



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica

# PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE GRAFITE E ÓXIDO DE ZINCO POR MAGNETRON SPUTTERING

Bruno Grieco Penna

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Renata Antoun Simão  
Felipe Sampaio Alencastro

Rio de Janeiro

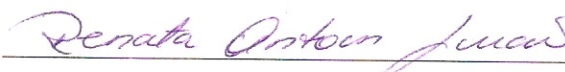
Março de 2018

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE GRAFITE E ÓXIDO DE ZINCO POR  
MAGNETRON SPUTTERING

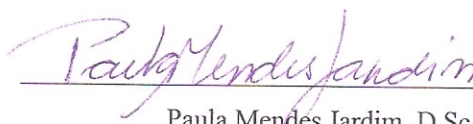
Bruno Grieco Penna

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO  
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinada por:



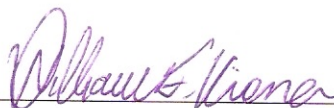
Renata Antoun Simão, D.Sc.



Paula Mendes Jardim, D.Sc.



Felipe Sampaio Alencastro, M.Sc.



William Emanuel Silva Santos Viana, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
MARÇO DE 2018

Penna, Bruno Grieco

Produção de filmes finos de grafite e óxido de zinco por magnetron sputtering / Bruno Grieco Penna. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

X, 49 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/  
Curso de Engenharia de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 50-56

1. Filmes finos. 2. *Magnetron sputtering*. 3. Óxido de zinco. 4. Carbono

I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título.

## **Agradecimentos**

Gostaria primeiramente de agradecer à toda a minha família - minha mãe Maria Angela Bernardes Grieco, meu pai Mauro Sola Penna, meu irmão Rodrigo Grieco Penna, meus avós e tios - por serem a base da minha formação e por todos os sacrifícios que fizeram para que eu tivesse todas as oportunidades que tive.

Em seguida, gostaria de agradecer à minha amada namorada Paula por sempre me apoiar e me ajudar a superar todas as dificuldades e obstáculos que surgiram nesses últimos anos, mesmo que por um tempo a distância não tenha colaborado. Obrigado pelo companheirismo, compreensão e incentivo.

Este trabalho é o resultado de uma pesquisa realizada no Laboratório de Engenharia de Superfícies, da COPPE/UFRJ. Gostaria, portanto, de agradecer também à Prof. Renata Simão pela orientação, o suporte e ajuda que me deu durante esse tempo que fiquei lá. Gostaria também de agradecer ao Felipe por me ajudar em diversos momentos e ao Olavo por ter levado esse projeto em conjunto comigo, me ajudando em todas as deposições realizadas. Obrigado a toda a equipe do laboratório pela ajuda.

Muito obrigado a todos os meus amigos, em especial aos da Metalmat e do Rolé dos Campeões, por tornarem a faculdade um lugar mais agradável e, também, aos da escola e da infância por todos os momentos que passamos.

Gostaria de agradecer imensamente à CAPES, que, através do Programa Ciência sem Fronteiras possibilitou o meu intercâmbio para a Alemanha. Essa, sem dúvida, foi parte essencial da minha formação. Em especial, gostaria de agradecer ao Prof. Talal, da RWTH Aachen, pela oportunidade de estudar e pesquisar lá. Meus sinceros agradecimentos à Marion Bégard, pela oportunidade de estagiar na Airbus Helicopters, e ao Fernando Silva, por ter confiado tanto em mim durante meu estágio na Tenaris.

Por fim, gostaria de agradecer a todos aqueles outros que, de alguma forma, tiveram um papel nessa jornada.

Muito obrigado.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

## PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE GRAFITE E ÓXIDO DE ZINCO POR MAGNETRON SPUTTERING

Bruno Grieco Penna

Março de 2018

Orientadores: Renata Antoun Simão  
Felipe Sampaio Alencastro

Curso: Engenharia de Materiais

Resumo: Filmes finos de óxido de zinco e de carbono vêm, cada vez mais, sendo amplamente estudados devido às suas excelentes propriedades físicas, como alta estabilidade, elevada transparência e alta condutividade elétrica. Amplos estudos reportam a aplicação desses materiais nos mais diversos campos – optoeletrônica, armazenamento e conversão de energia, barreiras térmicas, entre muitos outros. Uma das aplicações em potenciais destes é em células solares, onde eles substituem o ITO (*tin doped indium oxide*). Este trabalho visa, portanto, a produção de filmes por *magnetron sputtering* e sua devida caracterização. Para tal foram depositados filmes sob diferentes condições e caracterizados por meio de técnicas como espectroscopia Raman, XPS, UV VIS, AFM e curva IV.

*Palavras-chave:* filmes finos, *magnetron sputtering*, óxido de zinco, carbono, células solares.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

## DEPOSITION OF ZINC OXIDE AND GRAPHITE THIN FILMS VIA MAGNETRON SPUTTERING

Bruno Grieco Penna

March 2018

Advisors: Renata Antoun Simão

Felipe Sampaio Alencastro

Course: Materials Engineering

**Abstract:** Thin films made of zinc oxide and carbon have been widely studied, due to its excellent physical properties. Studies have already reported the application of those materials in many fields, such as optoelectronics, energy storage and conversion, thermal barriers, and many others. One of its potential applications is in solar cells, substituting the ITO (tin-doped indium oxide). This work aims, therefore, the production of films by magnetron sputtering and its characterization. In order to that, films were deposited under different conditions and characterized using techniques such as Raman spectroscopy, X-Ray photoelectron spectroscopy, UV VIS, atomic force microscopy and current-voltage curve.

**Keywords:** thin films, magnetron sputtering, zinc oxide, carbon, solar cells.

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Carbono</b>	<b>3</b>
2.1.1 Estrutura cristalina	3
2.1.2 Grafeno e filmes finos	5
<b>2.2 Supercapacitores</b>	<b>7</b>
2.2.1 Grafeno em supercapacitores	9
<b>2.3 Células solares</b>	<b>10</b>
2.3.1 Princípio de funcionamento	10
2.3.2 Grafeno em células solares	12
<b>2.4 Magnetron sputtering</b>	<b>12</b>
2.4.1 Princípios	12
<b>2.5 Óxido de zinco</b>	<b>13</b>
2.5.1 Estrutura cristalina	14
2.5.2 Aplicações	15
2.5.3 Filmes finos de ZnO	17
<b>2.6 Híbridos grafeno-ZnO</b>	<b>18</b>
<b>2.7 Raman</b>	<b>19</b>
2.7.1 Princípios	19
2.7.2 Instrumentação	20
2.7.3 O espectro do carbono	21
<b>2.8 X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS</b>	<b>22</b>
2.8.1 Princípios	22
<b>2.9 Atomic Force Microscope – AFM</b>	<b>23</b>
2.9.1 Princípios	23
2.9.2 Instrumentação	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Deposição – Sputtering</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Caracterização</b>	<b>26</b>
3.2.1 Raman	26
3.2.2 XPS	26
3.2.3 UV VIS	26
3.2.4 AFM	27

3.2.5	Curva IV – corrente-tensão.....	27
3.2.6	Determinação da espessura.....	27
<b>4.</b>	<b>DISCUSSÃO E RESULTADOS.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Raman.....</b>	<b>28</b>
4.1.1	Carbono.....	28
4.1.2	Óxido de zinco.....	29
<b>4.2</b>	<b>XPS.....</b>	<b>30</b>
4.2.1	Carbono.....	31
4.2.2	Óxido de zinco.....	32
<b>4.3</b>	<b>AFM.....</b>	<b>34</b>
4.3.1	Carbono.....	34
4.3.2	Óxido de Zinco.....	35
<b>4.4</b>	<b>UV VIS.....</b>	<b>37</b>
4.4.1	Transmitância.....	37
4.4.2	Determinação do <i>band gap</i> ótico.....	39
<b>4.5</b>	<b>Curva IV.....</b>	<b>41</b>
4.5.1	Carbono.....	42
4.5.2	Óxido de zinco.....	45
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>48</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>



## Lista de figuras

Figura 1: as famílias do carbono e seus sítios substitucionais. Fonte: INAGAKI e KANG, 2014. ....	4
Figura 2: a esquerda, esquematização da estrutura do fulereno e sua transformação em fulereno gigante e nanotubo de carbono. A direita, modelos estruturais para o carbino. Fonte: INAGAKI e KANG, 2014. ....	5
Figura 3: esquematização de um supercapacitor do tipo EDLC carregado. Fonte: CHEN et al., 2018. ....	8
Figura 4:(a) diagrama esquemático de um magnetron sputtering para excitação simultânea rf e dc. Parâmetros típicos o plasma são dados. (b) Distribuição de potencial em para descarga dc. (c) Distribuição de potencial para descarga rf. Fonte: ELLMER, 2000.....	13
Figura 5: representação das estruturas cristalinas do ZnO. a) sal de rocha cúbica. b) blenda de zinco cúbica. c) wurtzita hexagonal. As esferas pretas representam os átomos de oxigênio e as cinzas, os de zinco. Fonte: ÖZGÜR et al., 2005.....	15
Figura 6: representação esquemática da estrutura wurtzítica do ZnO, com parâmetros de rede a no plano basal e c na direção basal. Fonte: ÖZGÜR et al., 2005. ....	15
Figura 7: a esquerda, esquematização dos diferentes mecanismos de espalhamento. Fonte: SALA, 2006. A direita, configuração de um Raman convencional. Fonte: POPP e KIEFER, 2006. ....	20
Figura 8: comparação dos espectros Raman de (a esquerda) um monocristal de grafite e (a direita) carbono com defeitos. Fonte: TUINSTRA e KOENIG, 1970.....	21
Figura 9: a) esquematização do processo fotoelétrico, a esquerda, e a subsequente desexcitação Auger. b) Espectro coletado de um wafer de silício. Fonte: VAN DER HEIDE, 2012. ....	22
Figura 10: a esquerda, descrição do princípio de funcionamento do AFM. A agulha segue o contorno B, para manter uma força constante entre este e a superfície da amostra. Fonte: BINNIG, QUATE e GERBER, 1986. A direita, esquematização da formação de imagem. Fonte: <a href="http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html">http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html</a> .....	24
Figura 11: Espectro Raman dos filmes de carbono. ....	28
Figura 12: Espectro Raman das duas amostras de óxido de zinco. ....	30
Figura 13: espectro XPS do filme de carbono sem aquecimento. ....	31
Figura 14: espectro XPS do filme de carbono com aquecimento.....	31
Figura 15: espectro XPS das duas amostras na região do pico do carbono.....	32
Figura 16: espectro XPS do ZnO sem aquecimento. ....	33
Figura 17: espectro XPS do ZnO na região do pico Zn-2p (acima) e do O-1s (abaixo). ....	34

Figura 18: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de carbono não aquecidos.....	35
Figura 19: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de carbono aquecidos. ....	35
Figura 20: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de óxido de zinco não aquecidos. ....	36
Figura 21: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de óxido de zinco aquecidos.....	36
Figura 22: espectro de transmitância de duas amostras de carbono - uma depositada sem aquecimento e outra a 620°C .....	37
Figura 23: espectros de transmitância do óxido de zinco. ....	38
Figura 24: extrapolação da porção linear do gráfico de energia do fóton ( $h\nu$ ) pelo quadrado do coeficiente de absorção.....	40

# 1. INTRODUÇÃO

O progresso em óxidos funcionais representa, atualmente, uma área chave para o crescimento e desenvolvimento na tecnologia da eletrônica transparente. O avanço nas últimas duas décadas tornou possível a obtenção de óxidos condutores transparentes (*transparente conductive oxides – TCOs*) baseados em ZnO, SnO<sub>2</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes são, atualmente, componentes chave em uma variedade de aplicações, como telas de cristal líquido (LCD), OLEDs (*organic light emitting displays*), células solares, detectores ópticos, entre outros (LYUBCHIK *et al.*, 2016).

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor com um amplo *gap* de banda, de 3,3 eV (MINAMI *et al.*, 1985), que tem sido, nas últimas décadas, o foco de pesquisa em diversas áreas. Recentemente tem se dado muita atenção a ele na forma de filmes finos e de nanopartículas (NPs). O interesse neste material se dá, principalmente, por causa da facilidade em se mudar suas propriedades óticas e elétricas através da dopagem com elementos do grupo III - como índio, gálio e alumínio, por exemplo -, que atuam como defeitos substitucionais na rede, aumentando tanto a concentração de portadores de carga quanto o *gap* de banda ótico (LYUBCHIK *et al.*, 2016). O ZnO não dopado também pode apresentar defeitos intrínsecos que afetam suas propriedades, como vacâncias de oxigênio (V<sub>O</sub>), vacâncias de zinco (V<sub>Zn</sub>), átomos intersticiais de zinco (Zn<sub>i</sub>) e até mesmo hidrogênio incorporado (GASPARET *et al.*, 2017).

Entre suas aplicações estão: eletrodos transparentes para células solares (LIU *et al.*, 2018; WAHL *et al.*, 2018), transistores de filmes finos (*thin film transistors – TFT*) (CHAUAN *et al.*, 2017), diodos emissores de luz (LEDs) e sensores químicos e de gases (FORTUNATO *et al.* 2009). Além disso, foi reportada a utilização de NPs de óxido de zinco na estabilização de óxido de grafeno para aplicações em eletrodos de supercapacitores (LEE *et al.* 2018). Essas nanoestruturas híbridas de grafeno e óxidos de metais de transição têm atraído muita atenção graças a sua simples reação e funções adicionais do óxido. Dentre vários óxidos, o ZnO é considerado uma promessa devido à sua atividade eletroquímica e alta densidade de energia (KALPANA *et al.*, 2006).

A capacitância de dupla camada necessária aos supercapacitores é conseguida utilizando-se várias formas de carbono, como carbono ativado, espumas, fibras, carbetos, nanotubos e grafeno. Além disso, estes materiais também apresentam alto potencial de aplicação em outros dispositivos de armazenamento e conversão de energia, além de substituto do silício em dispositivos eletrônicos (DASARI *et al.*, 2017). Então, nos últimos anos, intensos estudos focaram no carbono e grafeno para diversas aplicações no campo de energia (SHULGA *et al.*, 2017).

Filmes finos de óxido de grafeno têm, portanto, atraído grande interesse da comunidade científica nos últimos anos por causa de sua alta área superficial, baixo custo de produção e interação direta com biomoléculas e nanopartículas (POLITANO *et al.* 2017). Não só o grafeno, mas as

nanoestruturas de carbono de forma geral ganham cada vez mais espaço, uma vez que apresentam as mais diversas propriedades.

