ZnO. Durante as medidas, um feixe de elétrons primários de 20 keV incidiu sobre a superfície do material onde através de colisões inelásticas, gerou-se um feixe de elétrons secundários. Um detector de silício dopado com lítio coletou o feixe secundário, e transformou o sinal em imagem ^[30].

O equipamento utilizado para obter as imagens neste trabalho foi fabricado pela empresa JEOL, modelo JSM-5310. Este equipamento tem magnificação não superior a 200000x, e resolução de 4 nm. A figura 3.7 mostra uma foto do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, pertencente

e localizado no Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do INPE em São José dos Campos.



Figura 3.7: Microscópio de Varredura Eletrônica do LAS/INPE.

3.5.2 Microscopia de Força Atômica - AFM

O Microscópio de Força Atômica (AFM) é um equipamento que permitiu a visualização de forma tridimensional da topografia da superfície das amostras. Durante a análise, um laser incidiu sobre uma ponta de alguns angstroms acoplada a um *cantilever* flexível e refletor. A imagem foi obtida quando a ponta varreu horizontalmente a superfície do material, e houve a variação da luz refletida pelo *cantilever* devido à rugosidade da amostra ^[31].

Neste trabalho de mestrado foi utilizado o modo de não contato em todas as amostras. Neste modo, a ponta não toca a superfície do material, sendo atraída e movida por forças de Van der Waals. A figura 3.8 mostra a foto do AFM pertencente ao Laboratório Associado de Materiais e Sensores do INPE de São José dos Campos utilizado nesta caracterização.



Figura 3.8: Microscópio de Força Atômica (AFM) do LAS/INPE.

3.5.3 Difratometria de Raios-X - XRD

A Difração por raios-X é uma técnica não destrutiva utilizada para identificar a cristalinidade das fases presentes nos materiais e medir propriedades estruturais, como estados de tensão, tamanho de grãos, composição de fases, defeitos estruturais e orientações preferenciais dessas fases ^[31]. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para determinação da cristalinidade

dos filmes de ZnO, tanto quanto seus planos cristalinos e tamanho dos cristalitos. Esta técnica é baseada na interação dos raios-X com os átomos da rede cristalina dos materiais. Um feixe de raios-X é incidido sobre a superfície do material e difratado pela rede cristalina de acordo com a lei de Bragg (eq 3.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

em que n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distancia entre os planos do cristal e θ é o ângulo entre o feixe incidente e a amostra.

Cada material possui um padrão próprio de difração, o que permite a esta técnica identificá-los, bem como suas fases cristalinas e componentes.

A partir dos gráficos da difração de raios-X, estimou-se o diâmetro dos cristalitos, usando-se para isto, a fórmula de Scherrer, dada por ^[32]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

na qual λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade, e θ é o ângulo entre o feixe incidente e a amostra.

Neste trabalho, foi utilizado um Difratorômetro de Raios X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD, no modo de filmes finos, utilizando filtro de níquel e um Beam Mask, que variou de 5 e 10 mm. Os dados obtidos foram comparados com fichas obtidas do banco de dados JCPDS.

A figura 3.9 mostra a foto do Difratorômetro de Raios-X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD pertencente e localizado no Laboratório Associado de Materiais e Sensores do INPE em São José dos Campos, utilizado nas caracterizações.



Figura 3.9: Difratorômetro de raios-X de alta resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE.

3.5.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X - EDS

A espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) é uma técnica não destrutiva que permitiu a análise qualitativa e semi-quantitativa da composição química das amostras de ZnO. Geralmente acoplado ao MEV, o EDS durante a análise fez a captação de raios-X emitidos através da interação inelástica do feixe de elétrons primários com as amostras. Esta técnica pode captar qualquer elemento com número atômico superior ao do berílio ($z = 4$), com a vantagem de o ensaio ser muito rápido ³¹.

Durante análise pelo EDS, pode-se variar a energia do feixe de elétrons primários, que está relacionada com a profundidade da análise. Para estimar a espessura do filme, foram realizadas medidas com diferentes energias e consequente profundidade de análise, até a detecção do substrato de Si.

O sistema EDS utilizado neste trabalho foi fabricado pela Thermo Electron Corporation, e as análises foram feitas com distancia de trabalho de 25 mm.

3.5.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X - XPS

A Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma técnica que permitiu a análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes nas amostras. Durante a caracterização, um feixe de raios-X incide na superfície da amostra, que tendo os seus átomos excitados, emite elétrons livres. O espectro é gerado a partir da análise destes elétrons emitidos. Cada material emite elétrons com determinada energia, o que leva o XPS a uma grande precisão de análise, tendo como possibilidade a detecção de ligações químicas. O XPS é sensível a toda a tabela periódica, com exceção do hidrogênio e do hélio ^[31].

As análises foram realizadas no Chemical Research Center of the Hungarian Academy of Sciences - Institute of Materials and Environmental Chemistry. Budapest, Hungary

3.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência - PL

A espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para detectar a emissão luminosa das amostras. Durante a caracterização, o espectrofotômetro excitou a amostra com um sinal luminoso e detectou a radiação eletromagnética emitida pelas amostras de ZnO.

Os ensaios de fotoluminescência foram feitos nos laboratórios do Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin, da UNICAMP. As análises foram realizadas sob temperatura ambiente, tendo como fonte de excitação um laser de HeCd com comprimento de onda de 325nm.

A figura 3.10 mostra um esquema ilustrativo do espectrofotômetro utilizado neste trabalho.

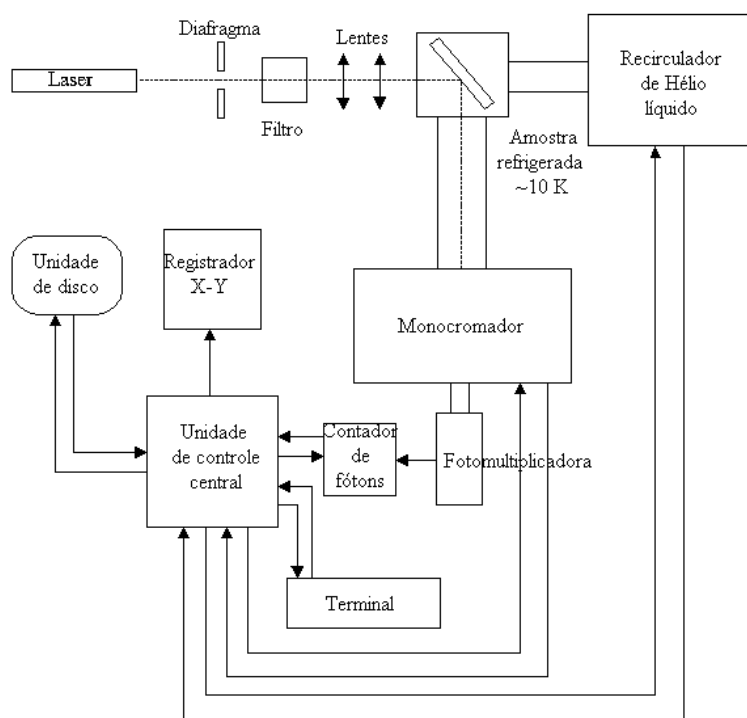


Figura 3.10: Esquema ilustrativo do espectrofotômetro utilizado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas nos filmes de ZnO. Para melhor orientação, o capítulo está dividido de acordo com o método de tratamento. Notadamente, o processo de 3IP&D com elementos metálicos no VAST mostrou resultados exitosos para o caso do Li, do Cd e do Al. Da mesma forma, a implantação e deposição do Zn no Si foi perfeitamente factível. Todavia, neste último caso, o processo de oxidação do zinco foi de suma importância para a formação de ZnO de alta qualidade. Assim, especial atenção foi devotada para este aspecto. Em algumas amostras foram feitas análises antes e após recozimento para verificação do seu efeito principalmente sobre a oxidação dos filmes, mas também sobre a cristalinidade e morfologia das amostras.

4.1 Tratamento com plasma de argônio e oxidação com oxigênio residual – amostra A1

Devido à alta presença do oxigênio na atmosfera, mesmo com a realização de alto vácuo, sempre persiste considerável porcentagem deste elemento na composição dos gases residuais na câmara de tratamento. Buscou-se, assim, para esta condição de descarga, realizar a oxidação do Zn com o oxigênio residual existente. Os detalhes foram mostrados na tabela 3.1, caso da amostra 1.

Inicialmente a amostra foi submetida à análise EDS para identificação dos elementos presentes no filme depositado. A Figura 4.1 mostra o gráfico do EDS para o filme da amostra A1 realizada com energia de 3 keV. Com esta

energia, a análise ocorre a uma profundidade estimada em torno de 300 a 350 nm. Os dados obtidos indicaram baixa oxidação do filme, sendo que a relação O/Zn medida foi de 1 /4,9. Vale lembrar que a estequiometria desejável seria a de O/Zn = 1/1. Para este filme, a espessura estimada do filme através do EDS foi entre 600 – 700 nm.

A baixa quantidade de oxigênio detectada pelo EDS é refletida no difratograma de raios-X, mostrado na figura 4.2. Observa-se um pico de ZnO, e quatro outros de Zn metálico. Isto demonstrou que o processo utilizando o oxigênio residual da câmara mostrou-se pouco eficaz para oxidar todo o zinco depositado no Si.

Utilizando a formula de Scherrer, dada pela equação 3.2, foi calculado o raio médio dos cristalitos, sendo que o pico utilizado para este cálculo foi o do ZnO (101) por ser o mais intenso. O valor obtido foi de 46 nm.

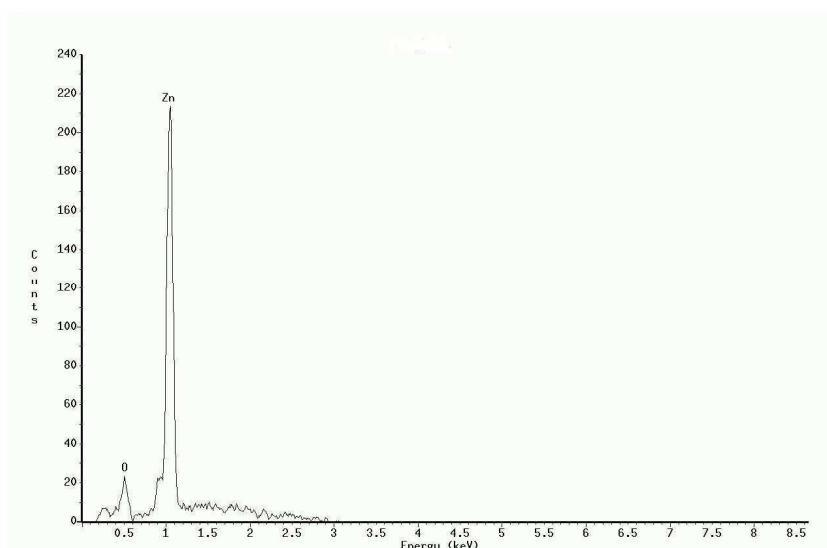


Figura 4.1: EDS da amostra A1 sem recozimento.

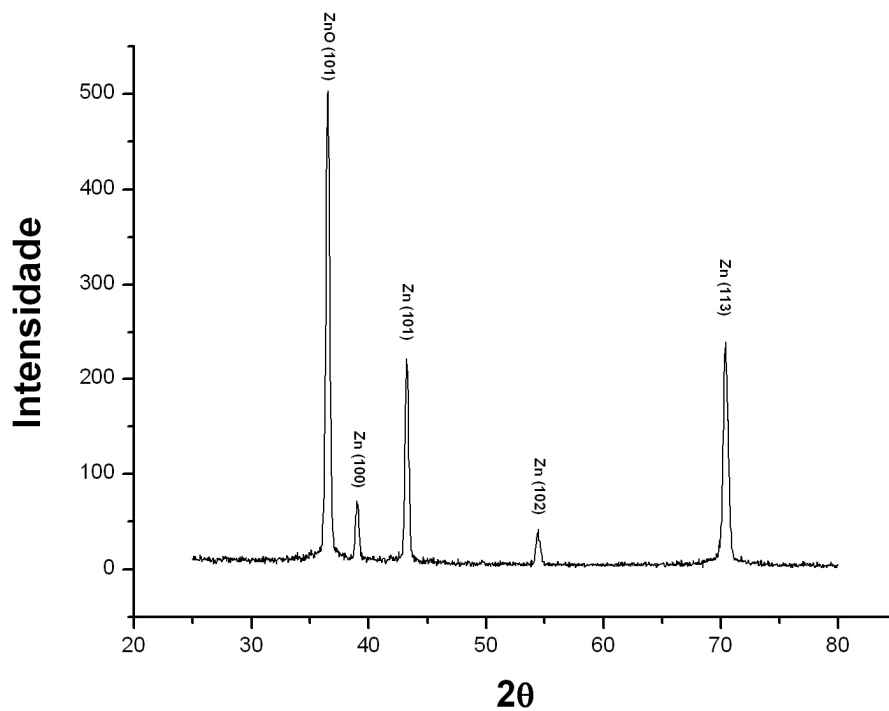


Figura 4.2: Difratoograma de raios-X da amostra A1 sem recozimento.

Para o estudo da morfologia superficial, a amostra A1 foi submetida à análise pelo MEV, como mostrado na figura 4.3. A imagem 4.3a mostra que o filme ficou homogêneo, tendo ocorrido o crescimento de grãos sobre ele. Ao analisar as imagens com aumento maior (4.3b, c e d), percebe-se que os grãos são de diferentes formas, variando seu tamanho médio numa faixa entre 130 nm a 1,2 μm. Entre os grãos, percebe-se uma superfície rugosa, sendo identificado pelo EDS como composto por Zn e O.

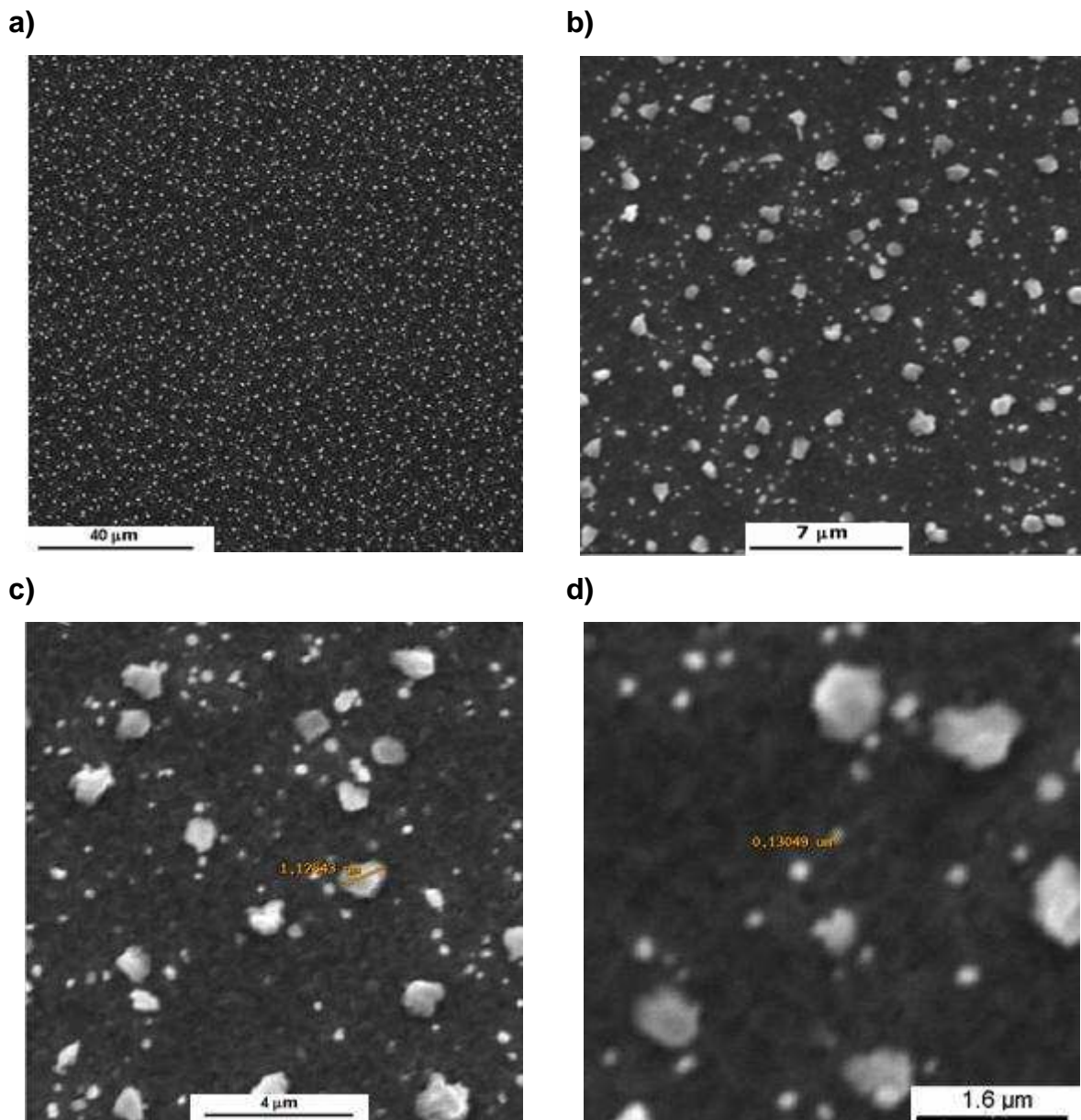


Figura 4.3: Imagens MEV da amostra A1 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.