Sua utilização em células solares, por exemplo, vem crescendo de maneira significativa, uma vez que o grafeno e nanotubos de carbono apresentam propriedades superiores aquelas dos materiais convencionalmente aplicados em eletrodos transparentes condutores e contatos traseiros usados em células solares de filmes finos, como o CdTe e Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS). Nanocamadas de grafeno apresentam alta transparência para uma ampla variedade de comprimentos de onda, baixa refletividade, alta estabilidade térmica e mecânica e alta função de trabalho. Eles também apresentam baixos custos de deposição (KUHN e GORJI, 2016).

Neste contexto, portanto, este trabalho tem como objetivo a produção de filmes de grafeno e de óxido de zinco para a utilização em dispositivos optoeletrônicos, como, por exemplo, células solares. Os filmes serão, então, caracterizados com diversas técnicas para se obter suas propriedades elétricas e óticas, além de suas características químicas. Após uma revisão bibliográfica do tema, serão expostos os materiais e métodos utilizados, assim como uma discussão sobre os resultados obtidos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes na Terra e muito presente nas nossas vidas, em suas mais diversas formas. O carbono na forma de carvão é usado há séculos; já como cristais de diamante é fascinante não só como joia, mas também como o material mais duro existente. Atualmente diversos materiais de carbono são usados rotineiramente - grafite macio como lubrificante, fibras de carbono para reforços, carbono ativado para filtros, eletrodos de carbono para baterias.

Materiais policristalinos de grafite são aplicados em diversos campos da indústria devido as suas diversas propriedades como: alta resistência térmica e atmosferas não oxidantes, alta estabilidade química, alta condutividade elétrica e térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa densidade, alta resistência mecânica a altas temperaturas, alta lubricidade, entre outros. O grafite policristalino é um bom condutor elétrico, porém sua condutividade ainda é muito inferior a dos metais. No entanto, intercalando-se diferentes espécies entre as camadas de grafite, consegue-se obter valores de condutividade superiores até mesmo as do cobre (INAGAKI e KANG, 2014).

Como dito anteriormente, o carbono é usado em diversas formas há muitos anos. A partir da década de 60, entretanto, ocorreram importantes descobertas relacionadas a materiais de carbono. Fibras de carbono e carbono vítreo começaram a ser produzidos, além de grafites isotrópicos de alta densidade, *diamond-like carbon films* (DLC), compósitos reforçados com fibra de carbono e as nanoestruturas de carbono. A isso seguiu-se também novas aplicações para essa classe de materiais - próteses foram produzidas, eletrodos para células a combustível, anodos para baterias recarregáveis (INAGAKI e KANG, 2014).

#### 2.1.1 Estrutura cristalina

Os átomos de carbono podem ter três orbitais híbridos diferentes -  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  -, resultando em uma variedade de ligações químicas. Há, portanto, uma enorme variedade de famílias de materiais resultante: moléculas orgânicas e materiais inorgânicos, como o diamante, grafite e fulerenos. As características estruturais de cada uma das famílias e em quais sítios podem entrar defeitos substitucionais, intercalados e interstícios de dopagem são mostradas na Figura 1.

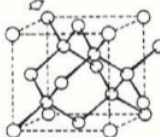
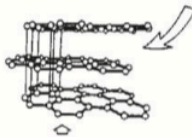
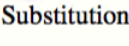

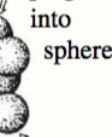
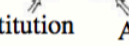
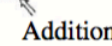
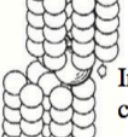

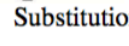
DIAMOND	GRAPHITE	FULLERENE	CARBYNE
Cubic diamond Hexagonal diamond	Hexagonal graphite Rhombohedral graphite	$C_{60}$ , $C_{70}$ , $C_{76}$ , ... $C_{240}$ , $C_{960}$ ,	Cumulene-type Polyyne-type
Diamond-like carbon	Variety of stacking sequences from regular to random Various textures	Multiwalled	
Substitution 	Intercalation  Substitution 	Doping in interstices  Doping into sphere  Substitution  Addition 	Doping interstices  Intercalation  Substitution 

Figura 1: As famílias do carbono e seus sítios substitucionais. Fonte: INAGAKI e KANG, 2014.

O diamante consiste de orbitais  $sp^3$ , com as ligações químicas puramente covalentes estendendo-se tridimensionalmente, o que o torna muito duro. É um isolante elétrico porque não existem elétrons  $\pi$  presentes. Para se ter um cristal de diamante, torna-se necessária uma repetição periódica e regular de longo alcance dessas ligações carbono-carbono. Caso contrário, o resultado é uma estrutura amorfa. Produz-se, então, de forma geral, esses materiais na forma de filmes finos, uma vez que essa periodicidade é difícil de se obter para dimensões maiores. Esses são denominados *diamond-like carbon* (DLC) e alguns podem ser tão duros quanto o diamante cristalino. As aplicações deste tipo de material são diversas como componentes para motores, recobrimentos anti-reflexo para células solares ou elementos óticos, cristais fotônicos, dispositivos micro-eletromecânicos, entre outros. (WIATROWSKI *et al.*, 2017)

Já a família contendo ligações  $sp^2$  é representada pelo grafite, as monocamadas hexagonais de átomos de carbono estão empilhadas paralelamente com uma regularidade ABAB.... A maioria dos materiais de carbono usados na indústria são da família do grafite. (INAGAKI e KANG, 2014). Os fulerenos também apresentam ligações  $sp^2$  e são o bloco principal das nanoestruturas de carbono. A forma do fulereno mais estável e estudada é o  $C_{60}$ , que apresenta diversas aplicações como biosensores, eletrodos, em células solares e também em sistemas de conversão e armazenamento de energia, devido a sua alta estabilidade eletroquímica, elevada área superficial, morfologia específica e estrutura bem ordenada. Essas características, juntamente com suas dimensões nanométricas, proveem propriedades físicas e químicas diferentes das de outros materiais de carbono, como alta condutividade elétrica e térmica e propriedades mecânicas especiais (CORO *et al.*, 2016).

Por último, os carbinos, são, supostamente, átomos de carbono linearmente ligados por ligações sp. Ou seja, ele é um material unidimensional. Sua estrutura ainda não é clara, mas alguns modelos foram propostos. Sua descoberta é muito recente e, por isso, ainda não se sabe muito a seu respeito. Mas entre suas principais aplicações em potencial estão a fabricação de dispositivos eletrônicos e também o uso como dissipadores de calor. (DENG e CRAWFORD, 2016). A Figura 2 mostra uma esquematização da estrutura do fulereno e como ele pode se tornar um fulereno gigante ou um nanotubo de carbono, além de um modelo da estrutura do carbino.

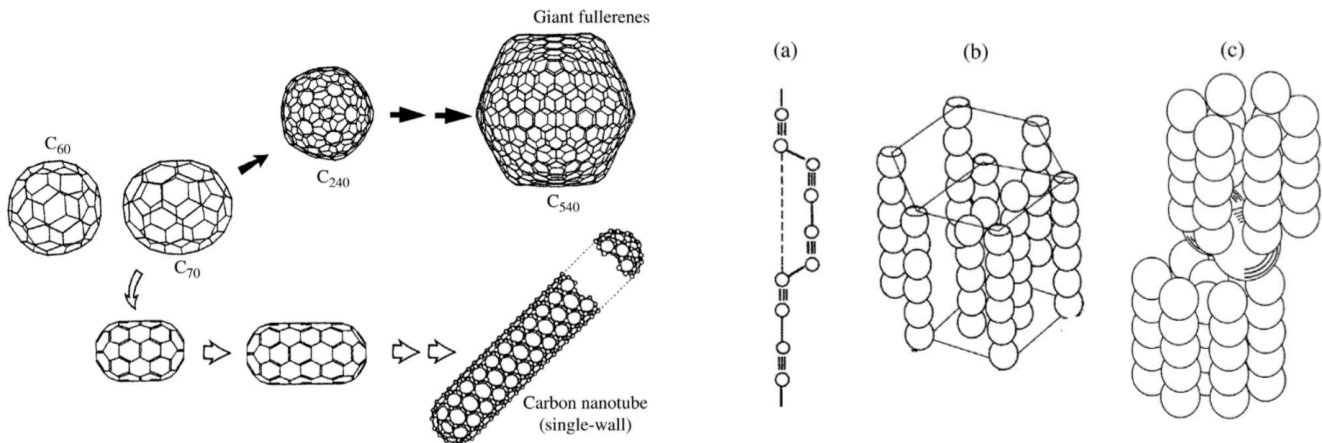


Figura 2: a esquerda, esquematização da estrutura do fulereno e sua transformação em fulereno gigante e nanotubo de carbono. A direita, modelos estruturais para o carbino. Fonte: INAGAKI e KANG, 2014.

## 2.1.2 Grafeno e filmes finos

Filmes de carbono vem, cada vez mais, atraindo o interesse da comunidade científica, em função de suas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono arranjadas em uma rede hexagonal bidimensional, e pode ser usado para a formação de diversos materiais de outras dimensões - podem ser empacotados em fulerenos de dimensão zero, enrolados em nanotubos de uma dimensão ou sobrepostos tridimensionalmente, formando o grafite (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Entre suas propriedades está sua elevada resistência mecânica, com resistência a fratura de 125 GPa (ZHAO *et al.*, 2012) e módulo de Young de 1 TPa (LEE *et al.*, 2008). Apresenta, ainda, excelentes propriedades elétricas, com altos valores de mobilidade de portadores de carga ( $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ), boas propriedades magnéticas (LEVY *et al.*, 2010) e térmicas, sendo sua condutividade térmica aproximadamente  $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (ZHAO *et al.*, 2012). Vale ressaltar que os portadores de

carga podem ser elétrons ou buracos e, por sua vez, sua mobilidade é a razão entre a velocidades destes e o campo elétrico aplicado. O grafeno é, ainda, altamente transparente para a luz visível, com absorção inferior a 2,3%. (JANA *et al.*, 2017)

Devido a todas essas propriedades, é uma promessa para potenciais aplicações em diversos campos como em células solares (WANG *et al.*, 2008), nanoeletrônica (PHAM *et al.*, 2014), armazenamento de hidrogênio e de energia, em dispositivos como supercapacitores (LIU *et al.*, 2010a), e sensores (HE *et al.*, 2012). Sua elevada área superficial permite ainda que ele seja usado como catalisadores em células a combustível e como adsorventes para íons de metais pesados e poluentes orgânicos, atuando, assim, também na área de reparação ambiental (WANG, 2012).

Porém, apesar de todo o recente interesse, que vem atingindo diferentes áreas de pesquisa, o crescimento de grafeno ainda não pode ser explicado de uma maneira geral. Filmes foram produzidos utilizando-se de catalisadores metálicos, por crescimento epitaxial e também por CVD, apresentando alta pureza e boa estrutura cristalina, porém baixa adesão. Já por *sputtering*, com boa adesão, apesar da presença de impurezas (SILVA *et al.*, 2016). Um desafio ainda a ser superado relacionado ao processamento do grafeno é a sua tendência a formar aglomerados, devido às interações de Van der Waals entre diferentes camadas de grafeno. Isso deve, todavia, ser evitado, uma vez que suas propriedades estão na maioria das vezes associadas à individualidade de suas folhas (SINGH *et al.*, 2011).

Essa tendência pode, então, ser eliminada através da adição de nanopartículas (NPs) ao grafeno. Nas últimas décadas houve um crescente interesse na síntese de nanopartículas de óxidos de metais de transição (*transition metal oxide - TMO*), com recentes estudos sobre o controle de forma, tamanho, cristalinidade e funcionalidade destas (WANG, 2004). Em particular, dentre todas as NPs de TMOs, as de dióxido de titânio (CHEN e MAO, 2006), óxido de manganês (BROCK *et al.*, 1998), óxido de ferro (LAURENT *et al.*, 2007) e óxido de zinco (VISWANATHA *et al.*, 2007) têm atraído mais atenção devido as diversas propriedades. Devido ao seu grande interesse tecnológico e potenciais aplicações, o capítulo 2.5 tratará especificamente do óxido de zinco e dos seus híbridos com o grafeno.

### 2.1.2.1 Híbridos de grafeno-nanopartículas de TMOs

Esses materiais têm uma ampla gama de aplicações em eletrônica, ótica, eletroquímica, energia solar, entre outros. Para se melhorar as propriedades dessas nanopartículas pode-se, ainda, hibridizá-las com o grafeno, acabando, assim, com algumas de suas desvantagens, como baixa condutividade e alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco gerados pelo princípio fotovoltaico. Portanto, a formação de híbridos de grafeno-nanopartículas de óxidos de metais de



transição atrai um interesse crescente graças as peculiaridades de se combinar as propriedades dos componentes envolvidos, o que os torna possíveis alternativas para diversas aplicações, como em células fotovoltaicas e dispositivos de armazenamento de energia (JANA *et al.*, 2017).

### 2.1.2.2 Aplicações

Em uma célula solar fotovoltaica há a conversão direta da luz emitida pelo sol em eletricidade, que ocorre graças ao efeito fotovoltaico. Tanto o grafeno quanto seus híbridos têm sido muito investigados neste campo, uma vez que o grafeno é um excelente aceitador e transportador de elétrons e, quando integrado com materiais semicondutores, promove a fotogeração de elétrons e suprime a recombinação de cargas neste. Como resultado, tem-se uma melhor eficiência dos sistemas híbridos em relação aos convencionais. (VARGHESE e VARGHESE, 2015)

Uma das aplicações do grafite é o seu uso como anodo em bateria de íons de lítio, graças a sua alta capacidade de armazenamento de lítio de  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Entretanto, isso não é suficiente para aplicações que necessitam alta energia. Por outro lado, uma única camada de grafeno tem uma capacidade de armazenamento teórica de lítio duas vezes maior que a do grafite, de  $744 \text{ mAh.g}^{-1}$ . (JANA *et al.*, 2017). Porém, como já citado, a aplicação do grafeno tem como problema sua tendência de aglomeração. O uso, então, de híbridos de grafeno-NPs pode trazer grandes avanços nas tecnologias de baterias e armazenamento de energia de forma geral.

## **2.2 Supercapacitores**

Outra classe de dispositivos capaz de armazenar energia é a de supercapacitores - também denominados capacitores eletroquímicos -, uma tecnologia conhecida há anos e considerada um dos potenciais sistemas de armazenamento de energia em adição a baterias. Os supercapacitores podem guardar substancialmente mais energia por massa ou volume que um capacitor convencional por dois principais motivos: as menores distâncias entre as duplas camadas que constituem uma interfase entre o eletrodo e o eletrólito adjacente e o fato de que uma maior quantidade de carga pode ser armazenada na elevada área superficial do eletrodo, criada por uma vasta quantidade de poros. Além disso, eles apresentam elevadas taxas de carga e descarga, pois simplesmente envolve o movimento de íons de e para as superfícies dos eletrodos, eles aguentam a carga e descarga por mais de 500.000 ciclos, praticamente não precisam de manutenção e não experimentam efeito de memória. Como o armazenamento é físico, ao invés de químico, eles são, também, muito mais seguros que as baterias.

Há dois tipos de capacitores eletroquímicos, cada um baseado no tipo de sua resposta eletroquímica. O mais comum desses é o chamado capacitor de dupla camada (*electrical double layer*

capacitor - EDLC), que exibem alta reatividade superficial, resultando na formação de uma dupla camada elétrica (LOKHANDE *et al.*, 2010).

Nestes, o processo de armazenamento de carga não obedecem ao princípio de Faraday, ou seja, idealmente não há transferência de elétrons entre as interfaces dos eletrodos e o armazenamento de energia é, portanto, eletrostático. A capacitância de um EDLC é, por conseguinte, derivada da separação de cargas e acumulação destas na interface eletrodo-eletrólito. Conseqüentemente, tanto a área superficial acessível quanto a distribuição de tamanhos de poros influenciam na performance de um EDLC (CHEN *et al.*, 2018). A Figura 3 esquematiza o estado carregado de um EDLC.

Nas baterias, por outro lado, o processo é essencialmente Faradaico. Isso significa que há, de fato, troca de elétrons entre as duplas camadas, com uma conseqüente mudança no estado de oxidação e, logo, também na química dos materiais eletroativos. Existem, ainda, algumas situações intermediárias onde ocorre a transferência de cargas, mas, graças a condições termodinâmicas especiais, o potencial do eletrodo é uma função contínua da quantidade de carga transferida. Dessa forma, mede-se o equivalente a uma capacitância. A este fenômeno denomina-se pseudocapacitância e ele é o responsável pelo outro tipo de capacitor conhecido: os pseudocapacitores (CONWAY, 1999). Estes são fabricados com polímeros condutores, como polianilinas (WEI *et al.*, 2012) ou óxidos metálicos (JANA *et al.*, 2017) como eletrodos.

Por outro lado, os EDLCs usam, atualmente, como eletrodos o carbono ativado com alta área superficial. Materiais como o carbono ativado e nanotubos de carbono são estáveis, mas apresentam baixa capacitância elétrica de dupla camada (ZHANG e ZHAO, 2009).

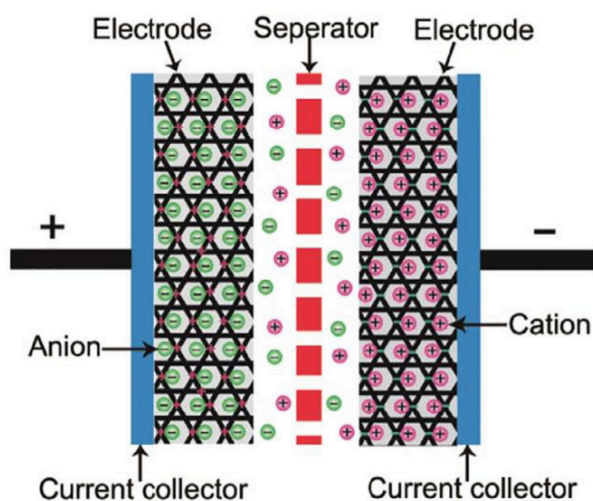


Figura 3: esquematização de um supercapacitor do tipo EDLC carregado. Fonte: CHEN *et al.*, 2018.

## 2.2.1 Grafeno em supercapacitores

Com sua elevada área superficial, ótima flexibilidade, inércia química e boa condutividade elétrica, além de sua recém descoberta capacitância intrínseca de  $21 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (XIA *et al.*, 2009), o valor mais alto de todos os materiais a base de carbono, o grafeno é, portanto, um excelente material candidato para aplicação em eletrodos. ZHAMU e JANG (2006) reportaram a fascinante performance capacitiva dos supercapacitores de grafeno e, agora, sua significância tecnológica é amplamente reconhecida.

EDLCs baseados no grafeno e no grafeno modificado já foram produzidos por diversos métodos, como, por exemplo, pela oxidação e redução química do grafite (EDA *et al.*, 2008) e por deposição química da fase vapor (*chemical vapor deposition* - CVD) (LI *et al.*, 2009a), além de estruturas híbridas de óxidos metálicos-grafeno (LI *et al.*, 2009b) e nanotubos de carbono-grafeno (YU e DAI, 2009). O problema dessas técnicas é que elas ou requerem complexos tratamentos e consomem muito tempo, ou são restritas a altas temperaturas de deposição - cerca de  $1000^\circ\text{C}$  -, como no caso do CVD. Mesmo usando-se o plasma CVD, que normalmente precisa de temperaturas mais baixas de deposição, os estudos publicados relatam temperaturas ainda muito altas e, também, altas potências de plasma para a síntese do grafeno (IONESCU *et al.*, 2015).

Em contraste, há muito poucos estudos sobre a deposição de carbono nanoestruturado utilizando a técnica de *magnetron sputtering* e menos ainda quando se limita à deposição de grafeno. Nanoestruturas de carbono como nano flocos (SHIH *et al.*, 2009) e camadas de grafeno (DENG *et al.*, 2012) já foram depositadas por *sputtering* de radio frequência (RF), para aplicação em dispositivos de emissão de campo. Filmes de grafeno também já foram depositados por Yurkov *et al.* (2011) por *magnetron sputtering* utilizando-se o hidrogênio como gás formador de plasma, sob diversas condições de aquecimento dos substratos - folhas de Ni-Fe. Eles obtiveram, então, diferentes estruturas e definiram as condições para crescimento de grafeno mono- e multicamada por espalhamento Raman (YURKOV *et al.*, 2011).

IONESCU *et al.* (2015) reportaram, ainda, a síntese de grafeno multicamada, especificamente para utilização em supercapacitores planares, por *magnetron sputtering* de um alvo de grafite, em diferentes substratos - wafers de silício e folhas metálicas de cobre, níquel e alumínio - a temperaturas de  $620^\circ\text{C}$ . Depois, eles fabricaram supercapacitores planares com esses filmes. Os dispositivos apresentaram boa capacitância com uma simples arquitetura, para os diferentes substratos, resultando em uma nova classe de dispositivos de armazenamento de energia flexíveis e leves em potencial.

Reportou-se também que, combinando-se o grafeno com eletrodos de materiais pseudocapacitivos, como óxidos de metais de transição, pode-se obter capacitâncias superiores para os supercapacitores (LIU *et al.*, 2010b). No entanto, a maioria desses apresentam elevado custo e alta

toxicidade, limitando muito sua aplicação prática. O óxido de zinco é considerado uma promessa devido a diversos fatores, como sua alta densidade de energia, baixo custo, não toxicidade, por ser ambientalmente amigável e abundante na Terra (LI *et al.*, 2013).

Então, o híbrido grafeno-ZnO para aplicações em supercapacitores já foi produzido por técnicas, como por exemplo métodos assistidos por microondas (LU *et al.*, 2010), por CVD (CHEN *et al.*, 2009), técnicas hidrotérmicas (LI *et al.*, 2013), entre outros.

## 2.3 Células solares

Hoje em dia ainda há 1,2 bilhão de pessoas vivendo sem eletricidade e, apesar disso, o consumo de energia aumenta rapidamente. Para isso, os recursos fósseis são cada vez mais explorados, o que se torna uma ameaça cada vez maior ao meio ambiente e à toda a vida na Terra. Portanto, a pesquisa de novas fontes de energia renováveis ganha grande importância no contexto econômico atual.

Essas energias renováveis, por definição, vêm de fontes inesgotáveis de energia, como as marés, o sol ou o vento. Além disso, elas liberam menos gases poluentes, apresentando, conseqüentemente, um impacto menor ao ambiente. Nestes pontos, os sistemas fotovoltaicos, isto é, os que convertem luz em energia elétrica, estão bem favorecidos, uma vez que a Terra recebe do sol uma quantidade virtualmente ilimitada de energia: aproximadamente 100.000 bilhões de TEP (tonelada equivalente de petróleo) por dia. Em 2014, a produção mundial de energia solar foi de 140GW, correspondendo a 1% da produção mundial de eletricidade e a um crescimento de quase 40% em relação a 2012 (TAESSO e EBONG., 2017)

### 2.3.1 Princípio de funcionamento

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 e compreende a criação de voltagem ou corrente elétrica por meio de processos físicos e químicos em um material exposto à luz. Uma célula solar fotovoltaica funciona a partir do princípio da fotogeração. O dispositivo é basicamente um diodo semicondutor, cujo material absorve os fótons incidentes e os converte em pares elétron-buraco. Quando um fóton incide no material, três coisas podem acontecer:

- fóton atravessa o material, o que acontece normalmente quando o fóton possui baixas energias
- o fóton é refletido pela superfície do material

- o fóton é absorvido, excitando um elétron da rede cristalina da banda de valência para a banda de condução e, assim, criando um par elétron-buraco

A geração de energia em células fotovoltaicas depende da ocorrência desta última possibilidade, que só ocorre quando a energia do fóton incidente é maior que o *bandgap* do material absorvedor. Portanto, essa energia  $E_{gap}$  do material semiconductor é um parâmetro decisivo na etapa de fotogeração. Em um caso ideal, fótons com energia ( $h\nu < E_{gap}$ ) não contribuirão para a fotogeração, enquanto que todos os outros com energia ( $h\nu > E_{gap}$ ) contribuirão com a energia para a geração de um par elétron-buraco. Qualquer excesso de energia ( $E_{gap} - h\nu$ ) será rapidamente perdido devido à termalização.

A densidade de corrente  $J$  máxima gerada, então, é dada pelo fluxo de fótons com energia ( $h\nu > E_{gap}$ ). Ou seja,  $J$  é inversamente proporcional ao *bandgap*. Por outro lado, a energia transferida para cada par elétron-buraco é igual a  $E_{gap}$  - isto é, um maior *bandgap* proporciona maiores energias transferidas. Deve haver, portanto, um valor ótimo para  $E_{gap}$ , no qual um máximo de energia pode ser convertido da luz solar incidente para os pares elétron-buraco - este valor ótimo é de  $E_{gap} \sim 1.1$  eV (LEE e EBONG, 2016). Nesse valor, aproximadamente metade da energia solar incidente é convertida.

Este limite, no entanto, só pode ser atingido se perdas ópticas devido à reflexão for minimizada e a absorbância de fótons for alta o suficiente. Esta última condição é muito difícil de se conseguir em semicondutores com um *bandgap* indireto, como o caso do silício cristalino, por causa de seus baixos valores de coeficientes de absorção. Mas, por outro lado, é mais favorável em materiais amorfos ou que apresentam *bandgap* direto. Por isso, o silício cristalino só pode ser usado em elevadas espessuras (em torno de  $100\mu\text{m}$ ) ou se sofisticados mecanismos de aprisionamento da luz forem empregados. Por este motivo, só recentemente iniciou-se a pesquisa em ampla escala de células de filmes finos de silício cristalino.

A etapa seguinte na geração de energia é a de separação de cargas, que não será muito aprofundada por não se enquadrar no escopo deste trabalho. Nesta etapa, os pares elétron-buraco são separados, com os elétrons se movendo em direção oposta à dos buracos, devido ao campo elétrico interno criado pela estrutura de diodo da célula solar. Aqui, entretanto, pode haver uma recombinação entre os elétrons e buracos gerados, o que é indesejável, pois tem como efeito a diminuição da voltagem de circuito aberto do sistema, parâmetro diretamente relacionado com a potência gerada pela célula. Tem-se como objetivo, então, a diminuição da recombinação.

Considerando-se a eficiência de conversão energética (incluindo a etapa de separação de cargas e recombinação), obtém-se um valor ótimo de  $E_{gap} \sim 1.5$  eV (LEE e EBONG, 2016). Materiais semicondutores como o arseneto de gálio (GaAs), fosfeto de índio (InP) e telureto de cádmio (CdTe) são os que possuem energia de *bandgap* mais próximas ao valor ótimo. No entanto, infelizmente, os

dois primeiros têm custos elevados demais para aplicações industriais e o CdTe apresenta alta toxicidade.

Células produzidas com silício cristalino, por outro lado, já atingem valores de eficiência de quase 25%, apesar destas serem baseadas em projetos sofisticados e não serem adequadas para escala industrial. Movendo-se para a escala industrial, células deste tipo já atingem valores de 15% de eficiência.

### 2.3.2 Grafeno em células solares

O grafeno tem sido considerado um promissor candidato para eletrodos flexíveis transparentes devido à sua alta transparência, mobilidade extremamente elevada de portadores de carga e estabilidade. Uma única camada de grafeno apresenta transmitância de 97.7% na região de luz visível, muito superior à dos eletrodos convencionais de ITO (LIU *et al.*, 2016).

## 2.4 Magnetron sputtering

*Magnetron sputtering* é um método de deposição física da fase vapor (*physical vapor deposition - PVD*) baseado no bombardeamento de íons energéticos em um alvo feito do material a ser depositado. Os íons são primariamente gerados pela ionização de um gás de trabalho sob uma voltagem aplicada. Durante o bombardeamento, átomos do alvo são ejetados para um substrato, onde condensam e, assim, formam um filme (KELLY e ARNELL, 1999).

Diferentemente de outros métodos, a pulverização catódica não envolve interações químicas entre as espécies resultantes do processo. A energia dos íons pode compensar outras fontes de energia, como o aquecimento do substrato, necessárias para o crescimento do filme. Sendo assim, o *sputtering* pode ser usado para depositar filmes a baixas temperaturas (IONESCU *et al.*, 2015).

Além das baixas temperaturas do processo, há outras vantagens envolvidas no uso dessa técnica, como: boa adesão dos filmes aos substratos, altas taxas de deposição, ótima uniformidade e alta densidade dos filmes, boa controlabilidade, facilidade de se depositar ligas e compostos e baixo custo (ELLMER, 2000)

### 2.4.1 Princípios

A característica básica do *magnetron sputtering* é o confinamento do plasma na frente do alvo, que atua como catodo no sistema. Consegue-se isso por uma combinação de campos elétricos e magnéticos. A potência do campo magnético é ajustada de tal maneira - por volta de 50 a 200 mT -

que somente os elétrons sejam influenciados pelo campo, enquanto os íons não. Isso acontece por causa da maior massa e consequentemente maior momento de inércia destes quando comparados aqueles (ELLMER, 2000). Os elétrons, então, realizam órbitas cicloidais, resultando em uma maior eficiência de ionização.