O tamanho das partículas visualizadas pelo MEV difere muito do resultado para os raios dos cristalitos obtidos através da análise do difratograma de raios-X. Isto indica que as partículas não são cristais simples, mas sim compostas pelos cristalitos, como relatado por FANG, Z. B e outros [33].

Imagens tridimensionais das estruturas formadas sobre o filme foram obtidas por AFM. Elas mostram que as estruturas visualizadas pelo MEV têm topologia em forma de colunas. As figuras 4.4a e b mostram o resultado para a amostra A1, em que o valor máximo da altura foi de 1,613 μm com rugosidade média de 185 nm.

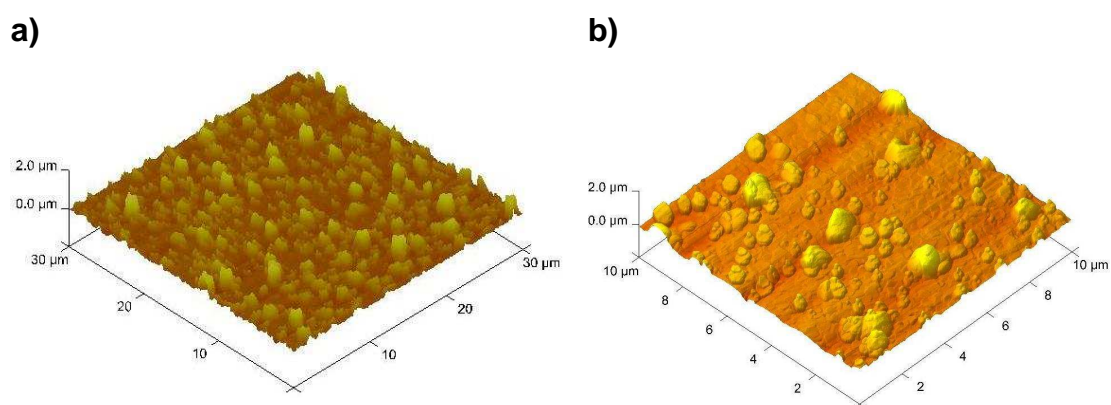


Figura 4.4: AFM da amostra A1 sem recozimento, com área de a) 30x30 μm e b) 10x10 μm .

De posse dos primeiros resultados de caracterização, decidiu-se submeter a amostra a recozimento a 300 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera ambiente por 1 hora, com o objetivo de obter maior oxidação.

A análise química da superfície após o recozimento foi realizada por XPS, cujo resultado é mostrado na figura 4.5. O espectro obtido para o nível O1s, figura 4.5a, mostra apenas um pico, localizado em 532,4 eV, referente a ligação do ZnO. Isso mostra a existência do ZnO [34] [35] [36], e que todo o oxigênio presente no filme está realizando ligação química com o zinco. O espectro da figura 4.5b, mostra dois picos do zinco, um referente ao nível Zn2p_{1/2} e outro do Zn2p_{3/2}, com energias de 1021 e 1045 eV, respectivamente. Esses dois picos são descritos na literatura como referentes ao ZnO; entretanto o pico do Zn2p_{3/2} se encontra muito perto do pico do Zn metálico, sendo necessária a análise dos elétrons Auger emitidos, para distinção do Zn⁰ e do Zn²⁺ referente ao ZnO [37]. O espectro para os elétrons Auger do Zn LMM é mostrado na figura 4.5c. Após o tratamento gráfico, o espectro foi deconvoluido em quatro curvas, sendo que apenas a localizada no ponto de energia 987,4 eV é descrita como referente ao ZnO, o que mostra que o recozimento foi eficiente para realizar oxidação parcial do filme.

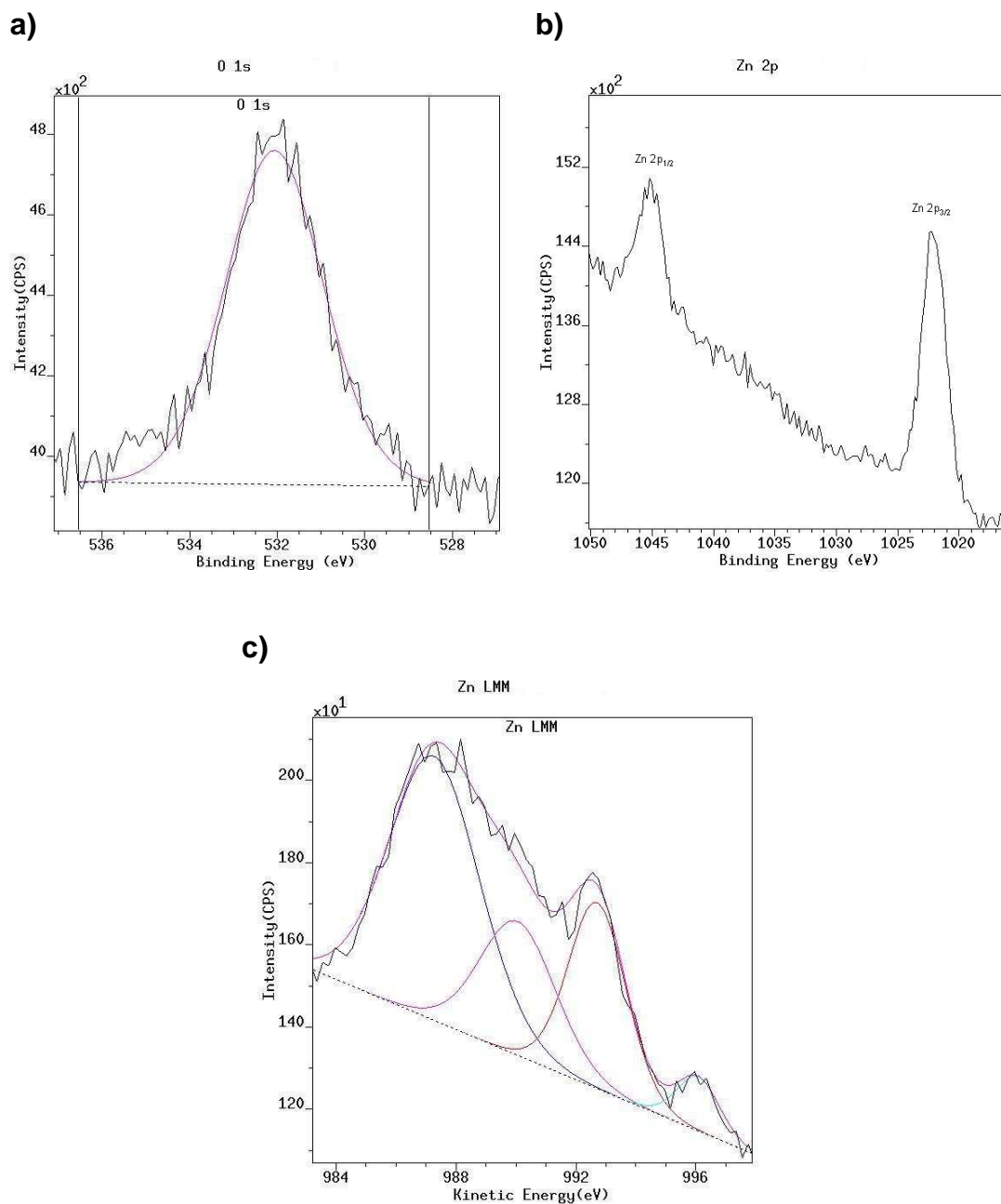


Figura 4.5: Espectro XPS da amostra A1 após recozimento, para energias de ligação referentes a: a) O1s, b) Zn2p e c) Zn LMM.

A presença do Zn metálico no filme revelada pelo XPS é confirmada no resultado de XRD mostrado na figura 4.6. O difratograma mostra que ainda há a presença de picos do Zn e mais três novos picos de ZnO em relação a análise sem recozimento. Este resultado indica maior taxa de oxidação após o recozimento. O tamanho dos cristalitos calculado foi de 39 nm.

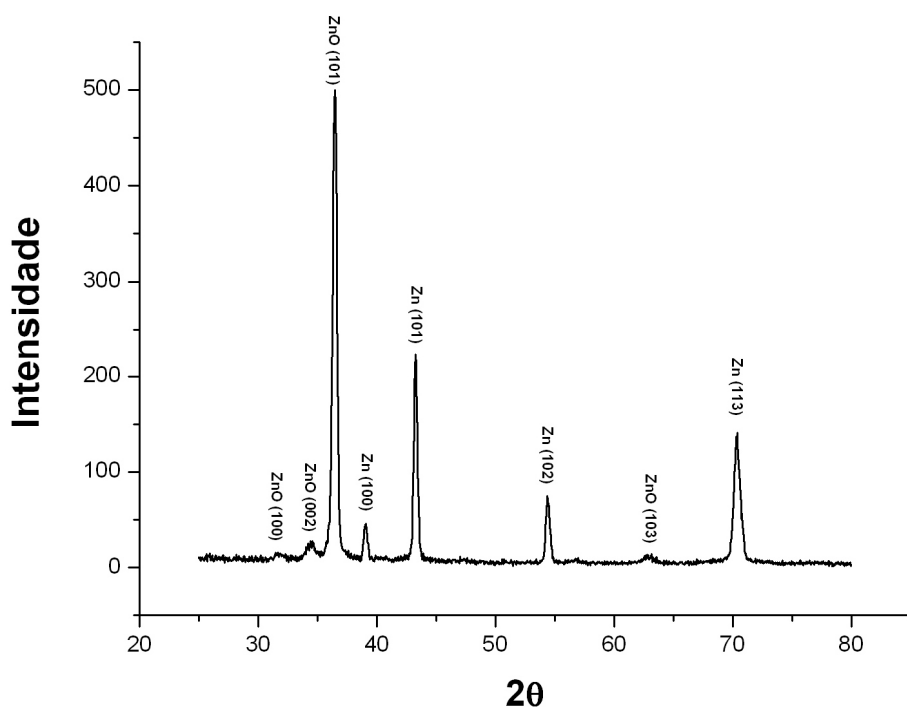


Figura 4.6: Difratograma de raios-X da amostra A1 após o recozimento.

4.2 Tratamento com plasma de oxigênio

Ao analisar os dados estequiométricos dos resultados anteriores, buscou-se uma solução para aumentar a presença de oxigênio no filme. Com este objetivo, foi utilizado gás de oxigênio ao invés de somente argônio durante parte do processo de vaporização do zinco.

Com esta configuração, foram realizados os tratamentos das amostras A4, A5 e A6. Estas amostras tiveram respectivas mudanças nas condições de tratamento, conforme mostrado na tabela 3.1, objetivando a otimização da oxidação do Zn e estudos sobre a variação morfológica.

4.2.1 Resultados da amostra A4

Com o objetivo de alcançar uma implantação mais profunda do Zn para melhor ancoramento do filme no substrato, foi utilizado um pulso com maior tensão (8 kV) em comparação ao experimento anterior (6 kV). Após 10 minutos de vaporização utilizando apenas plasma de argônio, o oxigênio foi inserido na câmara, e o restante do tratamento ocorreu com plasma contendo oxigênio e argônio.

A quantidade de oxigênio no filme aumentou em relação às amostras anteriores, como se pode notar pelo resultado de EDS mostrado na figura 4.7. A razão estequiométrica obtida com energia de 5 keV durante as medidas foi de 1 / 1,35. Este resultado sugere que o plasma de oxigênio foi mais eficaz para oxidação do filme que o método usado anteriormente. A espessura estimada do filme através do EDS foi entre 600-700 nm.

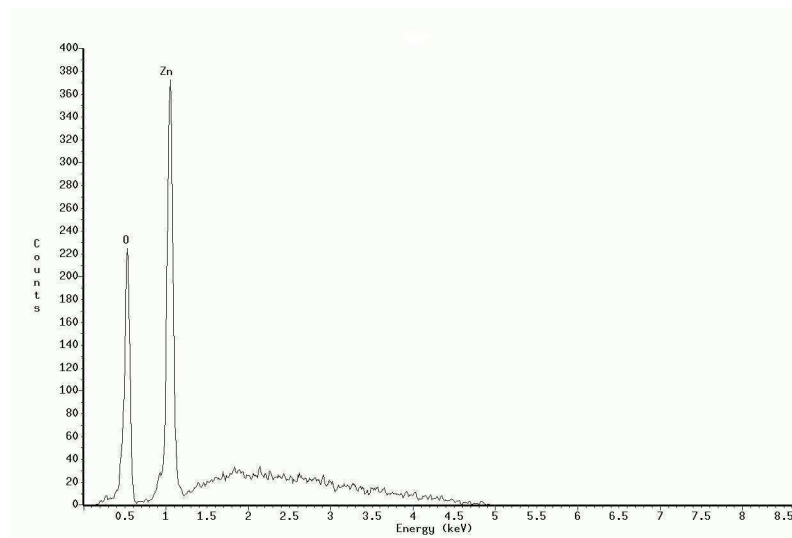


Figura 4.7: EDS da amostra A4 sem recozimento.

As imagens MEV da amostra revelam que os grãos crescidos sobre o filme não têm forma nem tamanho definidos (figura 4.8). A falta de uniformidade na morfologia superficial do filme pode ter origem na mudança dos parâmetros de tratamento, como a temperatura de vaporização, pulso utilizado, e a utilização do plasma de oxigênio. Percebe-se que o filme está muito rugoso, sendo este o motivo da não realização da análise do AFM.

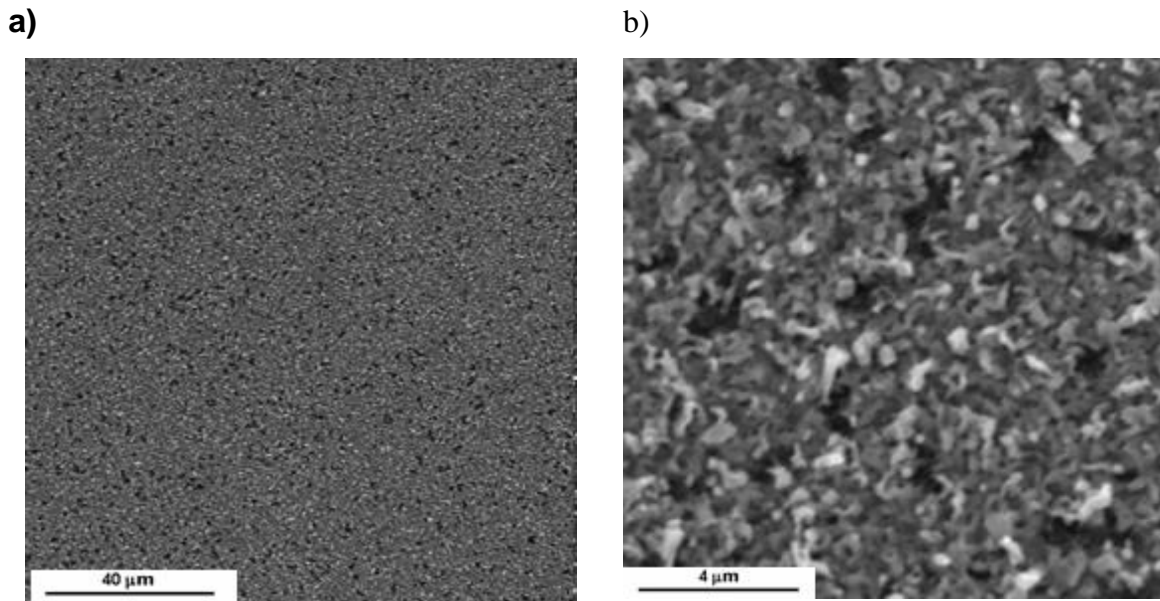


Figura 4.8: Imagem MEV da amostra A4 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x e b) 10000x.