O modo de excitação do plasma pode, ainda, ser tanto por corrente direta (*direct current - dc*) quanto por radio frequência (rf), com consideráveis diferenças entre as distribuições de potencial. A voltagem de descarga - a voltagem negativa medida no alvo - é muito menor para rf do que para *dc*. Essa grande diferença é causada pelos diferentes processos que governam a descarga em ambos os casos. Na Figura 4 estão esquematizadas as configurações de um *magnetron sputtering* para ambos os casos. Essa distribuição de potencial determina a energia dos íons e outras espécies que contribuem para o processo de deposição (THORNTON, 1977).

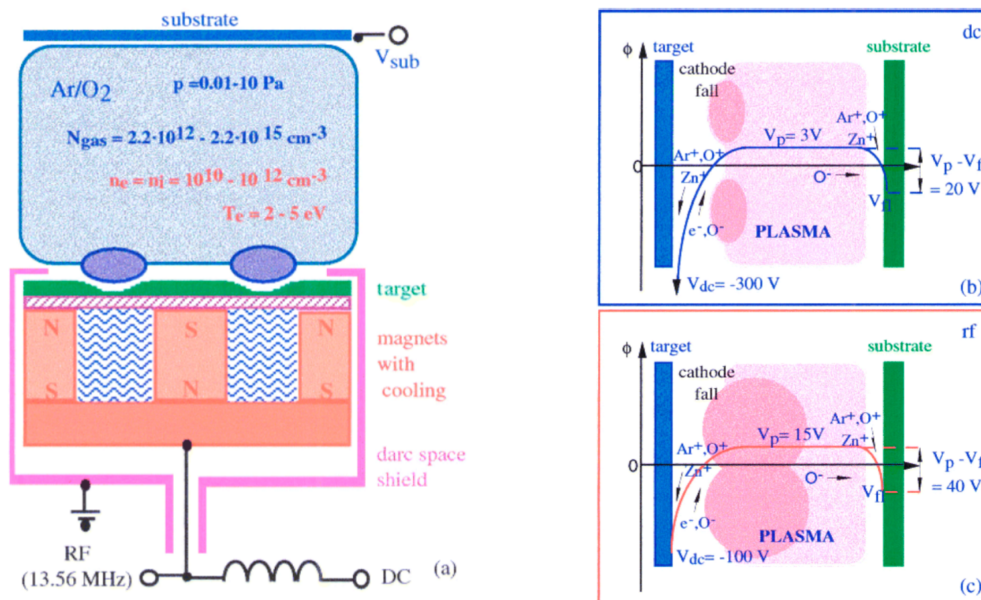


Figura 4:(a) diagrama esquemático de um magnetron sputtering para excitação simultânea rf e dc. Parâmetros típicos o plasma são dados. (b) Distribuição de potencial em para descarga dc. (c) Distribuição de potencial para descarga rf. Fonte: ELLMER, 2000.

## 2.5 Óxido de zinco

Houve nos últimos anos um significativo aumento no interesse no óxido de zinco (ZnO), também conhecido como zinicita, para materiais semicondutores, dado principalmente por suas aplicações potenciais em dispositivos optoeletrônicos, devido ao seu gap de energia direto ( $E_g \sim 3,3$  eV a 300K) e à sua elevada energia de ligação excitônica (60 MeV) (MINAMI *et al.*, 1985). Além disso, o material é transparente na luz visível e, consequentemente, é uma excelente opção para a fabricação de óxidos condutores transparentes (*transparent conductive oxides - TCO*) (JAGADISH e PEARTON, 2006). Dispositivos fabricados com materiais com um grande gap de energia apresentam

a grande vantagem de poder operar em voltagens, frequências e temperaturas muito maiores do que outros materiais convencionais. Isso resulta em condutores elétricos mais poderosos, econômicos e eficientes (MOTA, 2017).

### 2.5.1 Estrutura cristalina

O ZnO pode se cristalizar nas estruturas wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha, como mostrado na Figura 5. A temperatura ambiente, a estrutura termodinamicamente estável é a wurtzita. e, então, será o foco deste trabalho. Por outro lado, a blenda de zinco pode ser estabilizada por crescimento em substratos cúbicos e a sal de rocha, só a pressões relativamente altas.

A wurtzita possui uma célula unitária hexagonal com parâmetros de rede  $a = 0,3296\text{nm}$  e  $c = 0,52065\text{nm}$ , com razão entre as duas  $c/a = 1.633$  e pertence ao grupo espacial  $C_{6v}^4$  ou  $P6_3mc$ . A Figura 6 apresenta uma esquematização da estrutura wurtzítica do óxido de zinco. Nota-se que cada ânion é rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa (ÖZGÜR et al., 2005). Essa coordenação tetraédrica é típica de ligações covalentes do tipo  $sp^3$  e garante que a estrutura do ZnO apresente uma configuração central e assimétrica que, por sua vez, faz deste o único dentre todos os óxidos funcionais que exibe propriedades duais de piroeletricidade e piezoeletricidade (FERREIRA, 2008; VAN DE POL, 1990).

O ZnO possui uma estrutura relativamente aberta e, portanto, apresenta uma certa facilidade em incorporar impurezas. Ou seja, a geração de defeitos, intrínsecos ou extrínsecos, torna-se relativamente simples. Esses se caracterizam, principalmente, pela migração de átomos do próprio composto para os interstícios da estrutura cristalina e fazem do óxido de zinco um semiconductor do tipo n com excesso de metal (ÖZGÜR et al., 2005). Discute-se ainda a origem da condutividade do tipo n no ZnO. Enquanto alguns defendem que defeitos nativos ao material têm um papel fundamental na condutividade, acreditando que as vacâncias de oxigênio e intersticiais de zinco são a fonte da condutividade do tipo n, outros afirma que tais argumentos são baseados em evidências indiretas - que a condutividade elétrica aumenta com um decréscimo da pressão parcial de oxigênio durante a deposição. Existe, então, até hoje uma discussão entre acadêmicos sobre a origem da condutividade do tipo n nesses materiais (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2005).



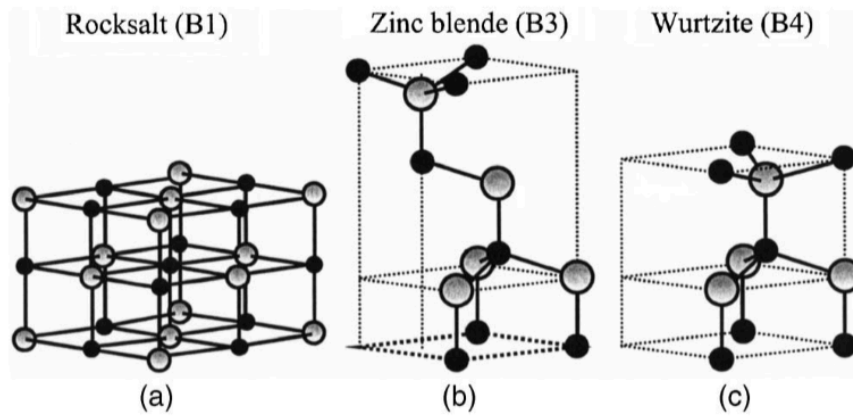


Figura 5: representação das estruturas cristalinas do ZnO. a) sal de rocha cúbica. b) blenda de zinco cúbica. c) wurtzita hexagonal. As esferas pretas representam os átomos de oxigênio e as cinzas, os de zinco. Fonte: ÖZGÜR *et al.*, 2005

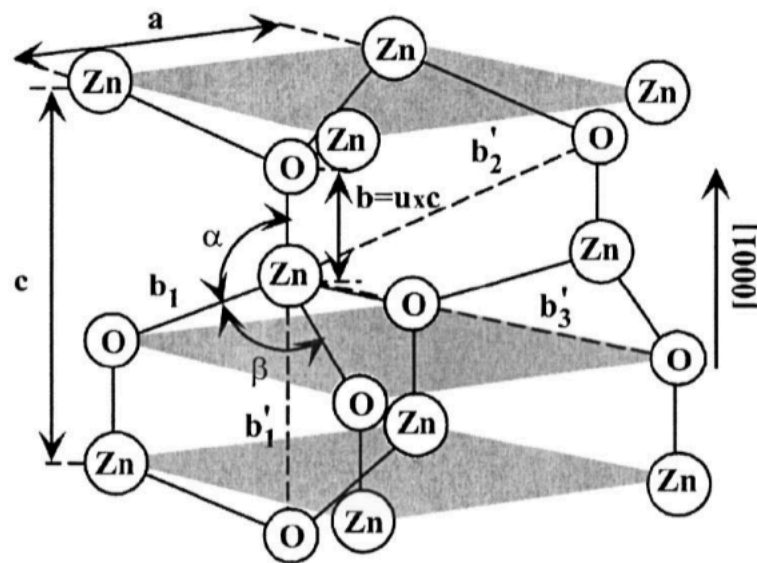


Figura 6: representação esquemática da estrutura wurtzítica do ZnO, com parâmetros de rede  $a$  no plano basal e  $c$  na direção basal. Fonte: ÖZGÜR *et al.*, 2005.

## 2.5.2 Aplicações

Este material já é estudado há muitos anos - artigos datando de 1935 já determinavam seus parâmetros de rede, por exemplo (BUNN, 1935). De forma similar, suas propriedades óticas e processos são extensivamente estudadas há décadas (HEILAND *et al.*, 1959; PARK *et al.*, 1966), assim como propriedades vibracionais por técnicas como espalhamento Raman (DAMEN *et al.*,

1966). Cristais de ZnO têm sido produzidos também há muitos anos por diversos métodos. (LOOK, 2001) Além disso, outras propriedades tornam este material preferencial em relação a outros semicondutores: sua resistência à radiação de alta energia (LOOK *et al.*, 1999), tornando-o ideal para aplicações espaciais, e a facilidade em desbastá-lo quimicamente por ácidos e bases, proporcionando a oportunidade de fabricar pequenos dispositivos. Esta técnica, inclusive, já é extensivamente utilizada para a texturização da superfície de filmes de óxido zinco depositados por *sputtering* para aplicação em células solares de filmes finos; obtém-se, assim, um maior espalhamento da luz dentro da célula (HÜPKES *et al.*, 2011). Adicionalmente, o óxido de zinco possui a estrutura cristalina e parâmetros de rede próximos aos do nitreto de gálio. Consequentemente, ele pode ser usado como substrato para o crescimento epitaxial de filmes de alta qualidade de GaN (GU *et al.*, 2004).

Diversas aplicações optoeletrônicas do ZnO se sobrepõe àquelas do nitreto de gálio (GaN), outro semicondutor amplamente utilizado na produção de LEDs verdes, azuis, ultravioletas e brancos (DENBAARS *et al.*, 2013; JEONG *et al.*, 2017). Entretanto, o ZnO tem algumas vantagens sobre o GaN, como a disponibilidade de monocristais de alta qualidade de ZnO, resultante de tecnologias muito mais simples de crescimento de cristais. Portanto, o óxido de zinco apresenta potencialmente um custo mais baixo de fabricação (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

Recentemente achou-se, ainda, outros nichos de aplicação para o ZnO, como a fabricação de transistores transparentes de filmes finos, que podem ser dopados a fim de se mudar suas propriedades elétricas, transformando-o de isolante a semicondutor de tipo n ou até mesmo a metal, enquanto mantendo sua transparência ótica. Esta propriedade o torna muito útil para aplicação em eletrodos transparentes em *flat-panel displays* e também em células solares (SIVARAMAKRISHNAN, 2011; BHOSLE *et al.*, 2007).

Todavia, há ainda um importante problema a ser superado antes que o ZnO possa de fato entrar no mundo dos dispositivos optoeletrônicos: a falta de controle da condutividade do material. Como o ZnO é, tipicamente, um semicondutor do tipo n, a obtenção deste com uma elevada resistividade tem sido difícil de se obter. Por outro lado, já foi relatada a obtenção de ZnO do tipo p por dopagem com elementos do grupo V - nitrogênio, fósforo e arsênio -, mas a reprodutibilidade é um problema sério. O entendimento, então, da origem desta condutividade não intencional é crucial para um maior controle de dopagem (LOOK e CHAFLIN, 2003). O futuro dos emissores de luz à base de ZnO depende, logo, de um melhor entendimento e confiabilidade desses processos (LOOK *et al.* 2004).

## 2.5.3 Filmes finos de ZnO

### 2.5.3.1 Crescimento

O crescimento de filmes finos de óxido de zinco tem sido estudado para diversos dispositivos graças às suas excelentes propriedades piezoelétricas e à sua tendência de crescer com uma forte orientação preferencial (0001), em diversos tipos de substratos, como a safira, (YAMAMOTO *et al.*, 1980; MITSUYO, ONO e WASA, 1980). Inicialmente depositava-se filmes policristalinos usando técnicas como *magnetron sputtering* (HACHIGO *et al.*, 1994) e deposição química da fase vapor (*chemical vapor deposition - CVD*) (TIKU, LAU e LAKIN, 1980). Tentativas posteriores de se obter monocristais de alta qualidade levaram ao uso de *rf magnetron sputtering* (KIM *et al.*, 2000), *molecular-beam epitaxy* (FONS *et al.*, 1999), *pulsed-lased deposition (PLD)* (VISPUTE *et al.*, 1998), entre outras. Este trabalho, no entanto, focará na técnica de *rf magnetron sputtering*, por ser a utilizada experimentalmente.

O *magnetron sputtering* é uma das técnicas mais populares para a fabricação de filmes de ZnO, devido ao seu baixo custo, à sua simplicidade e às baixas temperaturas de operação. Os filmes crescem a partir de um alvo de ZnO de alta pureza em uma atmosfera com argônio e, talvez, oxigênio a pressões que variam de 0,13 a 1,3 Pa.

Nesta técnica, vale notar, que a resistividade do filme depende da pressão parcial de oxigênio na câmara durante a deposição. Como citado anteriormente no início desta seção, acredita-se que isso ocorre devido à influência da pressão parcial de oxigênio nos defeitos intrínsecos do óxido de zinco. Estudos mostram que a concentração de carregadores de carga diminui cerca de duas ordens de grandeza com um ligeiro aumento de pressão de 0,04 para 0,1 Pa (ELLMER, 2000).

### 2.5.3.2 Filmes finos transparentes condutores a base de ZnO

Óxidos condutores transparentes (TCOs), capazes de transportar cargas elétricas enquanto transparentes na faixa visível são de extrema importância para aplicações em *flat panel displays* como as telas de cristal líquido, painéis de plasma, LEDs e painéis com tecnologia. Normalmente são necessárias uma concentração de carregadores de carga da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e também um *band-gap* acima de 3,0 eV para uma alta condutividade e transmitância. Diversos filmes são atualmente utilizados neste campo, como os de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e os de óxido de índio dopado com estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), também conhecidos como ITO (*tin-doped indium oxide.*) Estes filmes, porém, apresentam alto custo devido à escassez do elemento índio (BUCHHOLZ *et al.*, 2009).

Os filmes finos de ZnO, então, servem como alternativa para estes materiais, uma vez que têm baixo custo, não são tóxicos e são duráveis, além de poderem ser utilizados também como catodo em *OLEDs* (YOO *et al.*, 2008). Todavia, se qualquer desses materiais são preparados sem dopantes,

intrínsecos ou extrínsecos, suas resistividades são muito altas - da ordem de  $10^7 \Omega \text{ cm}$ . A baixa resistividade e consequente alta condutividade necessária para a utilização como eletrodos transparentes podem ser atingidas de duas maneiras:

- criação de dopantes intrínsecos através de defeitos de rede, como vacâncias de oxigênio ou átomos metálicos em sítios substitucionais
- introdução de dopantes extrínsecos, como metais com um elétron adicional nos sítios do zinco ou halogênios com um elétron adicional nos sítios do oxigênio.

Para dopantes intrínsecos, foi citado anteriormente como pode-se controlar sua concentração pela pressão parcial de oxigênio e taxa de deposição do processo e também como se obter tais dopantes por tratamentos térmicos após a deposição. No entanto, estes filmes não apresentam condutividades altas o suficiente e, no mais, não são estáveis a diversas condições. Portanto, na maioria dos casos introduz-se dopantes extrínsecos na preparação do material - o que, ainda assim, simultaneamente leva a uma dopagem intrínseca do material (ELLMER, 2000). Então, como afirmado anteriormente, para a fabricação dos dispositivos a base de ZnO, torna-se extremamente necessário a dopagem pesada deste com elementos do grupo III, como o alumínio, gálio e índio (LIU *et al.*, 2013).

## 2.6 Híbridos grafeno-ZnO

Óxidos de metais de transição, como o ZnO e MnO<sub>2</sub>, têm, como já explicado, sido amplamente aplicados em capacitores para a obtenção de melhores propriedades para as estruturas de carbono aqui empregadas. Considerando as propriedades do óxido de zinco e do grafeno, portanto, um híbrido contendo os dois possuirá características versáteis e muito melhores do que as suas individuais (KAVITHA *et al.*, 2013).

LI *et al.*, 2013, relataram o preparo desse híbrido desenvolvido para aplicação como eletrodo em supercapacitores via técnica hidrotérmica. Sintetizou-se óxido de grafeno pelo método de Hummer modificado (ALAM, SHARMA e KUMAR, 2017). Inseriu-se, então, nanobastões de zinco entre as camadas de grafeno. Conseguiu-se, logo, preparar materiais altamente ativos crescidos diretamente nas superfícies das camadas de grafeno, impedindo a reaglomeração de suas camadas. Caracterizou-se o material com técnicas como microscopia de alta resolução, difração de raios-x e espalhamento Raman. Obteve-se, também, curvas de corrente em função do potencial, capacitância específica e carga e descarga galvanostática. Os resultados demonstram, portanto, uma melhora significativa das propriedades desse capacitor em relação de outros (LI *et al.*, 2013).

Neste híbrido, a absorção de fótons e geração de pares elétron-buraco acontece no ZnO, enquanto o grafeno ajuda na condução. Conseqüentemente, há uma redução na recombinação de portadores de carga, uma vez que a transferência dos elétrons ocorre das nanopartículas de óxido de zinco para as camadas de grafeno, melhorando, assim, o desempenho das células solares (SHARMA *et al.*, 2014).

## 2.7 Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica usada para a observação de vibrações de baixa frequência em um material. Ela provê um espectro a partir do qual é possível identificar a estrutura de um material, por meio de suas vibrações características.

### 2.7.1 Princípios

O efeito Raman foi previsto teoricamente já em 1923 por SMEKAL, seguido de detalhada descrição quanto-mecânica por KRAMERS e HEISENBERG (1925) e DIRAC (1927). Experimentalmente, a primeira evidência do espalhamento inelástico da luz em moléculas de líquidos e sólidos ocorreu logo depois, em 1928 (RAMAN e KRISHNAN, 1928; LANDSBERG e MANDELSTAM, 1928). Denominou-se, então, este fenômeno de efeito Raman, em homenagem a um dos primeiros autores a verificarem-no experimentalmente.

O efeito Raman é o resultado do espalhamento inelástico de luz. Uma molécula é excitada por fóton incidente - atualmente usa-se exclusivamente lasers para tal -, ocorrendo perturbação de todos os níveis de energia. Ela decai, então, a um nível vibracional excitado, com espalhamento de luz de energia igual a diferença entre a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado (SALA, 1996).

Como somente uma pequena fração da energia incidente é modificada, a maior parte da radiação terá a mesma frequência após a interação - a esta denomina-se luz elasticamente espalhada ou espalhamento Rayleigh. A fração restante da luz é correspondente ao espalhamento Raman: a luz que possui menor energia após a interação é chamada de espalhamento Stokes-Raman, enquanto àquela que ganha energia refere-se como espalhamento anti-Stokes-Raman (POPP e KIEFER, 2006). A Figura 7 esquematiza os três mecanismos de espalhamento.

A espectroscopia Raman é, portanto, um importante método para investigar as vibrações moleculares, uma vez que dá informações precisas sobre a estrutura química das moléculas. É, logo, muito usado em diversas áreas como ciência dos materiais, química orgânica, física, medicina, geologia, entre outros (POPP e KIEFER, 2006).

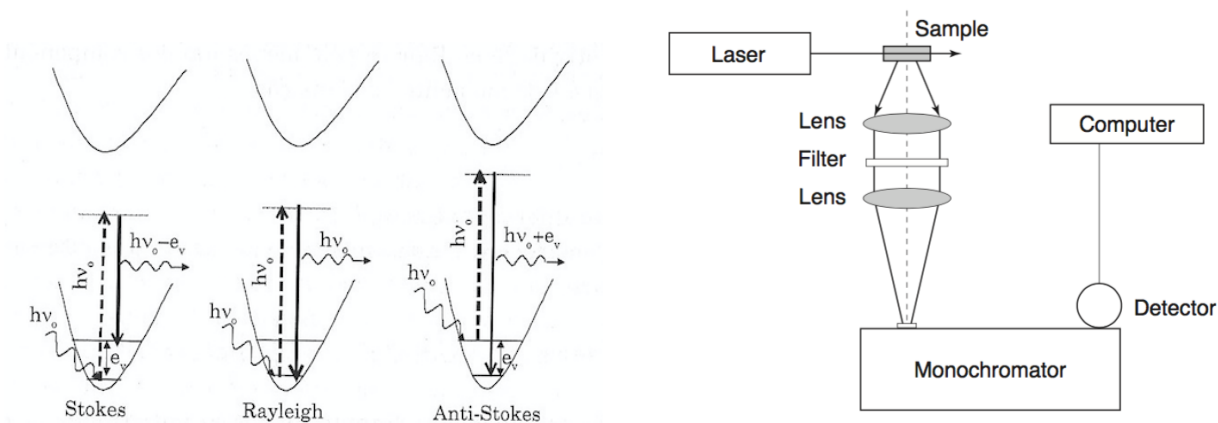


Figura 7: a esquerda, esquematização dos diferentes mecanismos de espalhamento. Fonte: SALA, 2006. A direita, configuração de um Raman convencional. Fonte: POPP e KIEFER, 2006.

## 2.7.2 Instrumentação

Uma configuração experimental para um experimento Raman requer os seguintes componentes: uma fonte de luz, um coletor ótico para coletar a luz espalhada Raman, um monocromador, ou seja, um elemento ótico dispersante para separar a luz Raman nos seus comprimentos de onda e um sistema de detecção para medir a intensidade do espalhamento Raman (GERRARD e BOWLEY, 1995).

Como fontes de luz, atualmente usa-se exclusivamente lasers. É necessário, ainda, o uso de um filtro para remover as linhas de plasma do raio laser. Essas linhas, mesmo sendo muito mais fracas que o laser, apresentam uma intensidade de espalhamento Rayleigh da mesma ordem das intensidades Raman, tornando um espectro Raman complicado. Esse filtro reduz a intensidade do laser em 50%.

Já o monocromador também é essencial, uma vez que a intensidade Raman gerada é cerca de seis ordens de grandeza menor que a intensidade Rayleigh. Por isso, de fato, a radiação Rayleigh deve ser eficientemente discriminada. Normalmente usa-se até mesmo três monocromadores para se ter essa separação de luzes de maneira eficaz (SCHRADER, 1995).

A radiação coletada é gravada usando-se um detector, que transforma a radiação de entrada em um sinal, que pode ser uma carga elétrica, uma corrente ou um potencial. A razão entre a saída e entrada é definida como a responsividade do detector. Os detectores podem, ainda, ser classificados como de mono canal ou multicanais. O de monocanal mais importante é o fotomultiplicador, baseado no efeito fotoelétrico, cuja amplificação de sinal típica é da ordem de  $10^6$  a  $10^7$ . Por outro lado, nas configurações modernas de Raman, o mais comum é se usar detectores multicanais.

Dessa forma, obtém-se com a técnica de espalhamento Raman uma curva de intensidade espalhada por comprimento de onda emitido. Ou seja, com a excitação das moléculas com o laser de

um comprimento de onda específico, elas emitem intensidades de luz que variam com o comprimento de onda emitido. Assim, pode-se caracterizar o material baseado no espectro Raman.

### 2.7.3 O espectro do carbono

A espectroscopia Raman se tornou uma técnica chave para a caracterização de materiais a base de carbono, desde o grafite altamente orientado ao grafeno e nanotubo. Como seu espalhamento Raman é amplificado por ressonância, formam-se bandas bem definidas. É possível a obtenção, por meio desta técnica, de informações detalhadas sobre as diferentes nanoestruturas de carbono e seus graus de desordem estrutural (BOKOBZA, BRUNEEL e COUZI, 2014).

Em 1970, TUINSTRA e KOENIG publicaram, pela primeira vez, o espectro de primeira ordem de um monocristal de grafite. Este espectro exibiu unicamente um pico característica em  $1575\text{ cm}^{-1}$ , posteriormente designado de banda G, de grafite. Eles também relataram a presença de um pico ao redor de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , quando o material não era tão puro. A Figura 8 apresenta a comparação entre os espectros Raman de dois materiais de carbono. Nomeou-se, então, este pico de banda D, de defeitos. Logo, a banda D apresenta baixa intensidade em grafites e materiais bem organizados e, por outro lado, torna-se equivalente ou até mais intensa que a banda G em materiais mais desordenados (CUESTA *et al.*, 1994).

Pode ocorrer, ainda, processos de espalhamento com ressonância, formando o pico conhecido como 2D, que é o pico D amplificado pela ressonância, e que ocorre ao redor de  $2750\text{ cm}^{-1}$ . Além dessas, entretanto, existem ainda bandas menores, associadas a espalhamento Raman de segunda ordem, relacionados a processos de dois fônons (FERRARI e BASKO, 2013).

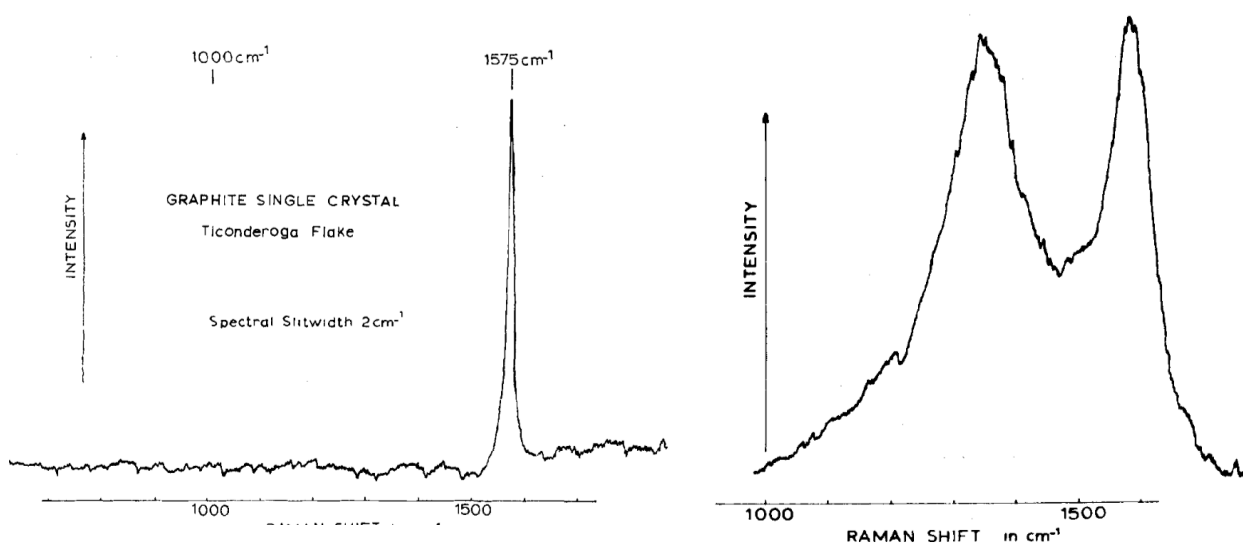


Figura 8: comparação dos espectros Raman de (a esquerda) um monocristal de grafite e (a direita) carbono com defeitos. Fonte: TUINSTRA e KOENIG, 1970.

## 2.8 X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x, ou, na sigla em inglês, XPS, é uma técnica de análise experimental, com grande aplicação em estudos físico-químicos de amostras, principalmente na área de física do estado sólido. Ela mede a composição da superfície de um material.

### 2.8.1 Princípios

A produção de um fotoelétron, em sua forma mais simples, é o processo no qual um elétron, inicialmente ligado a um átomo, é ejetado por um fóton. Como fótons são pacotes de energia sem massa e sem carga, estes são completamente aniquilados durante sua interação com os elétrons, resultando em uma transferência completa de energia. Se essa energia for suficientemente alta, resultará na emissão do elétron do material. Portanto, o XPS utiliza uma fonte de raios-x para incidir fótons em um material e, assim, liberar elétrons deste, que são detectados e caracterizados por sua energia cinética.