Buscando uma maior oxidação do filme e estudos na modificação da superfície, a temperatura do recozimento foi elevada de 300 °C para 360 °C por uma hora em atmosfera ambiente.

A análise estequiométrica do filme realizada pelo EDS mostrou um grande aumento do oxigênio presente no filme pós-recozimento. A razão O/Zn obtida foi de 1/0,7, sendo que a análise foi realizada com energia de 5 keV a uma profundidade aproximada entre 350 – 450 nm. Apesar da presença do oxigênio no filme ser maior que a do zinco, o resultado de raio-X mostra que ainda há zinco metálico no filme, figura 4.9.

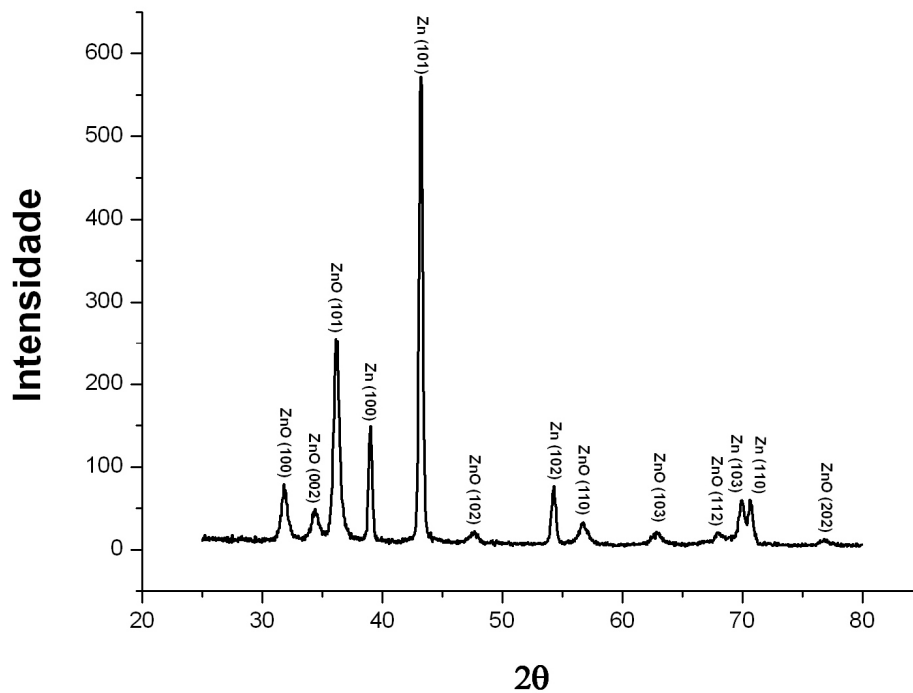


Figura 4.9: Difratoograma de raio-X da amostra A4 após recozimento.

A grande presença do oxigênio foi confirmada pelo XPS. O espectro obtido para o O1s mostra duas curvas, figura 4.9a, com um pico localizado na energia de ligação de 531,8 eV e outro em 530,2 eV. A primeira curva é referente à ligação do ZnO enquanto que a segunda à oxigênio. Para análise química em profundidade, foi feito “sputtering” do filme utilizando um feixe de íons de Ar⁺ com energia de 2,5 keV por 15 e 30 minutos.

As figuras 4.10 b, 4.10 c e 4.10 d mostram os espectros dos elétrons Auger obtidos para o Zn LMM. Os resultados mostram que com a profundidade, a intensidade relativa do pico 987,6 eV (ZnO) decresce, enquanto a do pico 992,7 eV (Zn) aumenta, ocorrendo também mais 2 picos referentes ao Zn. Isto mostra que a concentração do zinco metálico aumenta com a

profundidade. Este resultado pode ser explicado pela baixa presença de oxigênio durante os 10 minutos iniciais de vaporização do zinco, sendo então depositada inicialmente grande quantidade de zinco metálico. Posteriormente, com a adição de oxigênio no plasma ocorre maior oxidação do material, e formação do ZnO.

A presença de oxigênio e Zn metálico na superfície da amostra, como mostra a figura 4.9a, induz à hipótese de que parte do oxigênio presente na superfície do filme esteja localizado em defeitos na estrutura cristalina, como nos interstícios ou em vacâncias de átomos de Zn.

Fotomicrografias MEV foram feitas com o objetivo de verificar se existiram mudanças na morfologia superficial do filme causadas pelo recozimento. Como mostram as figuras 4.11 a e 4.11 b, não foram observadas mudanças significativas na superfície dos filmes, principalmente quanto à rugosidade, que impossibilitou a realização de medidas com o AFM. Isto pode ter ocorrido devido à temperatura do recozimento ter sido baixa. Estudos bibliográficos mostram que há mudança na morfologia do ZnO apenas em temperaturas acima dos 400 °C [38] [16].

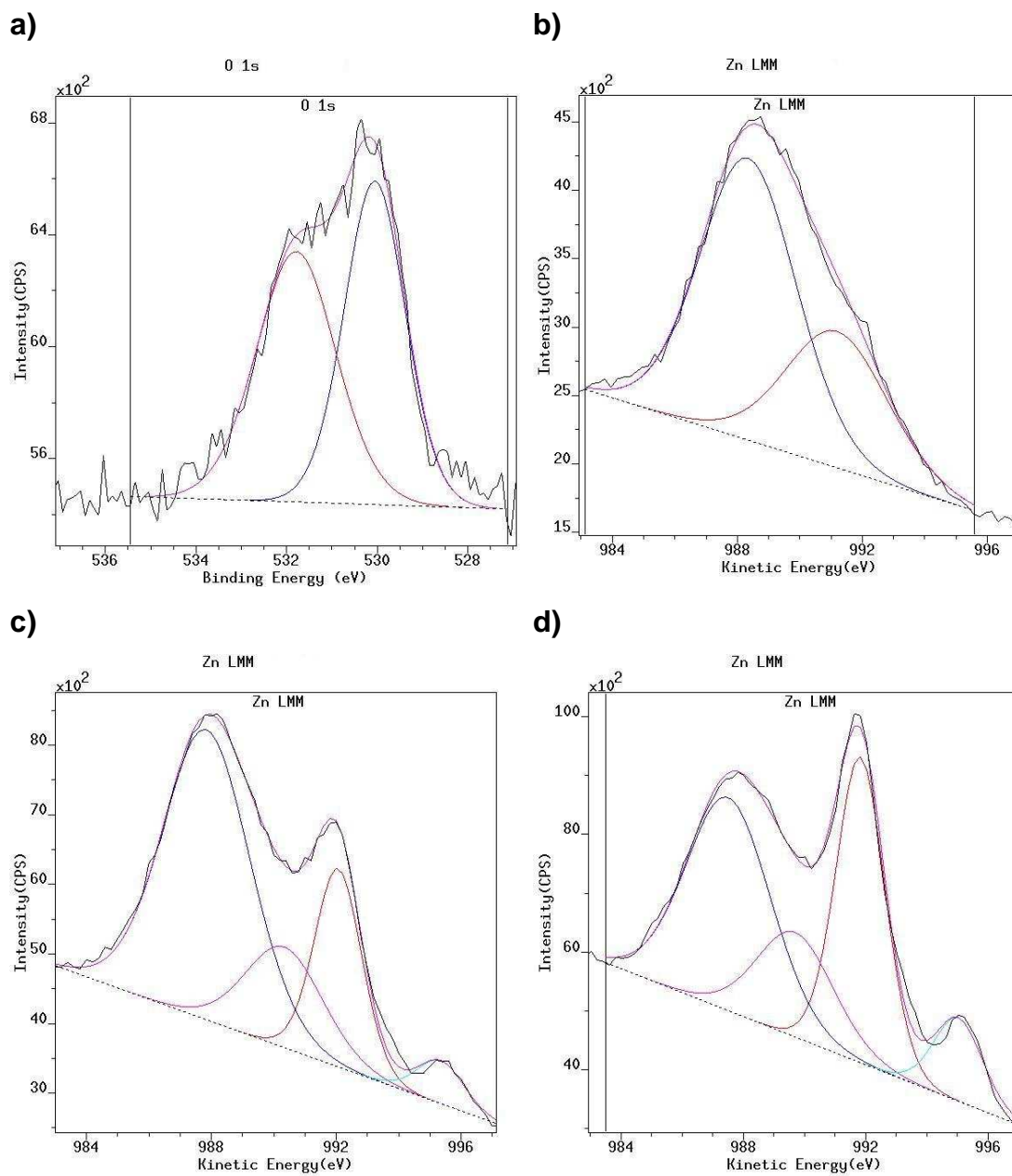
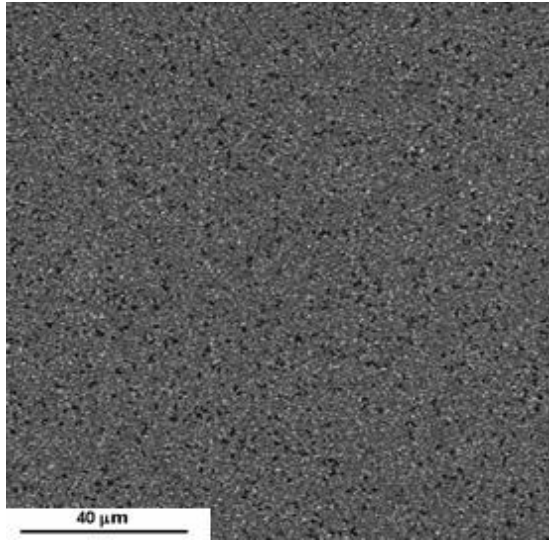


Figura 4.10: Espectro da amostra A4 após recozimento de a) O1s, b) Zn LMM superficial, c) Zn LMM com sputtering de 15 min com Ar^+ , e d) Zn LMM com sputtering de 30 min com Ar^+ .

a)



b)

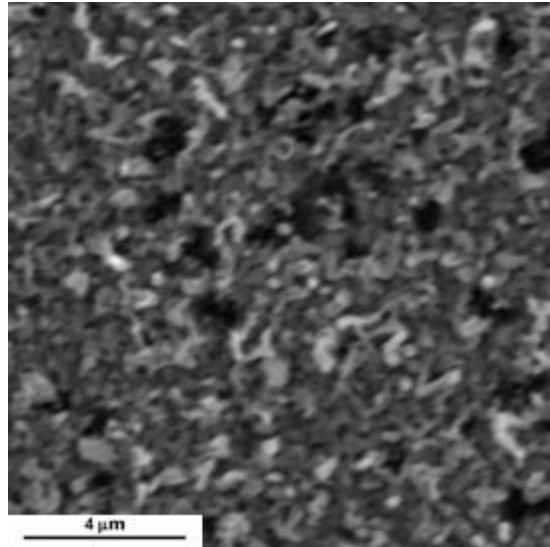


Figura 4.11: Imagens MEV da amostra A4 pós recozimento com respectivos aumentos: a)1000x e b) 10000x.

4.2.2 Resultados da Amostra A5

Neste experimento, buscou-se obter maior taxa de deposição de Zn inicialmente e promover a posterior oxidação. Para tal, a largura do pulso foi aumentada de 20 para 30 μ s e foi utilizado plasma unicamente de oxigênio em parte do tratamento; após 20 minutos iniciais com a descarga em plasma de argônio, e o restante do tratamento foi realizado com plasma de oxigênio.

Os resultados obtidos pelo EDS, figura 4.12, mostram a presença do oxigênio e do zinco no filme, sendo a estequiometria obtida com energia de 5 keV foi de O/Zn = 1/1,1, se aproximando da razão 1/1 esperada. A espessura estimada do filme através do EDS foi na faixa entre 1 e 1,2 μ m. Apesar da boa porcentagem estequiométrica, o filme apresentou baixa oxidação, como mostrado no difratograma da figura 4.13, onde há um único pico do ZnO e outros sete do Zn metálico. Tais resultados demonstraram uma vez mais, a dificuldade em oxidar o Zn implantado/depositado no próprio processo de 3IP&D. O raio médio dos cristalitos calculado foi de 44 nm.

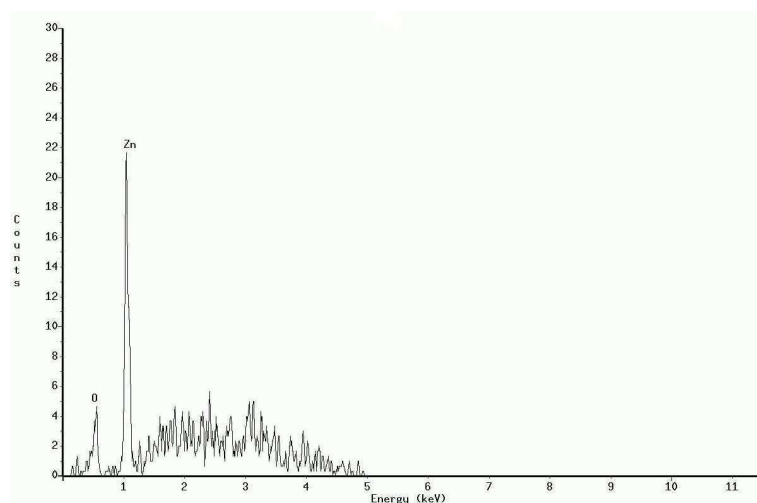


Figura 4.12: EDS da amostra A5 sem recozimento.

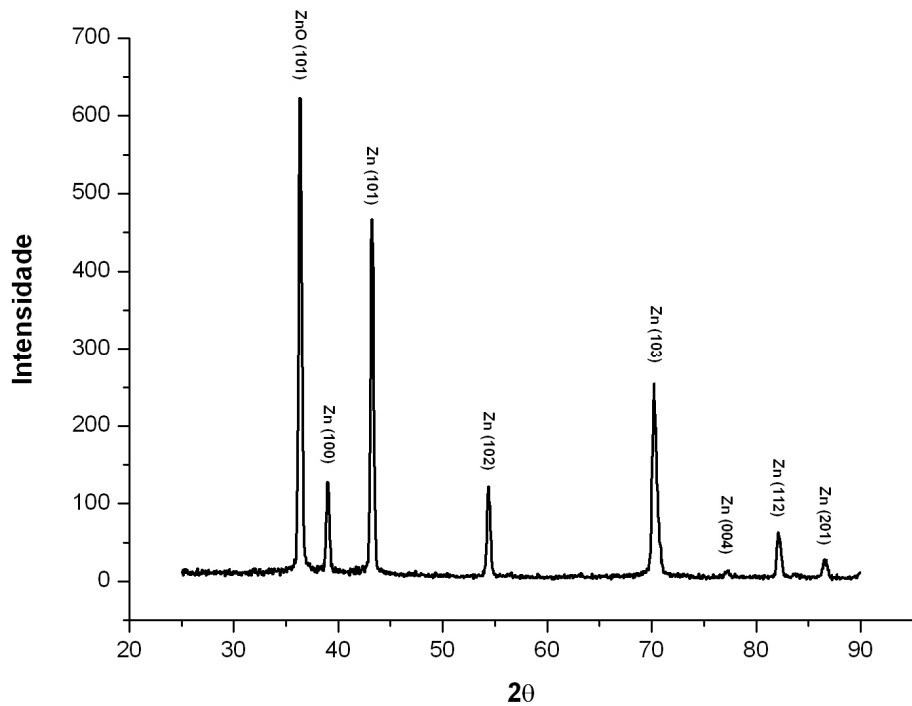


Figura 4.13: Difratograma de raios-X da amostra A5 sem recozimento.

A morfologia superficial do filme, depositado sobre a amostra A5, revelada pela imagem MEV nas figuras 4.14a, b e c apresentou-se homogênea, havendo a formação de contornos de grão, figura 4.14d. As imagens obtidas pelo AFM, figura 4,14, mostram que as estruturas têm topologia em forma picos, e que houve grande aumento da rugosidade média, de 185 nm para a amostra A1 a 434 nm para a amostra A5.