A Figura 9.a esquematiza o processo de emissão a partir do oxigênio presente em um wafer de silício. Já a Figura 9.b mostra o espectro coletado deste wafer, dado por uma curva de intensidade pela energia cinética do elétron na sua emissão. Na imagem verifica-se a emissão de fotoelétrons dos níveis eletrônicos acessíveis a fonte de raios-x utilizada, isto é, os níveis O-1s, O-2s, Si-2s e Si-2p, como também as emissões de elétrons Auger (VAN DER HEIDE, 2012), que não será aqui explicada por sair do escopo deste trabalho.

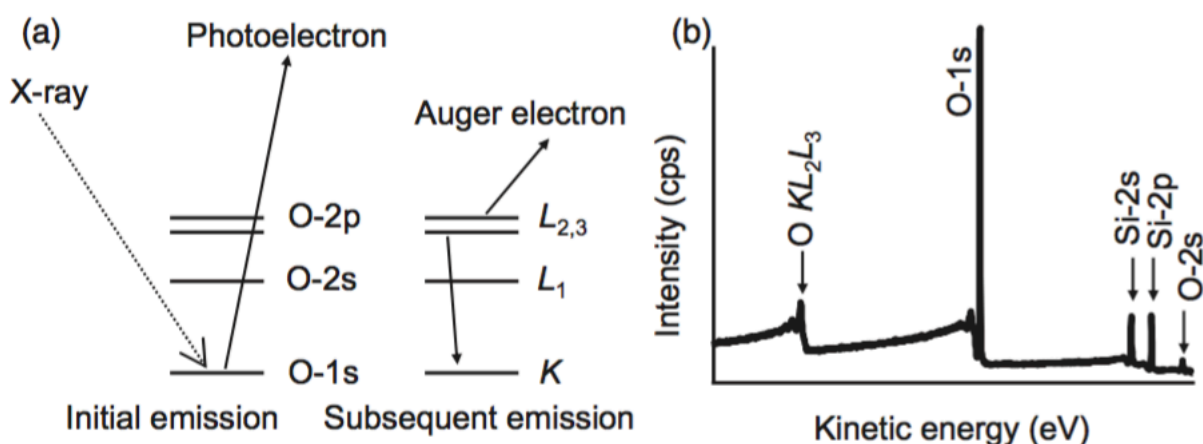


Figura 9: a) esquematização do processo fotoelétrico, a esquerda, e a subsequente desexcitação Auger. b) Espectro coletado de um wafer de silício. Fonte: VAN DER HEIDE, 2012.



## 2.9 Atomic Force Microscope – AFM

A microscopia de força atômica (AFM, em inglês) é uma técnica de caracterização de resolução muito alta, podendo chegar a ordem de frações de nanômetros, utilizada no estudo de superfícies.

### 2.9.1 Princípios

BINNIG, QUATE e GERBER (1986) relataram o uso do microscópio de corrente de tunelamento (*scanning tunneling microscope - STM*) para monitorar a deformação elástica de vários tipos de molas para, assim, medir-se forças ultrapequenas em partículas tão pequenas quanto átomos. Foi proposto, então, o uso do STM para medir a movimentação de uma haste com uma massa extremamente pequena. Assim foi desenvolvido o microscópio de força atômica (*atomic force microscope*), dando aos seus inventores o Prêmio Nobel de física em 1986.

A força necessária para se mover esta haste por distâncias mensuráveis - aproximadamente  $10^{-4}$  Å - pode ser tão pequena quanto  $10^{-18}$  N. Tal nível de sensibilidade está, evidentemente, no regime de forças interatômicas. Portanto, no AFM, a mola é uma componente crítica, uma vez que se torna essencial se ter um máximo de deflexão para dada força - ou seja, necessita-se de uma mola tão macia quanto possível. Por outro lado, a mola deve ser rígida o suficiente para que tenha uma frequência de ressonância alta, de forma a se minimizar sua sensibilidade a vibrações (BINNIG, QUATE e GERBER, 1986).

### 2.9.2 Instrumentação

A haste está fixada a um elemento piezoelétrico, usado para vibrá-la em sua frequência de ressonância. As imagens, então, são obtidas pela medida da força, mantida constante, criada pela proximidade de uma ponta, localizada na haste, à superfície da amostra. O movimento da ponta segue, logo, o contorno da superfície, como demonstrado na Figura 10 (BINNIG, QUATE e GERBER, 1986).

A obtenção da imagem se dá graças a um laser que incide na superfície superior da haste e é, então, refletido para um foto-detector dividido em quadrantes. As ligeiras variações de altura da haste, devido à interação entre a ponta e a superfície do material, causam uma deflexão angular desta e deslocam o laser para determinado quadrante. Esse movimento é, portanto, lido pelo detector e interpretado de forma a se obter uma imagem topográfica da amostra. A Figura 10 esquematiza esse princípio.

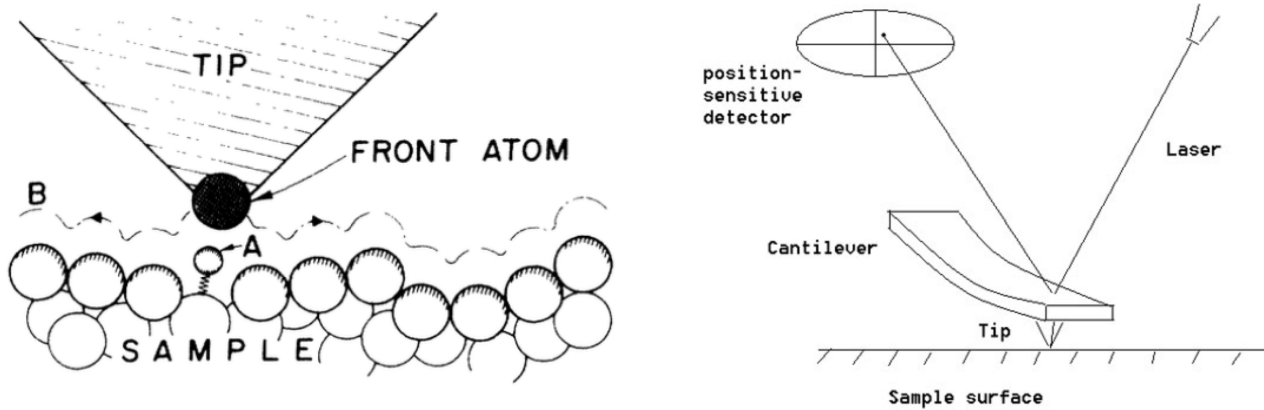


Figura 10: a esquerda, descrição do princípio de funcionamento do AFM. A agulha segue o contorno B, para manter uma força constante entre este e a superfície da amostra. Fonte: BINNIG, QUATE e GERBER, 1986. A direita, esquematização da formação de imagem. Fonte: <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html>

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Deposição – *Sputtering*

Todo o processo de deposição dos filmes foi realizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da COPPE/UFRJ.

As deposições foram feitas sobre diferentes substratos, a depender do teste a ser realizado. Para as caracterizações por Raman, UV VIS e AFM, usou-se vidro óptico. Para os testes de perfilometria, nos quais foram medidas as espessuras dos filmes para determinação da taxa de deposição em cada condição, foram usados substratos de silício, por apresentarem menor rugosidade do que o vidro. Para a medição das curvas IV, utilizou-se primeiramente o filme depositado sobre ITO em vidro e, após confirmação da condutividade elétrica, depositado diretamente sobre o vidro.

Todos os substratos foram devidamente preparados antes da deposição. Os vidros ficaram por 24 horas em solução piranha, com o objetivo de se eliminar qualquer sujeira e contaminação. Já os vidros com ITO foram limpos por ultrassom, com álcool isopropílico; e as peças de silício, com álcool isopropílico.

Os filmes foram produzidos por *sputtering* em atmosfera de argônio, com fluxo de gás controlado por um controlador de fluxo MKS 247C com uma pressão de 2,0 Pa. A câmara sempre foi evacuada até atingir-se uma pressão base de  $3,0 \times 10^{-3}$  Pa antes das deposições, a fim de se minimizar a chance de contaminação do sistema. Para se atingir essa pressão, duas bombas foram utilizadas: uma mecânica rotatória, modelo Edwards E2M-18, que fazia o pré-vacuo – chegando a uma pressão de  $3,0 \times 10^{-1}$  Pa - do sistema, para o funcionamento da bomba difusora, modelo Edwards 160 MM DIFFSTAR, que evacuava o sistema até a pressão desejada. Por fim, monitorou-se a pressão da câmara com um medidor de pressão da Pfeiffer Vacuum.

Foram utilizados dois alvos, um de grafite e outro de óxido de zinco dopado com 2% de alumina, ambos com diâmetro de 75 mm. Além disso, a distância entre alvo e substrato foi fixada em 10cm. Uma fonte DC da Advanced Energy, modelo MDX-1K, foi utilizada para a deposição dos dois materiais, porém, com potências diferentes – o grafite foi depositado a 100 W, segundo IONESCU *et al.* (2015) e o óxido de zinco, a 150 W, de acordo com ELLMER (2000).

Outro parâmetro importante na deposição é a temperatura do substrato. O procedimento foi realizado a duas temperaturas diferentes: temperatura ambiente, isto é, 25°C, e também a 620°C, temperatura na qual IONESCU *et al.* (2015) reportaram a deposição de grafeno por *magnetron sputtering* para aplicação em supercapacitores. Assim pôde-se verificar a influência da temperatura nas propriedades físicas e químicas dos filmes. O substrato foi aquecido por meio de um suporte aquecedor, conectado a uma fonte Minipa MPC-3006D, onde regulava-se a voltagem aplicada; e a

temperatura era medida através de um termopar, cuja leitura é feita por um multímetro Hikari HM-2030.

## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Raman

As medidas de Raman foram realizadas no aparelho Alpha300, da WiTec, no Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ, utilizando um laser com comprimento de onda de 785 nm.

### 3.2.2 XPS

As medidas de espectroscopia de XPS foram todas realizadas no INMETRO, polo Xerém, no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LAFES).

### 3.2.3 UV VIS

Realizou-se medidas de transmitância no Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ. Foi utilizado o espectro de ondas do ultravioleta a luz visível – de 190 a 1000 nm. Tal teste é importante para se saber a aplicabilidade dos filmes em, por exemplo, dispositivos optoeletrônicos, como LEDs e células solares. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Evolution 300, da Thermo Scientific.

Foram utilizados os seguintes parâmetros de trabalho:

- Espectro: de 190 nm a 1100 nm
- Velocidade de varredura: 600 nm/min

Como os filmes de óxido de zinco apresentam uma extrema variação de transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, indo de quase 0% a 100% rapidamente, é possível, a partir desta medida, determinar o *gap* óptico do material. A metodologia utilizada foi de acordo com GUMUS *et al.*, 2006.

Determina-se o coeficiente de absorção  $\alpha$  dos filmes pelas medidas de transmitância. Como o método de Swanepoel não é válido na região de alta absorção, isto é, até 380nm,  $\alpha$  foi calculado pela seguinte relação:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln(T)$$

onde  $t$  é a espessura do filme e  $T$ , a transmitância normalizada. Após a determinação desses coeficientes, em função da transmitância e, conseqüentemente, do comprimento de onda, usa-se a seguinte expressão:

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

sendo  $K$  uma constante, e  $E_g$  a energia do *band gap*. Vale ressaltar que o valor de  $1/2$ , ao qual o termo da direita está elevado, é um parâmetro do material – para materiais que apresentam *gap* direto, ele vale  $1/2$ ; para os de *gap* indireto, vale  $2$ . Então, pode-se determinar  $E_g$  fazendo uma curva com  $h\nu$  no eixo  $x$  e  $\alpha^2$  no  $y$  e extrapolando a porção linear do espectro até  $\alpha h\nu = 0$ , uma vez que, nessa condição, a energia do fóton  $h\nu = E_g$ .

### 3.2.4 AFM

As imagens de AFM foram tiradas no equipamento JPK Instruments NanoWizard, no Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ. Foram tiradas, de cada amostra, imagens de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  e de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , no modo de contato.

### 3.2.5 Curva IV – corrente-tensão

As medidas foram realizadas no INMETRO, polo Xerém, no Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR), da Divisão de Metrologia de Materiais. O equipamento utilizado foi uma fonte de tensão Keithley 2400 SourceMeter, com programa de voltagem entre  $-2 \text{ V}$  e  $2 \text{ V}$ . A tensão é variada por degraus ajustados em  $0,02\text{V}$  e a própria fonte mede a corrente gerada com a tensão aplicada.

A técnica utilizada foi o método de duas pontas – mede-se a corrente gerada quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois pontos da amostra. O teste foi feito em duas condições: com o filme depositado sobre uma camada de ITO e diretamente sobre o vidro. Sobre o filme deposita-se, por evaporação térmica, contatos de prata. A medida é feita, então, entre dois desses contatos.

### 3.2.6 Determinação da espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um perfilômetro da Bruker, modelo DektaXT, no Laboratório de Engenharia de Superfícies da COPPE/UFRJ. Durante todas as deposições, uma máscara de papel alumínio foi utilizada para se ter um degrau, a partir do qual fosse possível realizar as medidas de espessura dos filmes.

## 4. DISCUSSÃO E RESULTADOS

### 4.1 Raman

Realizou-se o ensaio com os materiais nas duas condições, com e sem aquecimento, depositados sobre vidro ótico.

#### 4.1.1 Carbono

A Figura 11 mostra o espectro Raman dos filmes de carbono.

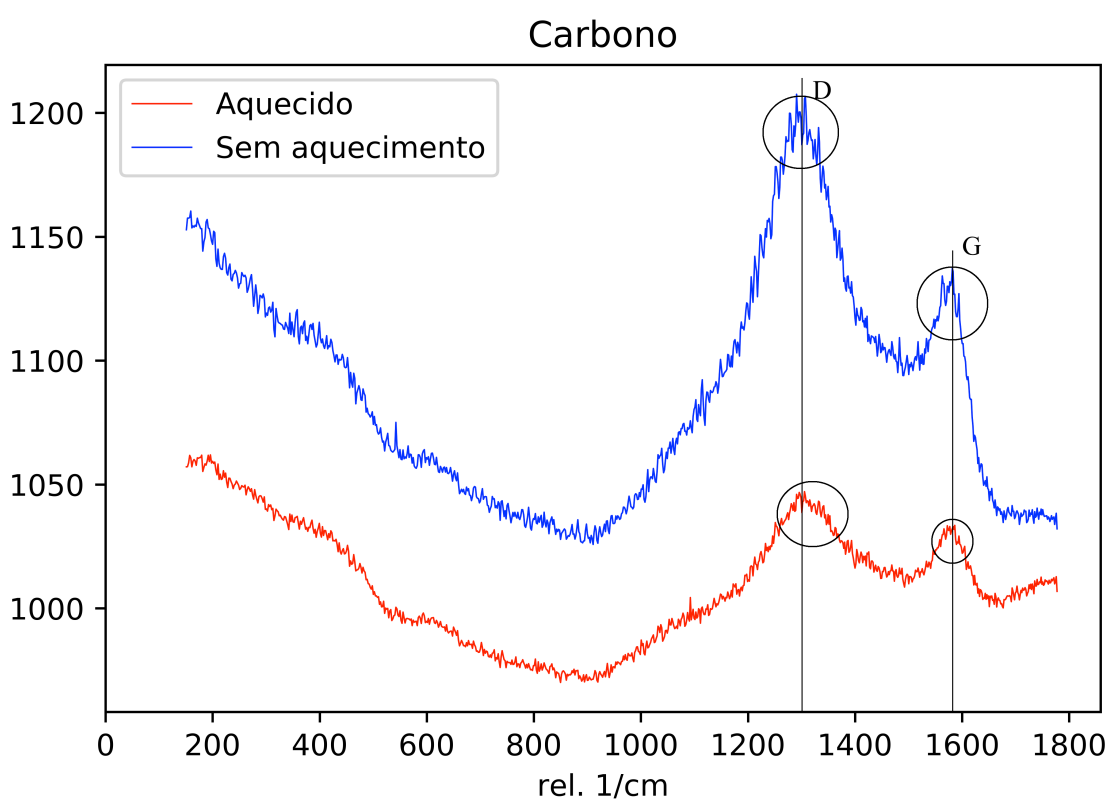


Figura 11: Espectro Raman dos filmes de carbono.

Verifica-se, em ambas as amostras, claramente as bandas D e G do carbono. No entanto, é visível que a relação entre as intensidades destas se altera com o tratamento térmico, indicando uma mudança no grau de ordenação da estrutura do material.

A razão  $I_D / I_G$  da amostra sem aquecimento é consideravelmente maior do que a do filme depositado com aquecimento. Este resultado condiz com o esperado, uma vez que se espera que um substrato aquecido forneça energia ao filme, aumentando, assim, o grau de ordenação deste. Além disso, as altas temperaturas podem, também, eliminar defeitos como átomos de gases adsorvidos.

Enquanto o filme sem aquecimento apresentou o espectro típico de uma estrutura de carbono amorfo, sem definição clara das bandas, no aquecido as bandas se tornam mais pronunciadas, apresentando o espectro nano grafite tratado a altas temperaturas (CHU e LI, 2006).

O resultado da temperatura, portanto, foi parecido ao reportado por LAUER e DUPLESSIS, 1993, confirmando que com o aumento na temperatura do substrato obtém-se uma melhor definição das bandas. Uma banda D maior não significa necessariamente, como explicado anteriormente, que a proporção de carbono desorganizado aumentou. Se o carbono é, de fato, grafítico, esse aumento pode ocorrer devido a uma diminuição no tamanho dos cristais de grafite (TUINDRA e KOENIG, 1970).

Pode-se concluir, portanto, que o fornecimento de energia ao substrato, por meio do aquecimento a 620°C, cria melhores condições para a formação de um filme mais cristalino. O espectro Raman obtido leva à crença de que um filme de nano grafite foi produzido.

Resta, todavia, uma pergunta: por que um dos filmes apresentou espectro característico de um filme de carbono amorfo, enquanto o outro, produzido nas mesmas condições, apresenta, mesmo que em intensidades bem diferentes, as duas conhecidas bandas D e G? Como a razão  $I_D / I_G$  na primeira amostra é bem elevada, é difícil de se acreditar que esta apresente uma estrutura organizada, como no caso do nano grafite. Essa diferenciação de espectros pode se dar graças a ligeiras mudanças nos processos. Talvez a inserção de impurezas inerente à técnica de *sputtering* seja a responsável pelos espectros diferentes, ou até mesmo ligeiras mudanças na taxa de deposição filme. Esses fatores podem, de alguma forma, ter facilitado a ordenação, mesmo que em pequena ordem, uma porção do filme. Para um maior esclarecimento, estudos mais aprofundados devem focar na influência dos parâmetros de deposição no espectro Raman.

#### 4.1.2 Óxido de zinco

A Figura 12 mostra o espectro Raman dos filmes de óxido de zinco. As bandas relativas aos modos A1 longitudinal óptico (LO) e transversal óptico (TO), e ao modo E de vibração do ZnO podem ser visualizadas, bem como um abanda relacionada ao Zn(OH)<sub>2</sub>.

O resultado é similar ao encontrado na literatura, como reportado por TERASAKO *et al.*, 2010. Nota-se claramente que o tratamento térmico não influenciou o material. Os picos A1 e E2 são característicos do óxido de zinco – o modo de vibração A1 é originado por defeitos como vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de Zn (ISMAIL e ABDULLAH, 2013). Por outro lado, o pico presente ao redor de 790 cm<sup>-1</sup> é referente à presença de uma segunda fase, Zn(OH)<sub>2</sub>. Curiosamente, as duas amostras apresentaram este pico, contrariando esses autores, que obtiveram

esta fase em baixas temperaturas de deposição, mas a eliminaram com um aumento de temperatura. Essa fase pode ser formada devido a presença de impurezas no substrato ou na câmara.

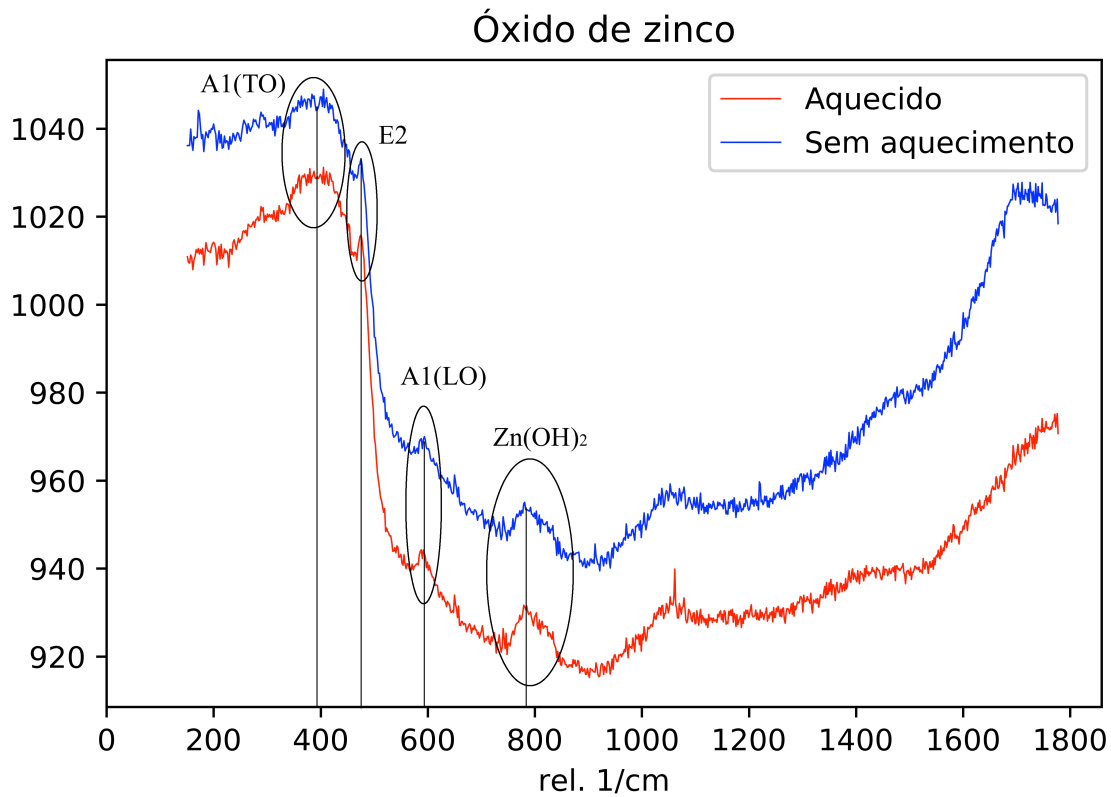


Figura 12: Espectro Raman das duas amostras de óxido de zinco.

## 4.2 XPS

Em todas as amostras a caracterização foi feita da seguinte forma: primeiramente realizou-se a medida do espectro em toda a faixa de energia para se identificar os picos principais, determinando-se, assim, a composição química do material. Depois disso, realizou-se outra medida com maior resolução nos picos característicos, de forma a se analisar estes também.



## 4.2.1 Carbono

Abaixo estão as Figuras 13 e 14, apresentando, respectivamente, os espectros da amostra aquecida e da sem aquecimento na faixa de energia de 0 a 1000 eV. Como nota-se, ambos os espectros são similares, apresentando o pico característico do carbono nos arredores de 285 eV. Já o pico em aproximadamente 550 eV é referente ao oxigênio, provavelmente resultado do oxigênio adsorvido na superfície do filme.

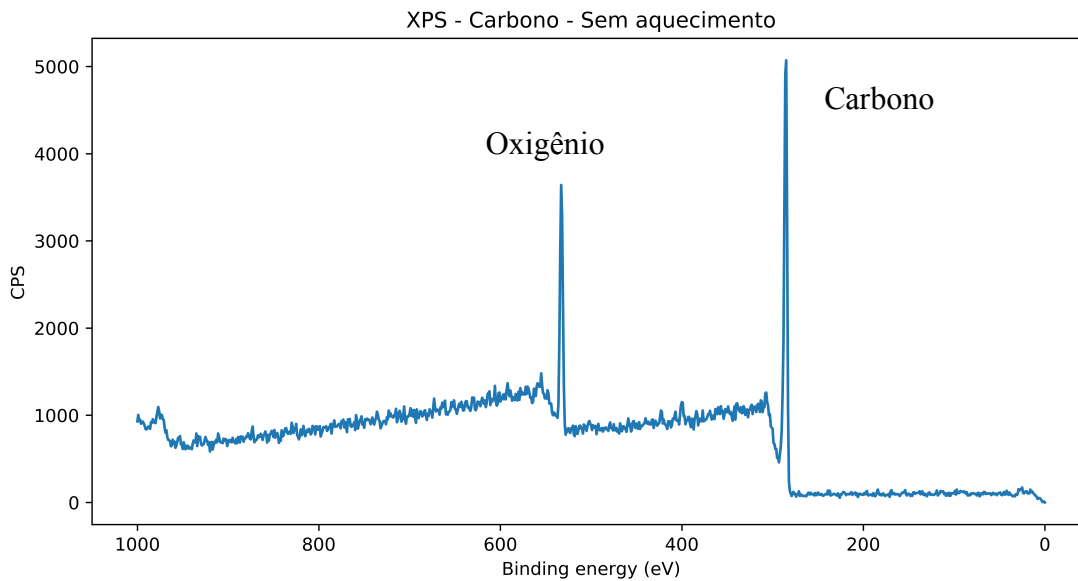


Figura 13: espectro XPS do filme de carbono sem aquecimento.

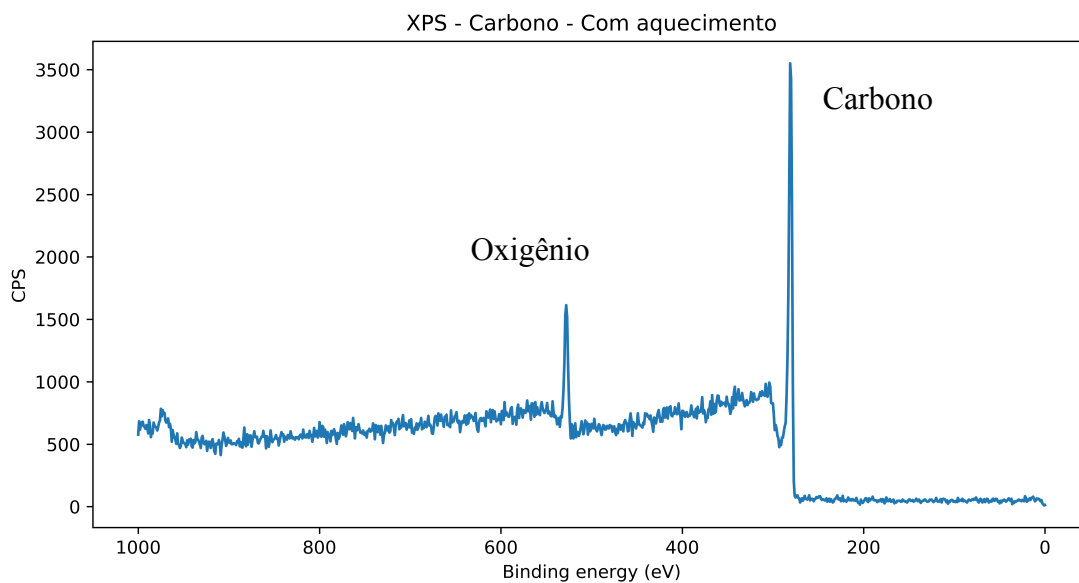


Figura 14: espectro XPS do filme de carbono com aquecimento.

Já a Figura 15 apresenta o resultado do espectro de alta resolução na região do pico do carbono. Estão representadas as duas curvas, tanto da amostra sem o tratamento térmico, quanto a com, para que se possa comparar as diferenças.

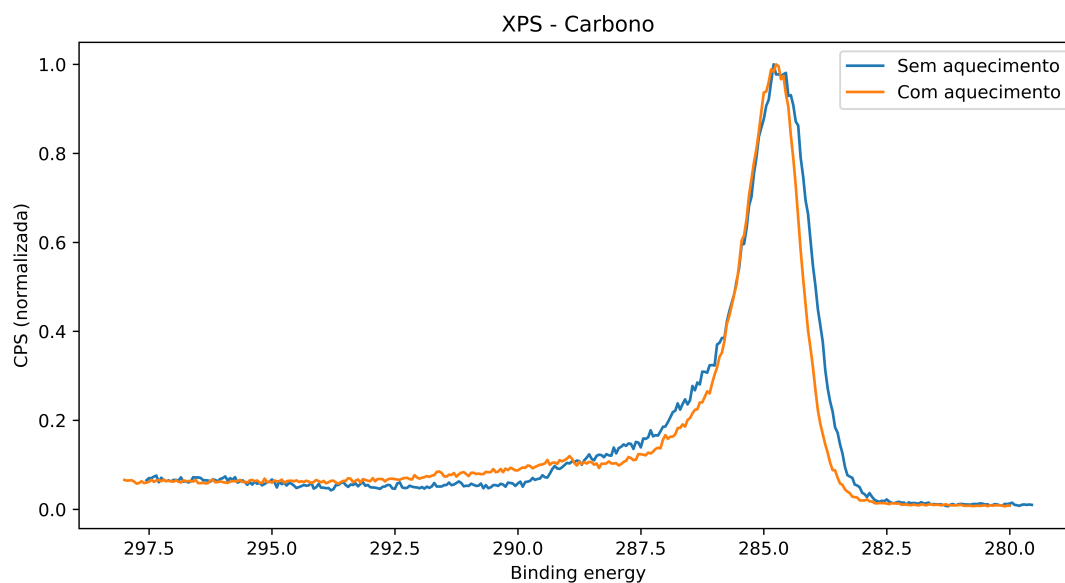


Figura 15: espectro XPS das duas amostras na região do pico do carbono.