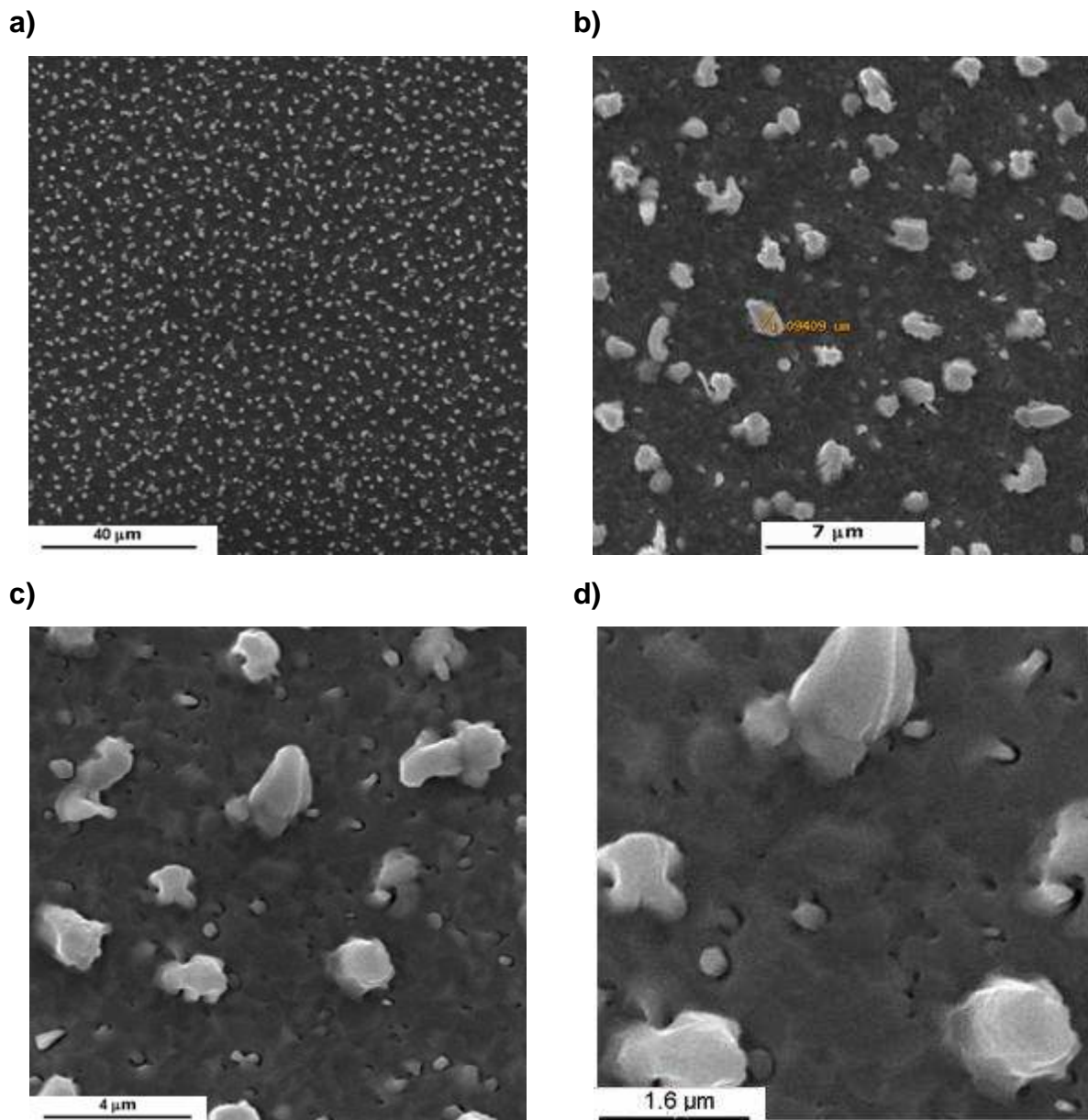


Figura 4.14: Imagens MEV da amostra A5 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.

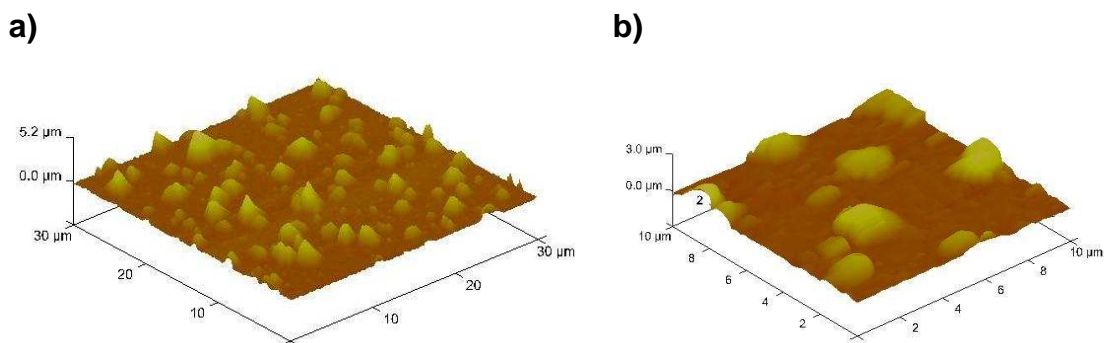


Figura 4.15: AFM da amostra A5 sem recozimento com área de a) 30x30 μm e b) 10x10 μm.

Uma vez que o processo de 3IP&D mostrou-se ineficaz para realizar satisfatoriamente a oxidação do filme depositado, buscou-se outra alternativa, via recozimento em temperatura elevada, conforme citado em literatura correlata^{[39] [40]}. Assim, após 3IP&D o recozimento foi feito em 700 °C em atmosfera rica em O₂ usando o aparato experimental descrito no item 3.4.

A análise EDS mostrou grande quantidade de oxigênio no filme, sendo a razão estequiométrica, O/Zn = 1/ 0,06. As medidas foram feitas com energia do feixe em torno de 2 keV. Este resultado é refletido no XRD, figura 4.17, em que há somente picos característicos do ZnO. Verifica-se também o aumento na intensidade dos picos, indicando que o recozimento proporcionou uma maior cristalinidade do filme, como descrito por ZHANG, Y^[40] e por VISWANATHAMURTHI, P^[20]. Em relação ao raio dos cristalitos, houve pequeno aumento de 44 nm para 47 nm com o recozimento. Esta diferença de 2,96 nm pode ser explicada pela coalescência dos cristalitos causada pela alta temperatura do recozimento.

Os resultados obtidos pela difração de raios-X, mostram que não houve uma direção cristalográfica preferencial para o crescimento dos filmes de ZnO. Isto pode ser explicado pela alta taxa de deposição durante o tratamento,

como mostrado por KARPINA, V. A e outros [38]. Um fato adicional observado é a ausência de picos de Si nos resultados. Isto mostra que os filmes apresentam baixa porosidade.

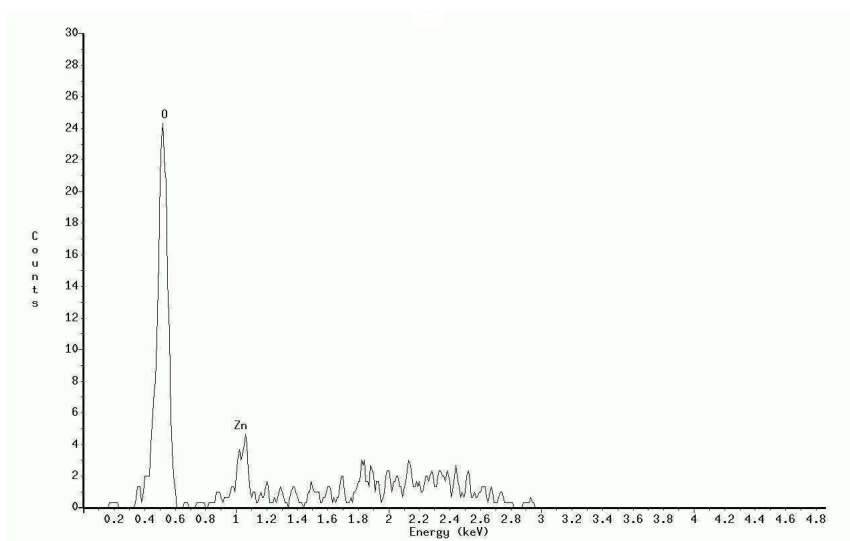


Figura 4.16: EDS da amostra A5 após o recozimento.

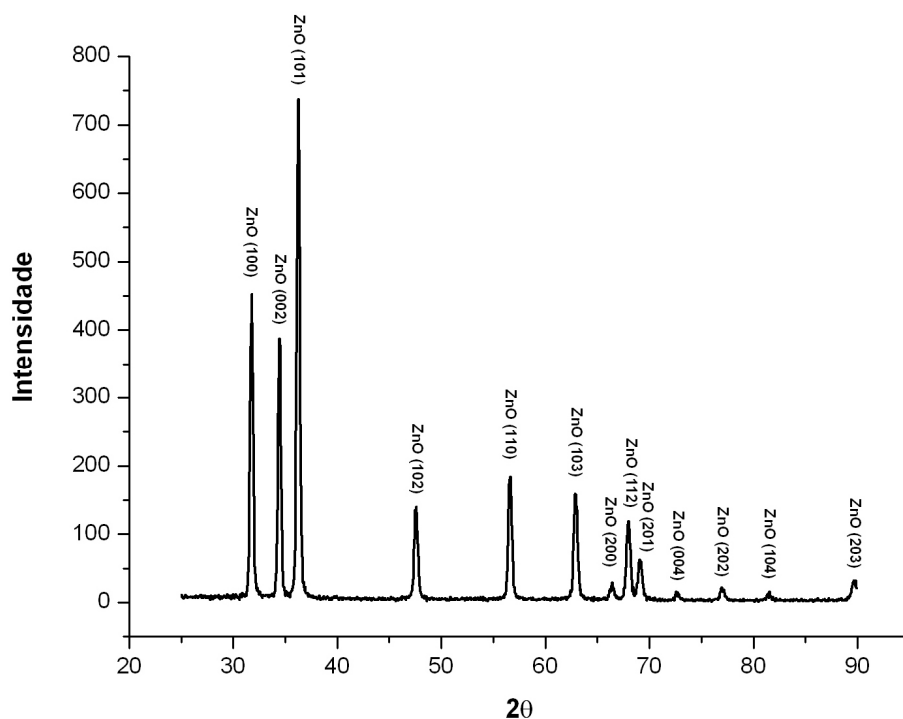


Figura 4.17: Difratoograma de raios-X da amostra A5 após recozimento.

Os dados sobre a estequiometria, fornecidos pelo EDS, estão de acordo com os resultados da análise de fotoluminescência. O espectro obtido, figura 4.18, mostra grande intensidade de emissão na faixa do verde, com pico em 517 nm, além de emissão na faixa do laranja e vermelho (~600-650 nm). A origem de tais faixas de emissão não está completamente explicada, mas estudos mostram que provém da recombinação de buracos provenientes dos éxcitons com elétrons pertencentes a íons de oxigênio presos nos interstícios ou vacâncias [20] [19] [36] [41]. O espectro de emissão obtido sugere que o excesso de oxigênio detectado pelo EDS está presente nos defeitos da rede cristalina do filme. O espectro mostra nitidamente, emissão na faixa do UV, com pico em 379,9 nm, que é referente à recombinação direta do éxciton na rede do ZnO. A emissão de PL no UV é característica peculiar do ZnO. O pico localizado no comprimento de onda de 655 nm é referente à

segunda ordem do feixe de excitação a 325 nm, não sendo possível eliminá-lo através de tratamento gráfico.

Durante os ensaios de fotoluminescência, foi observada forte emissão da amostra, sendo esta visível mesmo com o sistema de iluminação do laboratório aceso. A figura 4.19 mostra fotos da amostra A5 durante a análise PL, pode-se visualizar a emissão na faixa do verde, numa região próxima ao centro do filme. As fotos foram tiradas no mesmo ponto, sendo a imagem 4.19a com a luz acesa, e a 4.19b com a luz apagada.

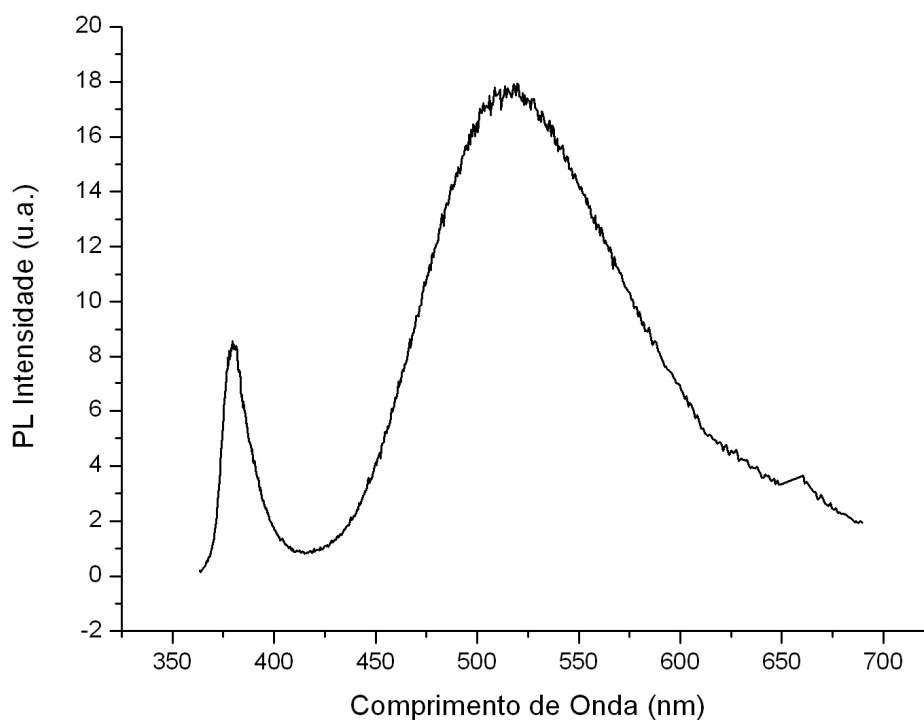


Figura 4.18: Espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente da amostra A5 após recozimento.

a)



b)



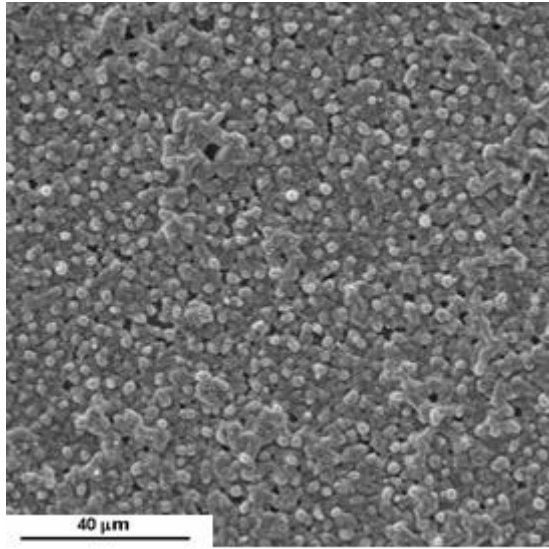
Figura 4.19: Fotos da amostra A5 durante os ensaios de fotoluminescência com a luz do laboratório: a) acesa e b) apagada.

Após o recozimento, o filme apresentou uma grande mudança na morfologia superficial. Houve o surgimento de microestruturas, semelhantes a cactos, e de nanoestruturas, em forma de espinhos, como mostrado na imagem obtida pelo MEV e apresentada na figura 4.20. Tal fato pode ser explicado pela alta temperatura de recozimento, pois quando expostos a altas temperaturas, os grãos ganham energia térmica suficiente para iniciar a coalescência, e assim reduzir a energia de contorno, o que facilita o crescimento dos grãos. Mudanças na morfologia de filmes de ZnO devido ao recozimento foram descritas anteriormente na literatura ^{[42][17][33]}. Estas micro e nano estruturas impossibilitaram a análise pelo AFM, ao aderir à ponta do cantilever utilizada no equipamento. Após pesquisa bibliográfica, não foram encontradas estruturas do ZnO semelhantes às descritas anteriormente na literatura.

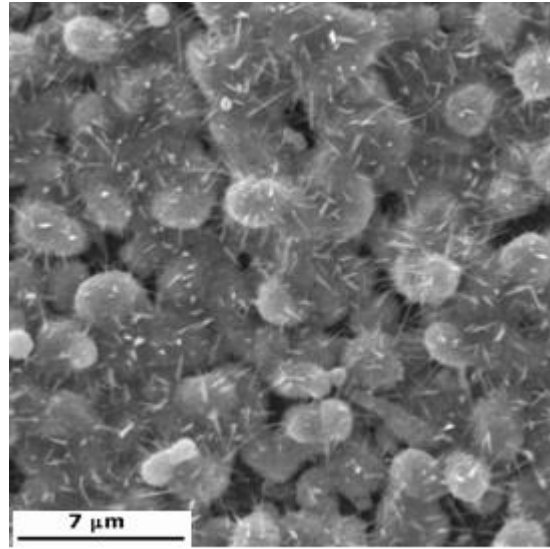
Foram obtidas nanoestruturas de ZnO de grande interesse para a indústria optoeletrônica, displays e de sensores. Com a presença de nano e micro estruturas ocorre uma razão muito grande entre área superficial e volume. Com isto aumenta a área da face exposta ao meio onde está imerso o dispositivo, o que conseqüentemente aumenta a eficiência do mesmo ^[10].

O método de 3IP&D mostrou-se eficiente para obtenção de nanoestruturas do ZnO sobre o substrato de Si após um devido recozimento. Esta técnica traz ainda, a vantagem da possibilidade da obtenção de tais estruturas em 3D, o que abre mais um grande leque para aplicações futuras.

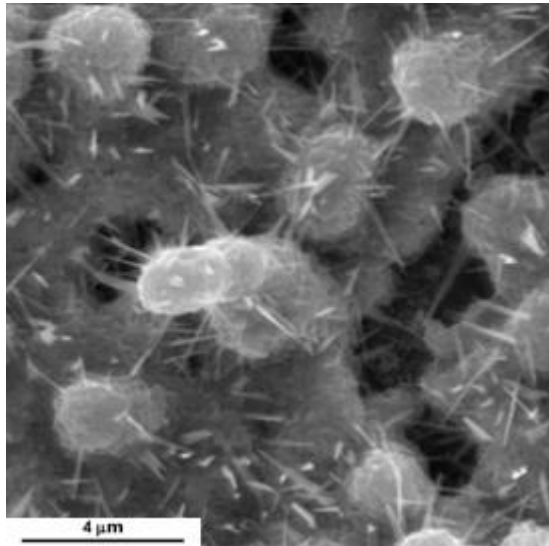
a)



b)



c)



d)

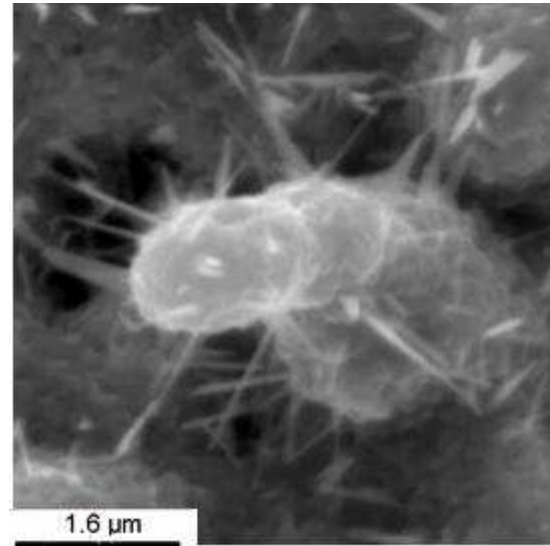


Figura 4.20: Imagens MEV da amostra A5 após recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b) 5000x, c) 10000x e d) 20000x.

4.2.3 Resultados da Amostra A6

Neste experimento reduziu-se a temperatura de vaporização do Zn, de 452 para 438 °C a fim de diminuir a taxa de deposição. Em comparação a experimentos anteriores, houve também diminuição na intensidade do pulso aplicado no substrato, de 10 para 7 kV. Esta mudança foi feita para diminuir a energia de implantação dos íons e conseqüentemente reduzir o número de O nos interstícios da rede cristalina do filme depositado. Mantiveram-se as condições de recozimento para o processo de oxidação.

A presença do oxigênio no filme foi, como na amostra anterior, muito perto da ideal, sendo que a razão estequiométrica obtida pelo EDS, a 2 kV, foi de $O/Zn = 1/0,23$. A espessura do filme estimada através do EDS na faixa entre 600 – 700 nm. Apesar da grande presença do oxigênio, a difração de raios-X, figura 4.21, mostra que a oxidação novamente não foi total, existindo apenas um único pico do ZnO. Todavia, houve uma grande redução na intensidade dos picos de Zn metálico em relação ao pico do ZnO.

O raio dos cristalitos calculado para o filme depositado sobre a amostra A6 foi de 44 nm, não havendo diferença considerável em relação à amostra A5. Isto pode ser um indício de que a temperatura de vaporização não tem influencia direta no tamanho do raio dos cristalitos.

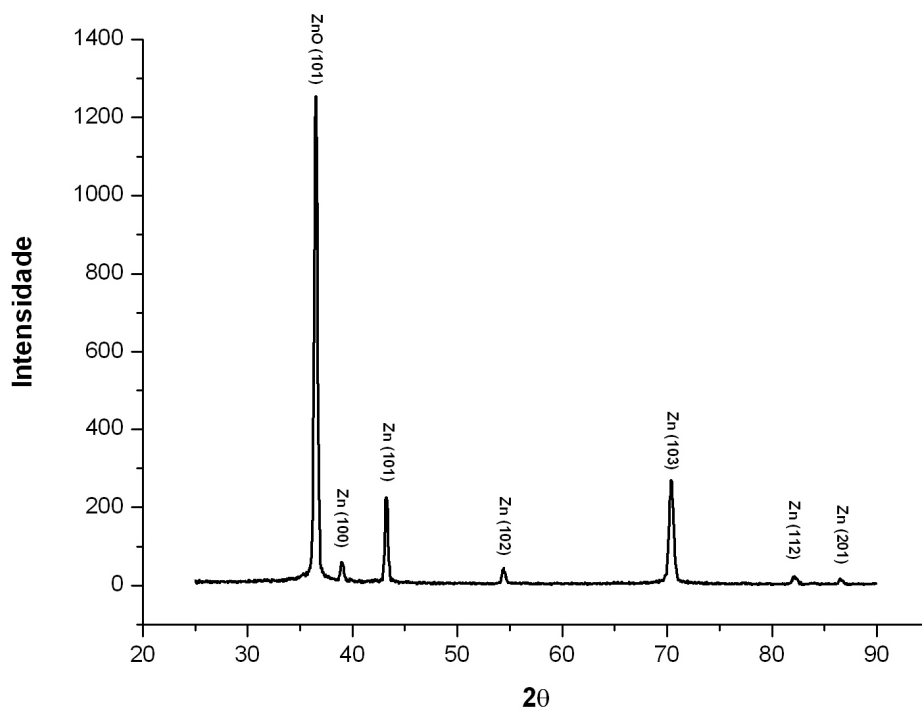


Figura 4.21: Difratograma de raios X da amostra A6.

As imagens da superfície do filme obtidas pelo MEV, figura 4.22, mostram que houve uma redução do tamanho das partículas crescidas sobre o filme. Também, a análise pelo AFM, figura 4.23, indicou menor rugosidade média do filme, de 44,51 nm. Isto pode ser consequência da menor temperatura de vaporização do Zn durante o processo.

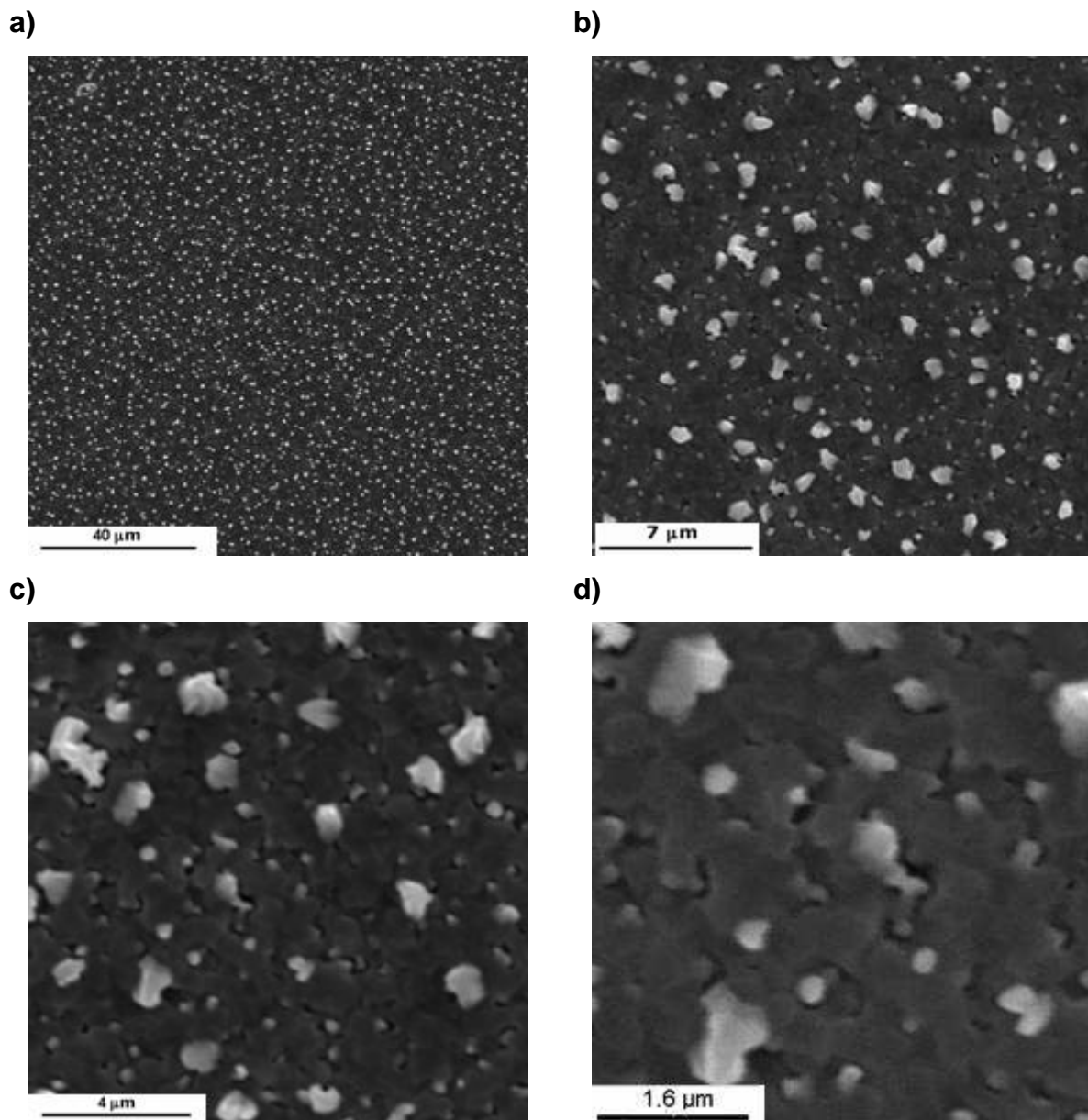


Figura 4.22: Imagens MEV da amostra A6 sem recozimento, com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.

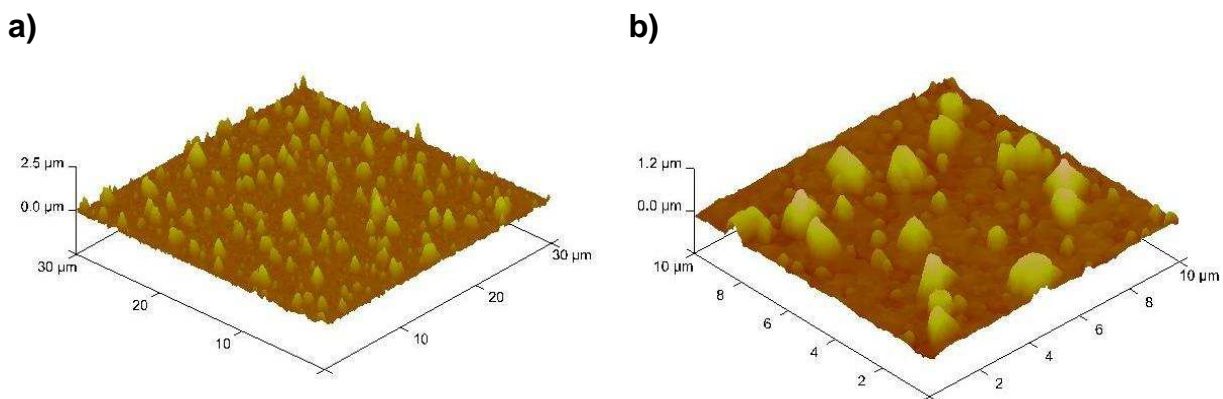


Figura 4.23: Imagem tridimensional obtida pelo AFM da amostra A6 sem recozimento com área de a) 30x30 μm e b) 10x10 μm .

Devido às mudanças na morfologia superficial e constatação do efeito de fotoluminescência somente na amostra submetida ao recozimento a alta temperatura, foram mantidas as condições do recozimento: 700 $^{\circ}\text{C}$ por 1 hora em atmosfera de oxigênio.

A análise estequiométrica do filme após o recozimento realizada com o EDS, figura 4.24, mostra que há novamente grande presença de oxigênio, tendo sido a razão O/Zn de 1/0,078. Analisando-se o difratograma de raios-X da figura 4.25 verificam-se picos intensos de ZnO; todavia restaram ainda picos de Zn metálico, significando que a oxidação não foi ideal. O raio dos cristalitos calculado foi de 41 nm.

O espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente, apresentado na figura 4.26, mostra a emissão na faixa do UV, no verde e no laranja. Como em resultado discutido anteriormente, a emissão na faixa do verde e laranja é explicada pela alta quantidade de oxigênio no filme, como estando localizados em defeitos na estrutura cristalina do filme. Entretanto, neste caso, a intensidade da emissão no UV apresentou-se maior que na faixa do

verde e laranja, o que mostra que houve redução na quantidade de átomos de O presentes nos interstícios e vacâncias.

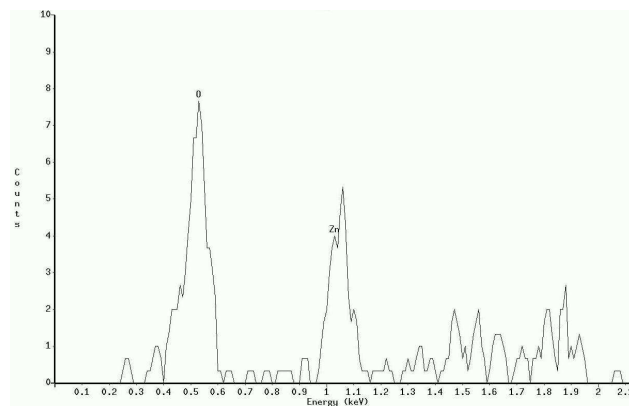


Figura 4.24: EDS da amostra A6 após o recozimento.

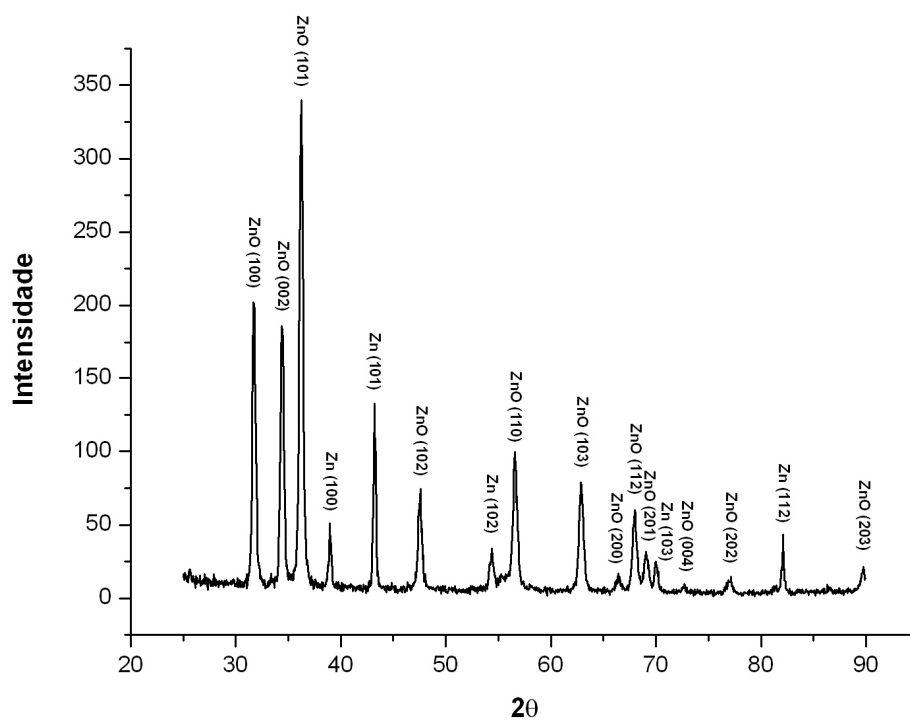


Figura 4.25: Difratoograma de raios-X da amostra A6 após recozimento.

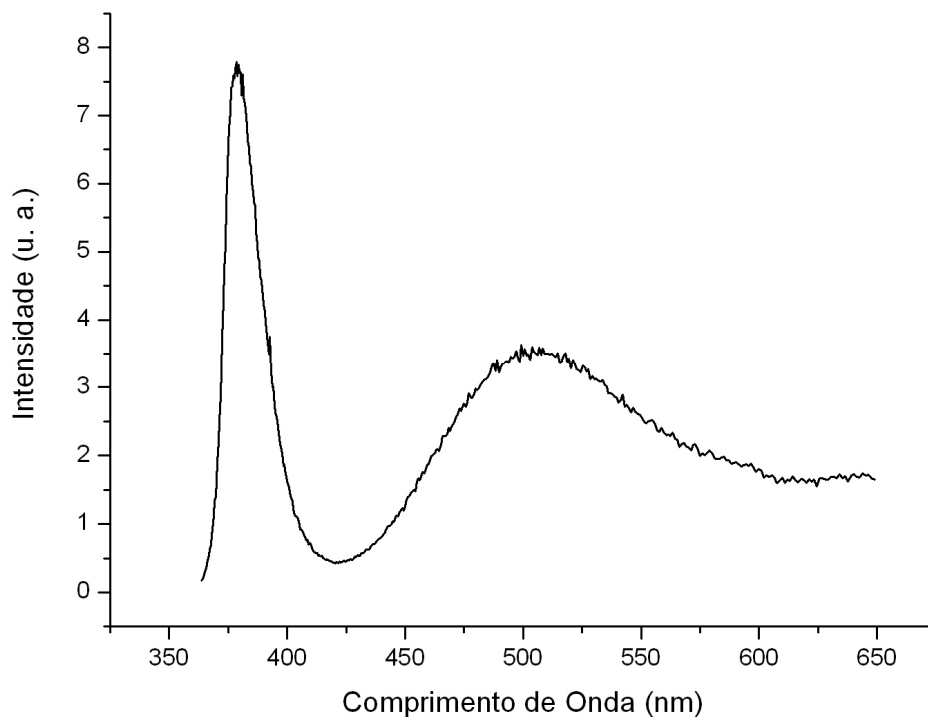
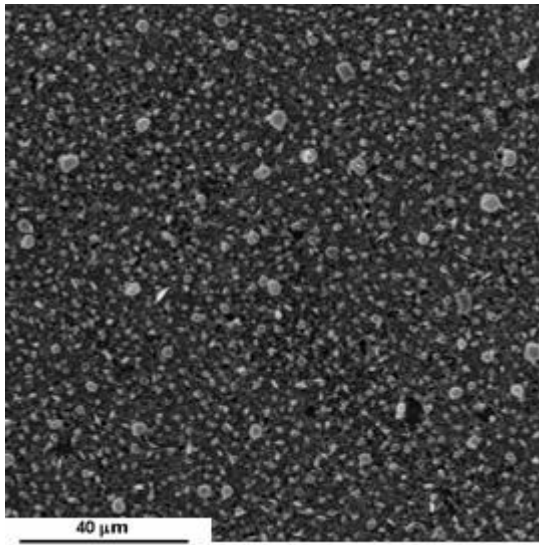


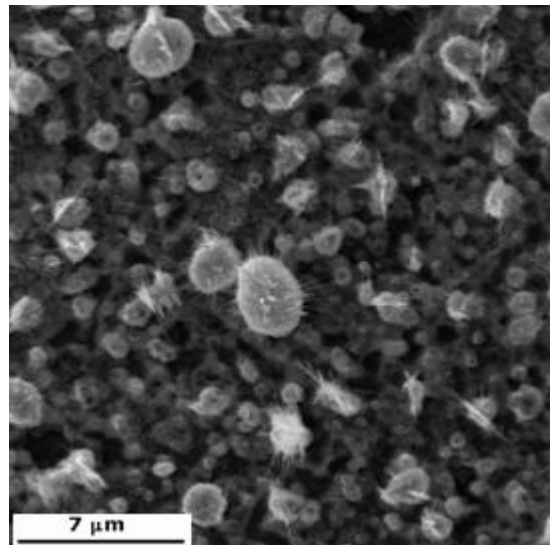
Figura 4.26: Espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente da amostra A6 após recozimento.

A morfologia do filme depositado sobre a amostra A6, figura 4.27, após recozimento apresentou micro-estruturas semelhantes às observadas no filme da amostra A5. Entretanto, houve uma redução no número médio de partículas formadas. O motivo desta redução pode estar relacionado com tamanhos menores das partículas formadas durante a deposição do filme. Sendo menores, e tendo uma distância maior entre elas, torna-se mais difícil a coalescência causada pelo recozimento.

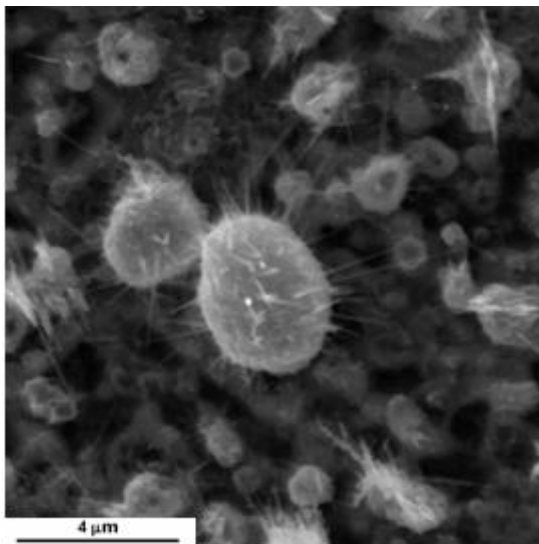
a)



b)



c)



d)

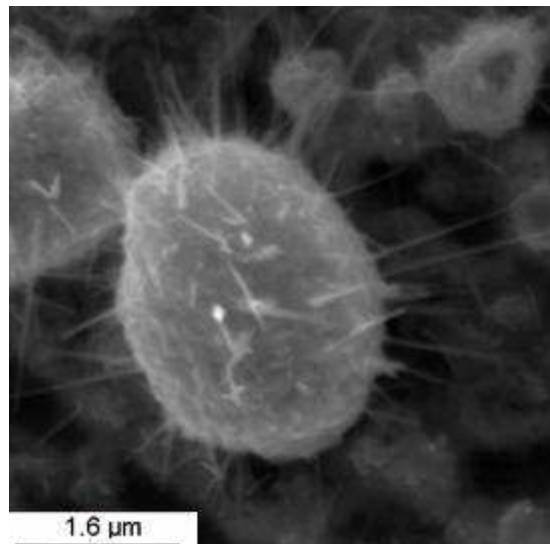


Figura 4.27: Imagens MEV da amostra A6 após recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.

4.3 Tratamento com plasma de argônio e oxidação com admissão de ar na câmara – amostra A3

Foi constatada, nos resultados apresentados anteriormente, uma grande quantidade de oxigênio presente no filme após o recozimento. Na tentativa de diminuir a concentração deste elemento, buscou-se um meio que não saturasse o filme com oxigênio, e que, com a oxidação proporcionada pelo recozimento, se atingisse uma razão estequiométrica perto da ideal. Para isto, foi mudado o sistema de oxidação do filme. Todo o processo de vaporização e deposição ocorreu utilizando apenas plasma de argônio e após o tratamento, com a amostra ainda aquecida pelo bombardeamento iônico, foi admitido ar na câmara para oxidação do filme. A temperatura de vaporização foi reduzida ainda mais para 421 °C, como tentativa de diminuir o tamanho dos grãos crescidos sobre o filme.

A razão estequiométrica O/Zn encontrada para a amostra A3 através do EDS com 2 keV foi de $O/Zn = 1/1,68$. O resultado, entretanto, mostra que houve contaminação de carbono no filme, como mostrado na figura 4.28. A porcentagem atômica do carbono foi de 7,61% do filme. Não foi estudada a causa desta contaminação, podendo ter origem no ar admitido na câmara, ou através do óleo utilizado na bomba de vácuo difusora. A espessura do filme depositado, estimada pelo EDS foi na faixa de 150 – 200 nm.

O difratograma de raios-X, figura 4.29, mostra o excesso do Zn detectado, através do grande número de picos característicos do zinco metálico, e somente um pico do ZnO. O raio dos cristalitos calculado foi de 43 nm.

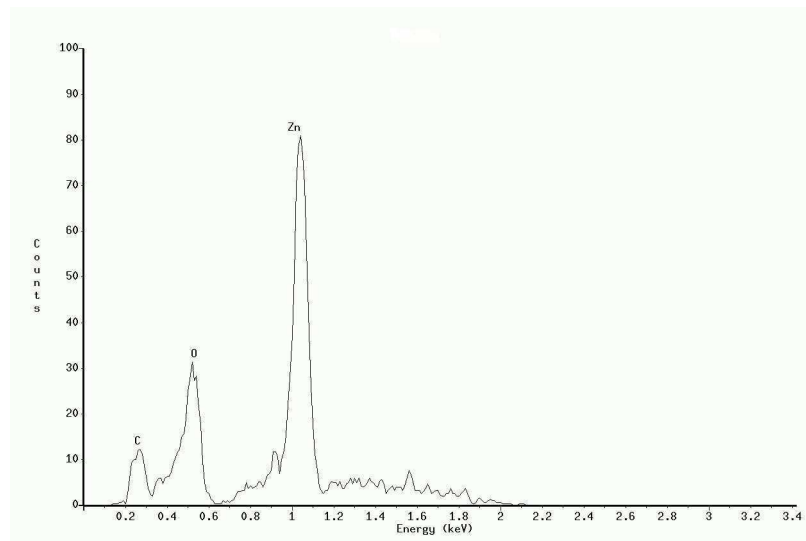


Figura 4.28: EDS da amostra A3 sem recozimento.

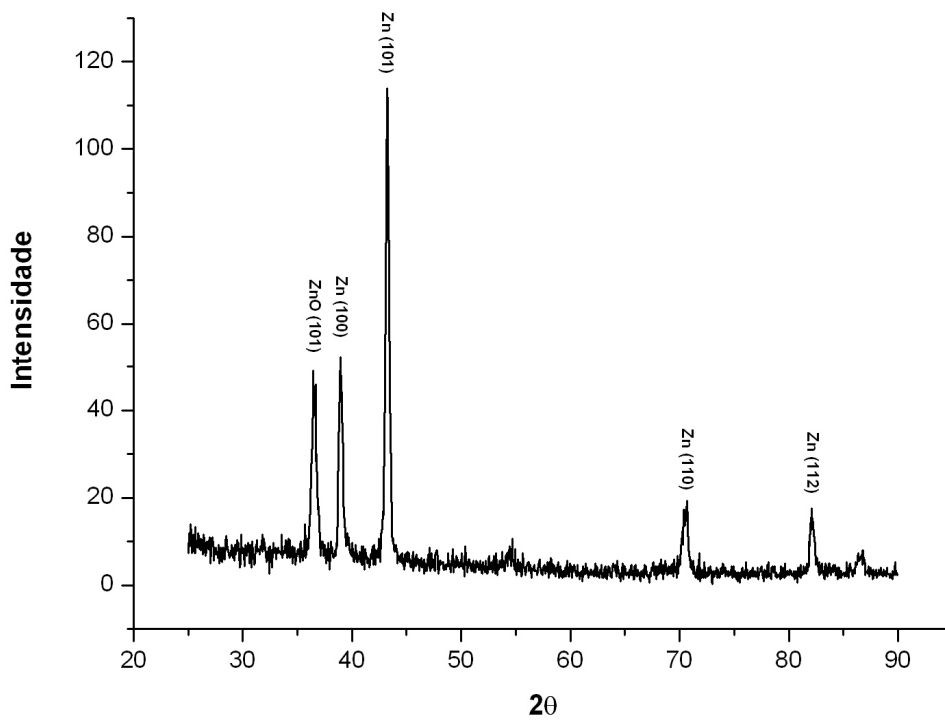


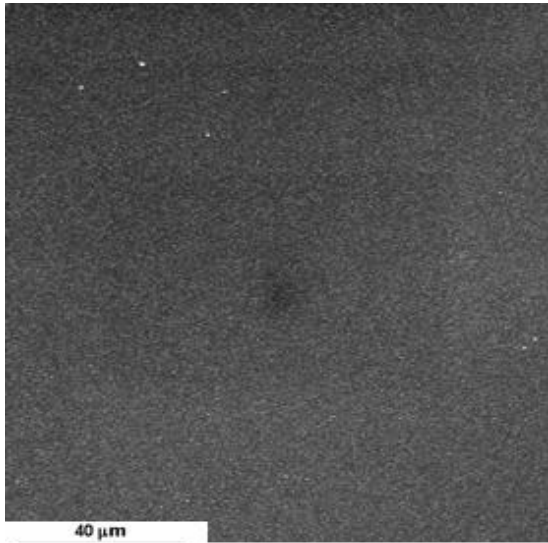
Figura 4.29: Difratoograma de raios-X da amostra A3 sem recozimento.

As imagens MEV, figura 4.30, mostram que houve uniformidade do filme depositado. Os grãos acima do filme diminuíram de tamanho, tendo raio médio de 87 nm como mostrado na área destacada da figura 4.30d. Esta redução do tamanho das partículas depositadas sobre o filme pode estar relacionadas com a diminuição da temperatura de vaporização do Zn metálico. Isso pode ocorrer devido à menor taxa de vaporização e de deposição, o que faz com que os átomos que chegam à superfície do substrato tenham mais liberdade para ocuparem uma posição de menor energia ^[43]. Estruturas com dimensões semelhantes já foram descritas na literatura ^[21], o que mostra a ampla possibilidade de estruturas de ZnO obtidos com o método de 3IP&D.

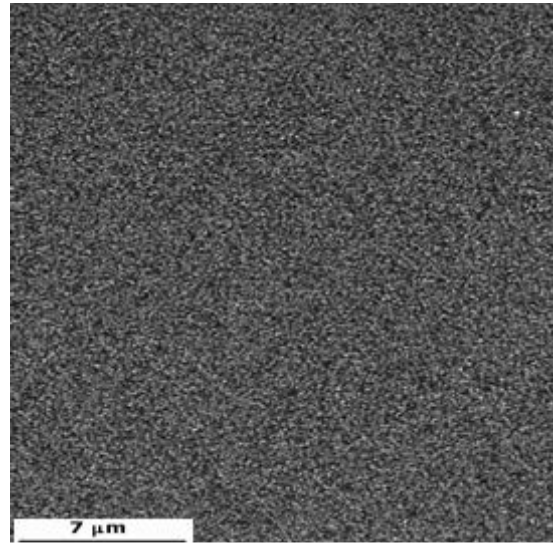
Os resultados obtidos pelo AFM, figura 4.31, mostram que os grãos visualizados pelo MEV têm topologia em forma de colunas, que tem a altura máxima de 254 nm. A rugosidade média calculada é de 22,9 nm. Com a redução do tamanho das partículas a baixa rugosidade era esperada.

Estudos futuros irão indicar a possibilidade da obtenção de nano-fios ou nano espinhos de ZnO a partir destas estruturas colunares.

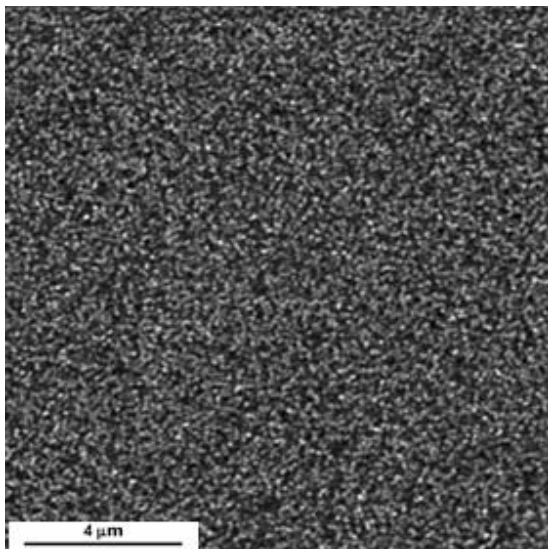
a)



b)



c)



d)

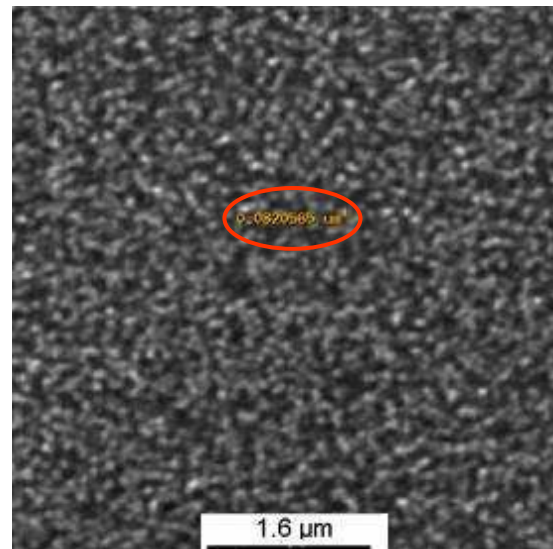
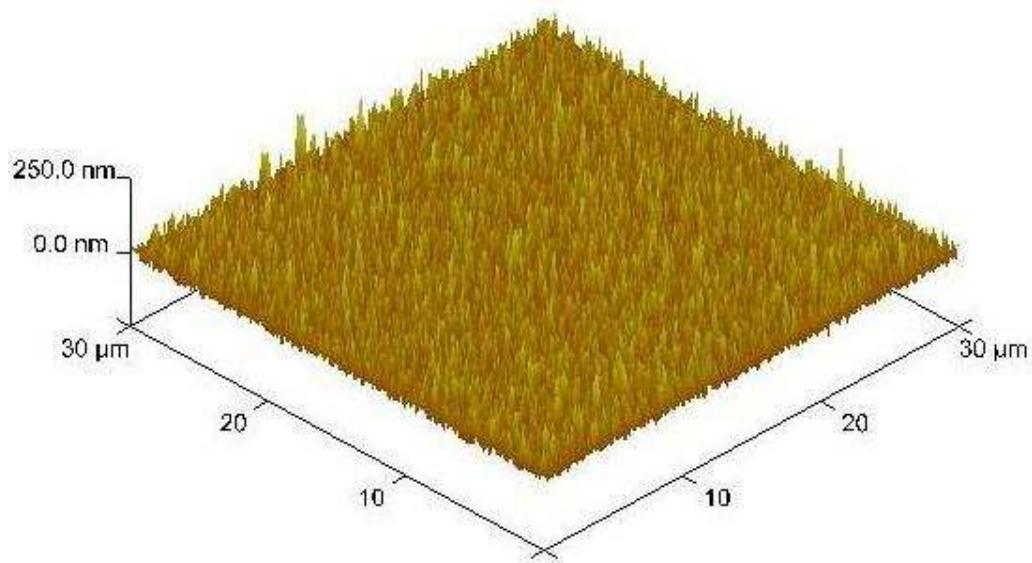


Figura 4.30: Imagens MEV da amostra A3 sem recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.

a)



b)

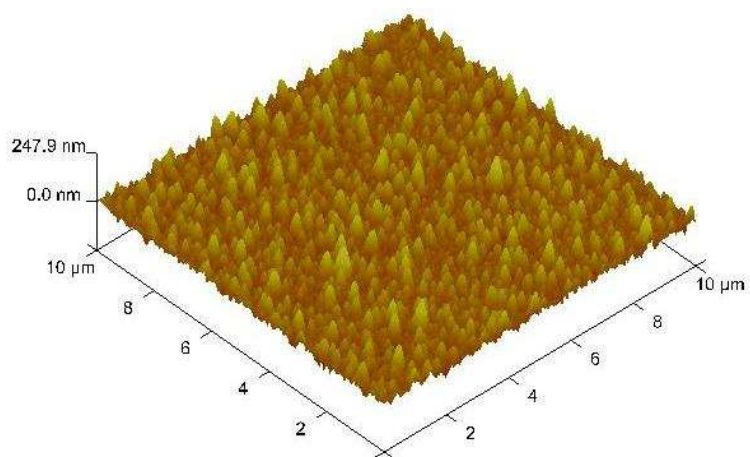


Figura 4.31: Imagens tridimensionais obtidas pelo AFM da amostra A3 sem recozimento com área de a) 30x30 μm e b) 10x10μm.

A amostra A3 foi também submetida a recozimento a 700 °C por 1 hora, em atmosfera de oxigênio. A razão estequiométrica obtida através do EDS, com energia de 2 keV após este tratamento, foi de O/Zn = 1/1, chegando-se assim à razão ideal esperada para o ZnO. O EDS, figura 4.32, mostra ainda a presença de carbono no filme.

A razão estequiométrica ideal obtida é refletida no resultado das análises por difração de raios-X, figura 4.33. A XRD mostra apenas picos de ZnO. A ausência de picos de Zn indica que a oxidação do filme foi eficiente. O raio dos cristalitos calculado foi de 41,13 nm, o que indica que o recozimento causou uma redução em seus tamanhos.

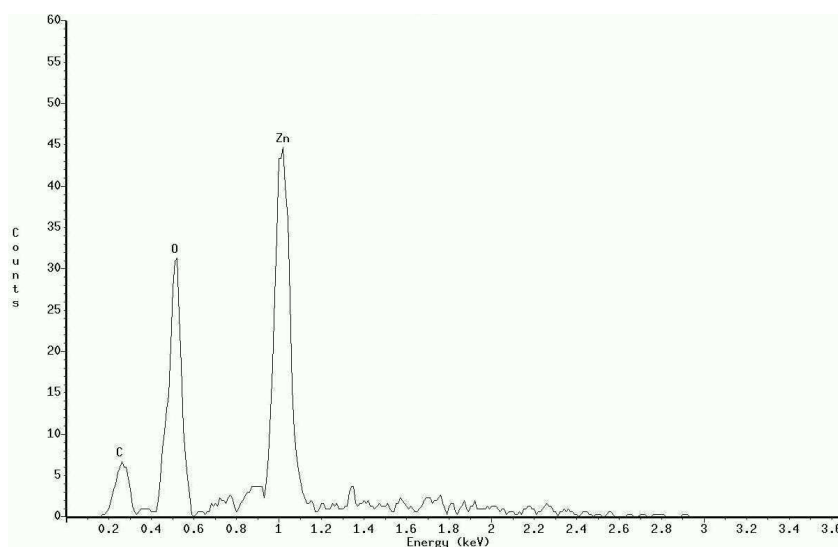


Figura 4.32: EDS da amostra A3 com recozimento.

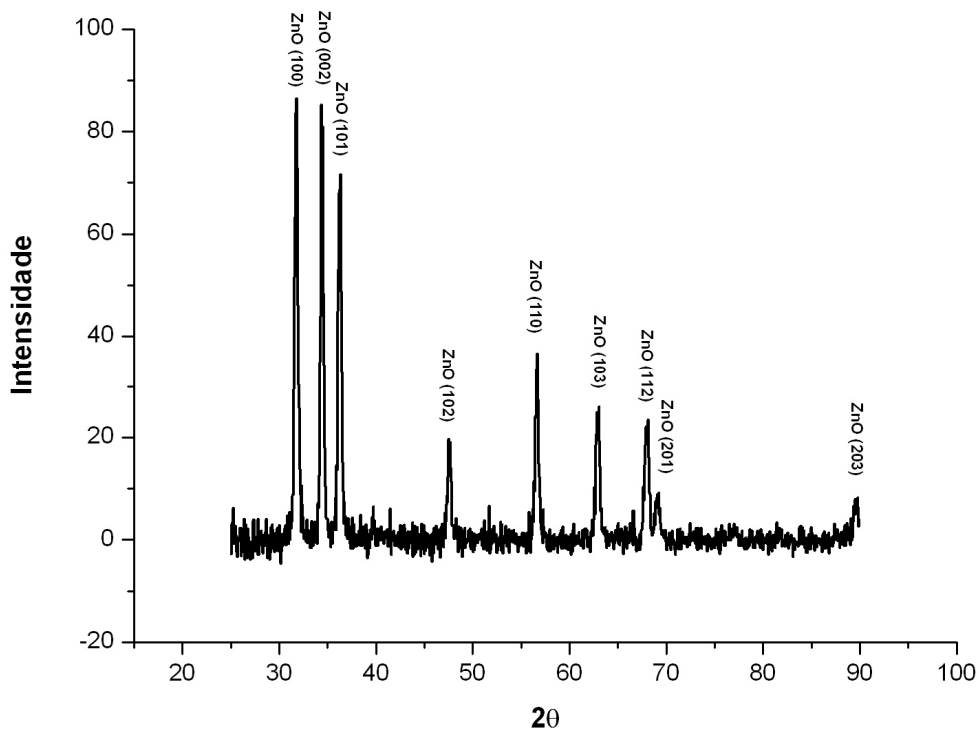


Figura 4.33: Difratoograma da amostra A3 após recozimento.

O espectro de fotoluminescência obtido, figura 4.34, mostra que há forte emissão na faixa do UV, e também na faixa do verde. Este resultado mostra que há oxigênio presente em defeitos da rede cristalina do filme, apesar da estequiometria ideal, e ausência de picos de Zn metálico no XRD.

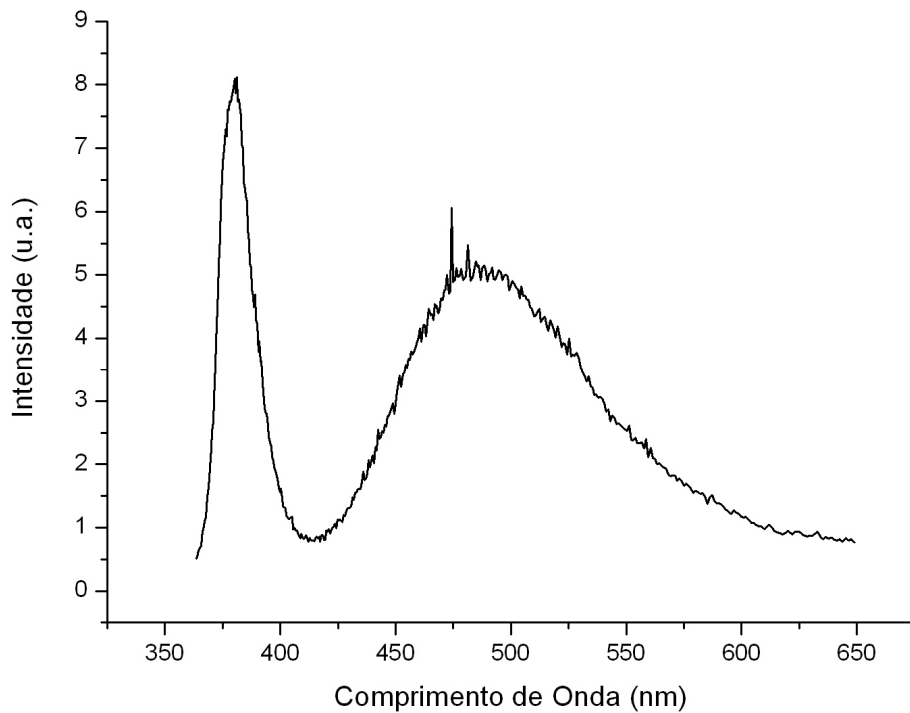


Figura 4.34: Espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente da amostra A3 após recozimento.

A morfologia superficial do filme, visualizada pelo MEV, figura 4.35, mostrou-se irregular. Percebe-se a formação de uma camada contendo grãos em sua superfície, e declives, com fundo escuro e não identificado pelas imagens. Isto pode ter origem no processo de recozimento, no qual o coalescimento não foi eficiente, não havendo posterior crescimento dos grãos.

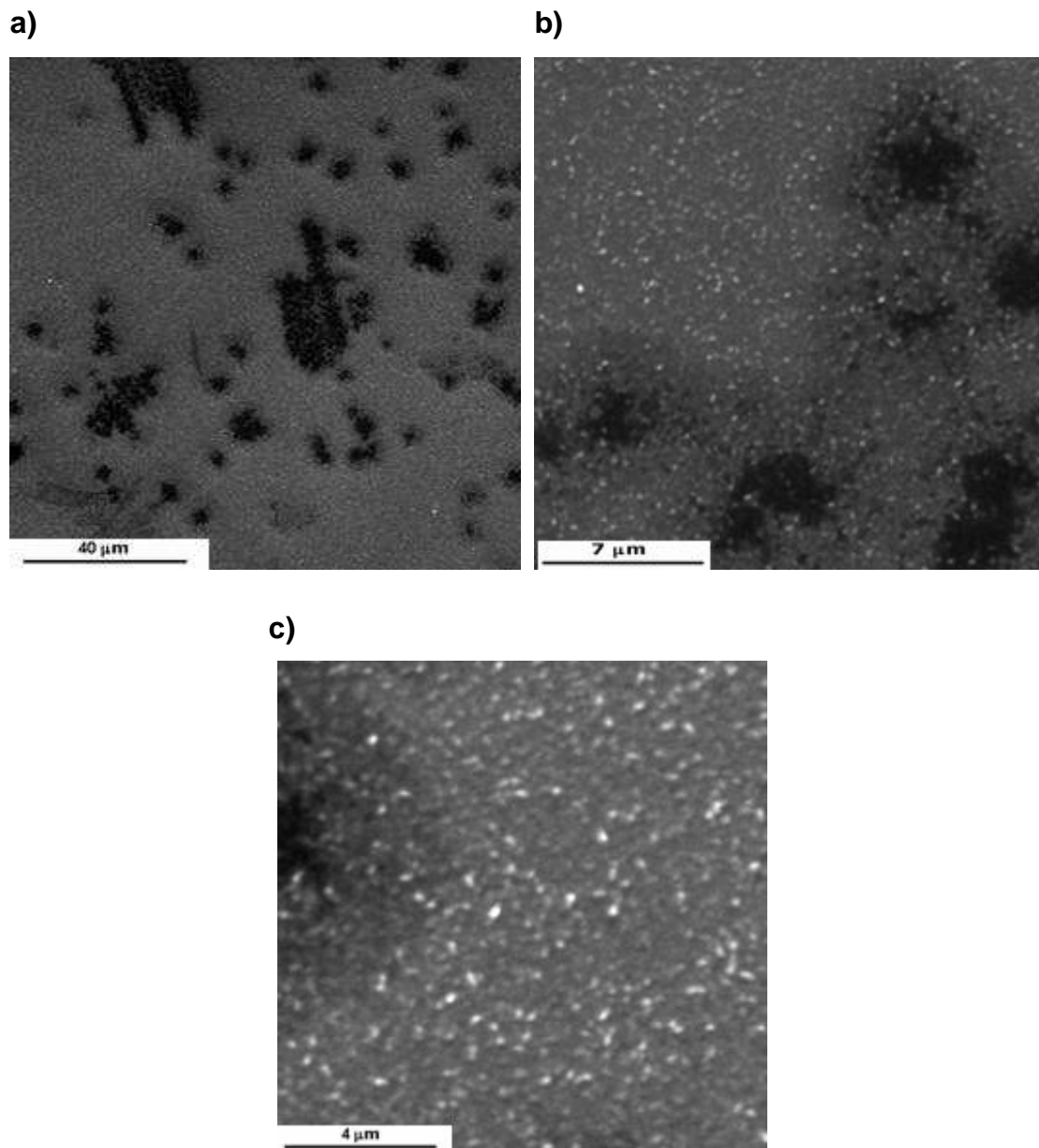


Figura 4.35: Imagens MEV da amostra A3 após recozimento com respectivos aumentos: a) 1000x, b)5000x, c) 10000x e d) 20000x.

4.4 Evolução da morfologia superficial das amostras

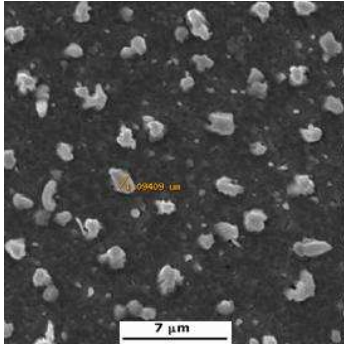
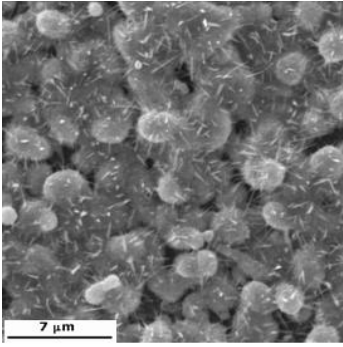
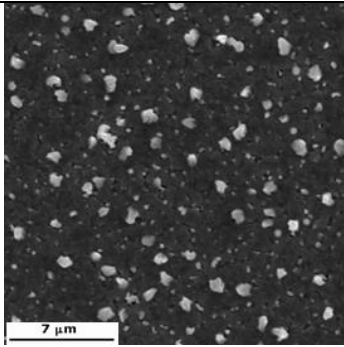
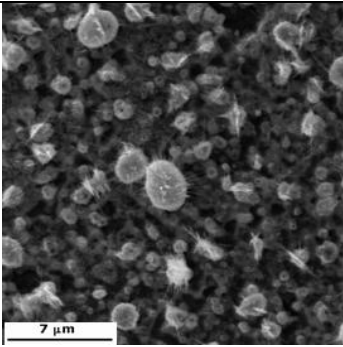
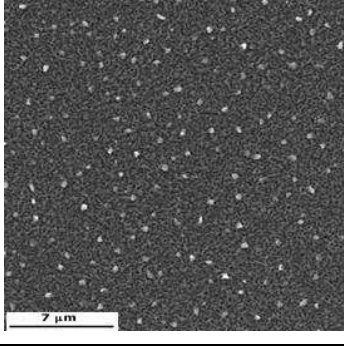
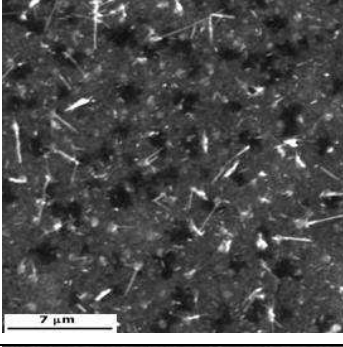
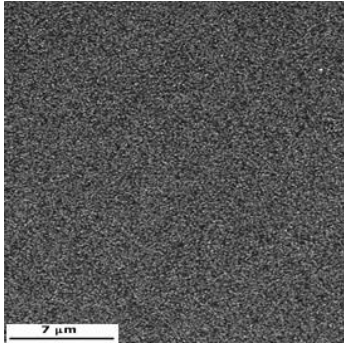
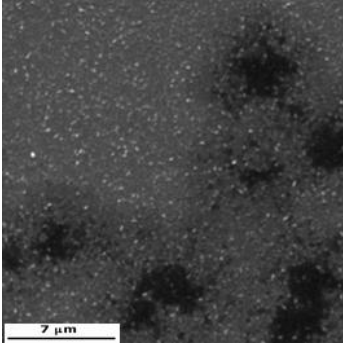
Foram observadas grandes mudanças na morfologia superficial de algumas amostras após o recozimento. Essas mudanças estão aparentemente relacionadas ao tamanho das partículas crescidas sobre o filme durante sua deposição, e conseqüentemente à temperatura de vaporização do Zn e ao tempo total de tratamento.

Para uma melhor comparação das topologias das amostras de Si depositadas com filmes de ZnO, obtidas antes e após recozimento, para distintas condições de operação do 3IP&D, decidiu-se elencar na tabela 4.1 este conjunto de informações. Todas as amostras cujas imagens MEV constam na tabela sofreram recozimento de 700 °C por 1 hora com fluxo de oxigênio. A amostra A2 não foi discutida nos resultados acima, mediante a grande quantidade de dados de outras amostras, tendo as condições de seu tratamento descritas na tabela 3.1.

Como é possível observar, a densidade e forma das micro-estruturas presentes nas amostras após o recozimento, está relacionada ao tamanho dos grãos crescidos sobre o filme durante a deposição. Conclusões preliminares indicam que uma possível explicação para isto está no processo de coalescência dos grãos durante o recozimento. Os grãos maiores facilitariam a coalescência e o crescimento dos grãos devido à sua maior proximidade. Este comportamento se mostrou indiferente para o tipo de oxidação utilizada.

Estudos futuros irão determinar os efeitos na morfologia dos filmes devido a variações nas condições de tratamento das amostras, tais como a tensão do pulso, pressão, e temperatura e tempo de tratamento.

Tabela 4.1: Evolução da morfologia superficial de amostras tratadas sob diferentes condições durante o 3IP&D, antes e após o recozimento.

Amostra Temp. de Vap. (°C) Tempo de Trat. (min)	Pulso (kV/Hz/μs)	Sem Recozimento	Com Recozimento
A5 452 40	10/253/30		
A6 438 40	7/290/40		
A2 420 40	7,5/250/40		
A3 421 20	7/250/20		

4.5 Resumo dos resultados obtidos

Foram observadas grandes mudanças nas características dos filmes depositados, tais como estequiometria, espessura estimada, rugosidade e o raio dos cristalitos. Verificou-se que algumas destas características foram modificadas durante o recozimento.

Para uma melhor visualização e facilidade de comparação, a tabela 4.2 mostra o conjunto destes dados.

Tabela 4.2: Resumo dos resultados obtidos.

Lote das amostras	Estequiometria (O/Zn)	Estequiometria Pós Recozimento (O/Zn)	Espessura Estimada do Filme (nm)	Rugosidade Média (nm)	Raio dos Cristalitos (nm)	Raio dos Cristalitos Pós Recozimento (nm)
A1	1 / 1,49		600-700	185	46	39
A3	1 / 1,68	1 / 1	150-200	22,9	44	41
A4	1 / 1,35		600-700			47
A5	1 / 1,1	1 / 0,06	1000-1200	434	44	47
A6	1 / 0,23	1/0,078	600-700	44,51	44	41

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, podem ser elaboradas as seguintes conclusões:

1. O método de 3IP&D mostrou-se eficiente para obtenção de filmes de ZnO cristalinos sobre substrato de silício sem a necessidade de um filme intermediário. Em processos convencionais de deposição de ZnO, usualmente a presença de uma intercamada é necessária para ancorar o filme depositado. A implantação do Zn é essencial para contornar esta etapa no caso do 3IP&D realizado no VAST.
2. Diversos métodos de oxidação do Zn foram testados durante o tratamento de 3IP&D, sendo que a estequiometria atômica ideal foi obtida com admissão de ar na câmara. O método de oxidação utilizando plasma de oxigênio se mostrou eficiente, mas saturou o filme com grande quantidade de oxigênio.
3. Foi imperativo o uso de pós-recozimento a alta temperatura para formação de nanoestruturas de ZnO no silício e emissão de fotoluminescência.
4. Com utilização dos métodos de oxidação via plasma de oxigênio e admissão de ar na câmara, ocorre grande presença de oxigênio em defeitos cristalinos do filme, como interstícios e vacâncias. Verificou-se que o método de oxidação tem influencia direta no espectro de emissão de fotoluminescência das amostras tratadas. Além do pico característico na faixa do U.V. sempre presente, há emissão também no visível com intensidade variável e dependente da estequiometria O/Zn obtida.

5. As estruturas observadas nas amostras após o recozimento estão diretamente ligadas à temperatura de vaporização do zinco metálico e ao tempo de tratamento. Com o processo de 3IP&D realizado no VAST é possível controlar, com grande precisão a temperatura de vaporização do Zn e conseqüente taxa de deposição. Isto permite boa reprodutibilidade das condições experimentais e a possibilidade de formar estruturas com características diversas. Uma vantagem inerente ao tratamento no VAST é que ele acontece em temperatura relativamente baixa, 420-460 °C, em relação a processos tradicionais que necessita vaporizar o ZnO a 1975 °C.

Muito embora várias condições experimentais tenham sido testadas no VAST, não houve a pretensão de esgotar todas as possibilidades do processo de deposição de ZnO. Algumas sugestões para trabalhos futuros e perspectivas de aplicação dos filmes obtidos são apresentadas a seguir.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões para prosseguimento do trabalho, em vista dos resultados já obtidos.

- Estudos para maior controle do processo de oxidação e refinamento da pureza dos filmes, para aplicações em células solares;
- Testes de emissão de elétrons dos filmes, para possíveis aplicações em displays;
- Estudos para otimização da cristalinidade, visando maior qualidade na emissão fotoluminescente e aplicações em diodos emissores de luz.
- Estudos detalhados sobre o processo de formação das micro e nano estruturas, bem como suas aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ SZE, S. M. **Semiconductor devices, physics and technology**. 1 ed. New York: John Willey & Sons. 1985. 523p.

² CONRAD, J. A. Plasma source ion implantation: A new approach to ion beam modification of materials. **Materials Science Engineering A**, v. 116, p. 197-203, 1989.

³ CHEN, F. F. **Introduction to plasma physics and controlled fusion**. 2 ed. New York: Plenum Press. 1984. 421p.

⁴ MAKABE, T. PETROVIC, Z. **Plasma electronics: applications in microelectronic device fabrication**. 1 ed. New York: Taylor and Francis. 2006. 330 p.

⁵ BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 2 ed. Brazil: São José dos Campos: J.A. Bittencourt, 1995. 676p.

⁶ ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. 1 ed. Canadá: John Wiley & Sons. 2000. 736 p.

⁷ ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. **Surface and Coatings Technology**. V. 156, p. 3-12, 2002.

⁸ ANDERS, A. PELLETIER, J. GOEBEL, D. M.; WOOD, B. P.; BROWN, I. G.; ENSINGER, W. TUSZEWSKI, M. Plasma sources. In ANDERS, A.

Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. 1 ed.
Canadá: John Wiley & Sons. 2000. 736 p.

⁹ JAGADISH, C. PEARTON, S. J. **Zinc Oxide bulk, thin films and nanostructures.** 1 ed. Hong Kong: Elsevier Science. 2006. 586p.

¹⁰ WANG, L. Z. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter.** v. 16, p. 829-858, 2004.

¹¹ MORKOÇ, H. OZGUR, U. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology.** 1 ed. Alemanha: Wiley-VCH. 2009. 490p.

¹² MANAM, J. DAS, S. ISSAK, A. Preparation, characterization and thermally stimulated luminescence of ZnO nanophosphor. **Indian Journal of Physics.** v. 83, n. 10, p. 1407-1419, 2009.

¹³ RODINA, A. V. STRASSBURG, M. DWORZAK, M. HABOECK, U. HOFFMANN, A. ALVES, H. R. ZEUNER, A. HOFMANN D. M. MEYER, B. K. Valence band ordering and magneto-optical properties of free and bound excitons in ZnO. In: NICKEL, N. H. TERUKOV, E. **Zinc oxide: a material for micro and optoelectronic applications.** St. Petersburg: Springer, 2004, 245p.

¹⁴ FOX, M. **Optical properties of solids.** 1 ed. Londres: Oxford University Press. 2001. 317p.

¹⁵ FONOBEROV, V. A. BALANDIN, A. A. Origin of ultraviolet photoluminescence in ZnO quantum dots: confined excitons versus surface-bound impurity exciton complexes. **Applied Physics Letters.** v. 85, n. 24, p. 5971-5973, 2004.

¹⁶ TENG, X. M. FAN, H. T. PAN, S. S. YE, C. LI, G. H. Photoluminescence of ZnO thin films on Si substrate with and without ITO buffer layer. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 30, p. 471-476, 2006.

¹⁷ LI, Z. W. GAO, W. Growth of zinc oxide thin films and nanostructures by wet oxidation. **Thin Solid Films**. v. 515, p. 3323–3329, 2007.

¹⁸ KENANAKIS, G. ANDROULIDAKI, M. KOUDOUMAS, E. SAVVAKIS, C. KATSARAKIS, N. Photoluminescence of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique. **Superlattices and Microstructures**. v. 42, p. 473-478, 2007.

¹⁹ CHEN, T. XING, G. Z. ZHANG, Z. CHEN, H. Y. WU, T. Tailoring the photoluminescence of ZnO nanowires using Au nanoparticles. **Nanotechnology**. v. 19. 435711(5pp). 2008.

²⁰ VISWANATHAMURTHI, P. BHATTARAI, N. KIM, H. Y. LEE, D. R. The photoluminescence properties of zinc oxide nanofibres prepared by electrospinning. **Nanotechnology**. v. 15, p. 320-323, 2004.

²¹ LEE, C. Y. TSENG, T. Y. LI, S. Y. LIN, P. Growth of zinc oxide nanowires on silicon (100). **Tamkang Journal of Science and Engineering**. v. 6, n. 2, p. 127-132, 2003.

²² LEE, A. JEONG, S. KIM, D. HWANG, S. JEON, M. MOON, J. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. **Superlattices and Microstructures**. v. 43, p. 330-339, 2008.

-
- ²³ HUANG, M. H. WU, Y. FEICK, H. TRAN, N. WEBER, E. YANG, P. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. **Adv. Mater.**, v. 13, n. 2, p. 113-116, 2001.
- ²⁴ OLIVEIRA, R. M. UEDA, M. MORENO, B. OSWALD, S. and ABRAMOF, E. A novel process for plasma immersion ion implantation and deposition with ions from vaporization of solid targets. **Phys. stat. sol. (c)** 5, v. 4, p. 893–896, 2008.
- ²⁵ R. M. OLIVEIRA, M. UEDA, J. O. ROSSI, B. DIAZ, K. BABA. Plasma immersion ion implantation with lithium atoms. **IEEE Transactions on Plasma Science**. v. 36, p. 2572-2576, 2008.
- ²⁶ OLIVEIRA, R. M. GONÇALVES, J. A. N. UEDA, M. BABA, K. SILVA, L. L. G. SILVA, G. Surface treatment of metals by plasma immersion ion implantation and deposition with solid targets. In: EUROPEAN VACUUM CONFERENCE, 10., 2008, Balatonalmadi. **Proceedings...** Balatonalmadi, Hungary: IUUSTA 2008.
- ²⁷ GONÇALVES, J. A. N. SANDONATO, G. M. NETO, C. M. Characterization of a carbonate coating for oxide cathodes. **Vacuum**, v. 49, n 1, p. 9-15, 1998.
- ²⁸ GONÇALVES, J. A. N. **Estudo e desenvolvimento de catodos óxidos (Ba, Sr, Ca)O em configuração cilíndrica**. Dissertação de mestrado, ITA, Junho de 1996.
- ²⁹ FORRESTER, T. T. **Large ion beams: fundamentals of generation and propagation**. 1ed. New York: John Wiley, 1988.

-
- ³⁰ MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais, uma introdução.** 1ed. Rio de Janeiro: E-papers. 2002. 213p.
- ³¹ BRUNDLE, C. R. EVANS, C. A. WILSON S. **Encyclopedia of materials characterization.** 1ed. Boston: Manning Publications Co. 1992. 782p.
- ³² CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction.** 1ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing. 1967. 516p.
- ³³ FANG, Z. B. YAN, Z. J. TAN, Y. J. LIU, X. Q. WANG, Y. Y. **Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films. Applied Surface Science.** v. 241, p. 303-308, 2005.
- ³⁴ LAI, I. W. LEE, C. T. Investigation of optical and electrical properties of ZnO thin films. **Materials Chemistry and Physics.** v.110, p. 393-396, 2008.
- ³⁵ PARK, D. TAK, Y. KIM, J. YONG, K. Low-temperature synthesized ZnO nanoneedles: XPS and PL analysis. **Surface Review Letters.** v. 14, n. 6, p. 1061-1065, 2007.
- ³⁶ WEI, X. Q. MAN, B. Y. LIU, M. XUE, C. S. ZHUANG, H. Z. YANG, C. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. **Physica B.** v. 388, p. 145-152, 2007.
- ³⁷ ZHANG, L. CHEN, Z. TANG, Y. JIA, J. Low temperature cathodic electrodeposition of nanocrystalline zinc oxide thin films. **Thin Solid Films.** v. 492, p. 24-29, 2005.

³⁸ KARPINA, V. A. KHRANOVSKYY, V. D. LAZORENKO, V. I. LASHKAREV, G. V. BLONSKY, I. V. and BATURIN, V. A. Structure, morphology, and photoluminescence of ZnO films. In NICKEL, N. H. TERUKOV, E. **Zinc Oxide: a material for micro and optoelectronic applications**. St. Petersburg: Springer, 2004, 245p.

³⁹ GIANNAKOPOULOS, K. BOUKOS, N. TRAVLOS, A. Self-assembled zinc oxide nanodots on silicon oxide. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 10, p. 121-124, 2005.

⁴⁰ ZHANG, Y. DU, G. YANG, X. ZHAO, B. MA, Y. YANG, T. ONG, H. C. LIU, D. YANG, S. Effect of annealing on ZnO thin films grown on (001) silicon substrate by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition. **Semiconductor Sci and Technologic**. v. 6, p. 755-758, 2004.

⁴¹ WANG, Y. G. LAU, S. P. LEE, H. W. YU, S. F. TAY, B. K. Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air. **Journal of Applied Physics**. v. 94, n. 1, p. 354-358, 2003.

⁴² SHARMA, S. SEHRAWAT, K. WAKAHARA, A. MEHRA, R. M. Epitaxial growth of Sc-doped ZnO films on Si by sol-gel route. **Applied Surface Science**. v. 255, p. 5781-5788, 2009.

⁴³ FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. Dissertação de mestrado, UFRJ, Abril/2008.