Comparando as duas curvas, verifica-se que o aquecimento levou a um pico ligeiramente mais estreito, significando uma menor quantidade de defeitos (ESTRADE-SZWARKOPF, 2004). No entanto, ele também apresenta uma menor inclinação na diminuição da contagem, na região perto de 290 eV. De acordo com ESTRADE-SZWARKOPF (2004), que realizou a deconvolução completa de picos de grafite, esta região está associada às transições  $\pi$ - $\pi$ , cuja intensidade depende do grau de ordenação do material. Aqui é mostrado que o tratamento térmico, como esperado, leva a um aumento no grau de ordenação dos filmes.

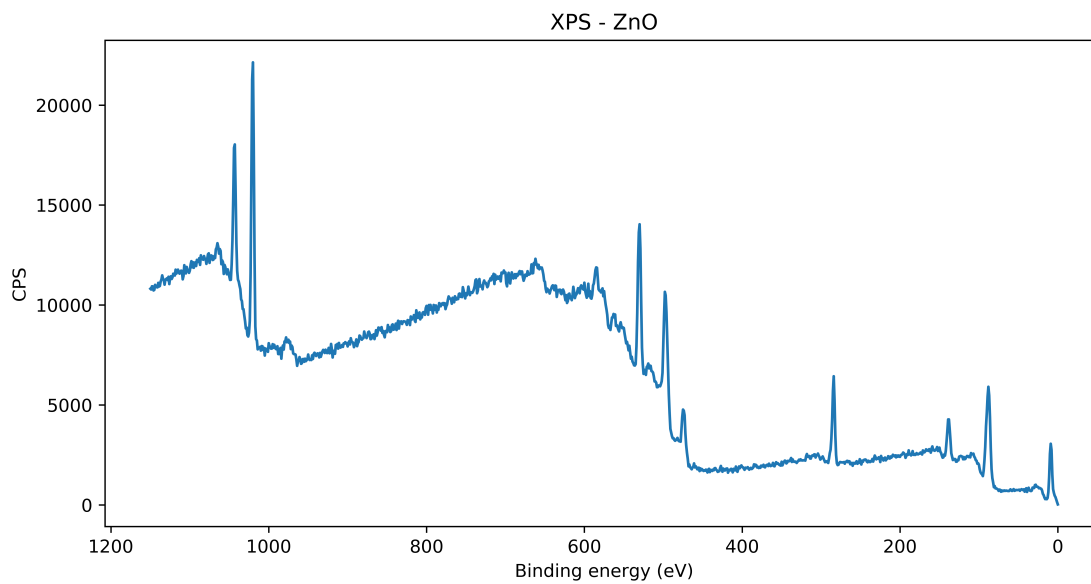
#### 4.2.2 Óxido de zinco

A seguir, o espectro do XPS do ZnO sem aquecimento em toda a faixa de energia.

Como esperado, obteve-se o espectro característico do óxido de zinco. Para uma melhor análise, realizou-se o teste em duas regiões características – entre 1000 e 1050 eV, para os picos Zn-2p, e entre 520 e 540 eV, para os picos O-1s. Estas estão apresentadas nas figuras abaixo.

O espectro nesta região entre 1010 e 1050 eV é bem comum, apresentando os dois picos referentes ao zinco, como descrito na literatura (DEROUBAIX e MARCUS, 1992).

A presença de dois picos O-1s corroboram os resultados já observados pela espectroscopia Raman. Tais picos possivelmente indicam a coexistência de fases como Zn(OH)<sub>2</sub> ou de vacâncias de oxigênio no filme de ZnO.



*Figura 16: espectro XPS do ZnO sem aquecimento.*

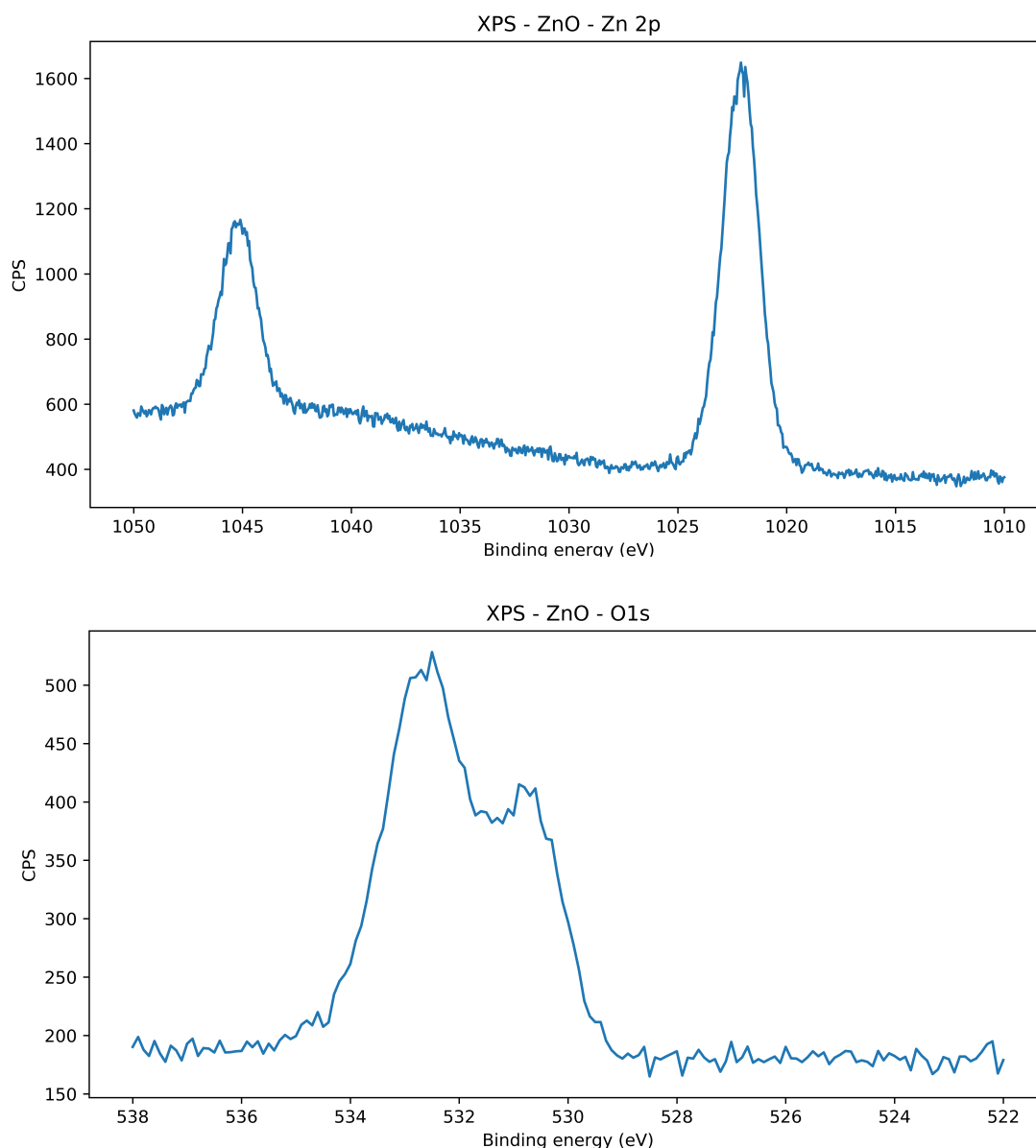


Figura 17: espectro XPS do ZnO na região do pico Zn-2p (acima) e do O-1s (abaixo).

## 4.3 AFM

### 4.3.1 Carbono

Abaixo estão demonstradas, nas Figuras 18 e 19, as imagens obtidas pelo AFM das amostras de carbono, tanto aquecidas quanto não. Não se pode notar grandes diferenças entre as duas imagens, indicando que o tratamento térmico não teve muita influência aparente na morfologia dos filmes. Este resultado é inesperado, uma vez que o espectro Raman levava a crer que a amostra aquecida apresentaria um maior grau de cristalização.

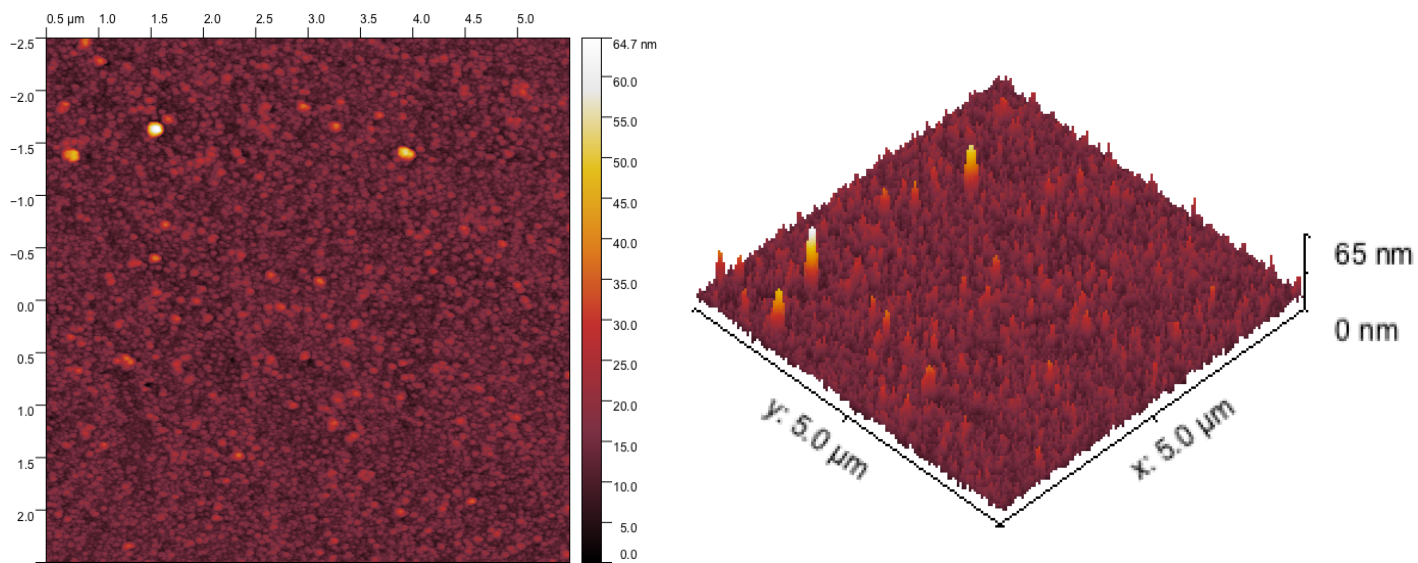


Figura 18: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de carbono não aquecidos.

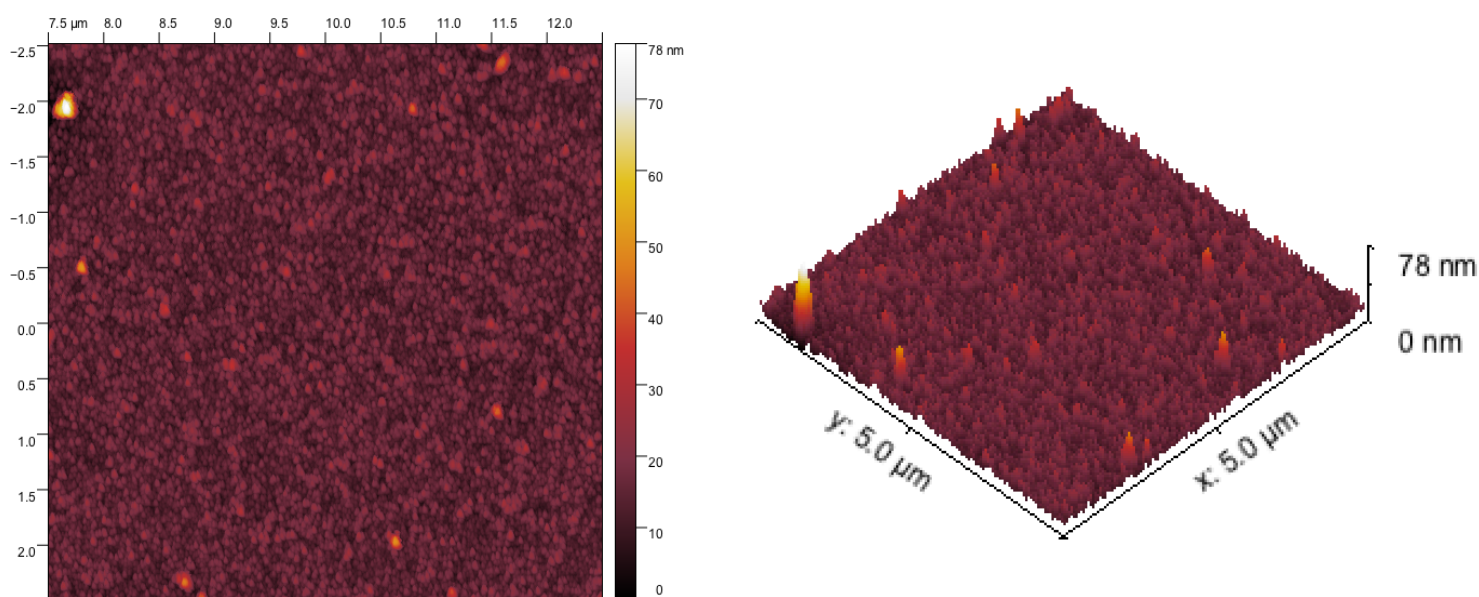


Figura 19: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de carbono aquecidos.

### 4.3.2 Óxido de Zinco

As Figuras 20 e 21 apresentam as imagens da microscopia de força atômica dos filmes de óxido de zinco.

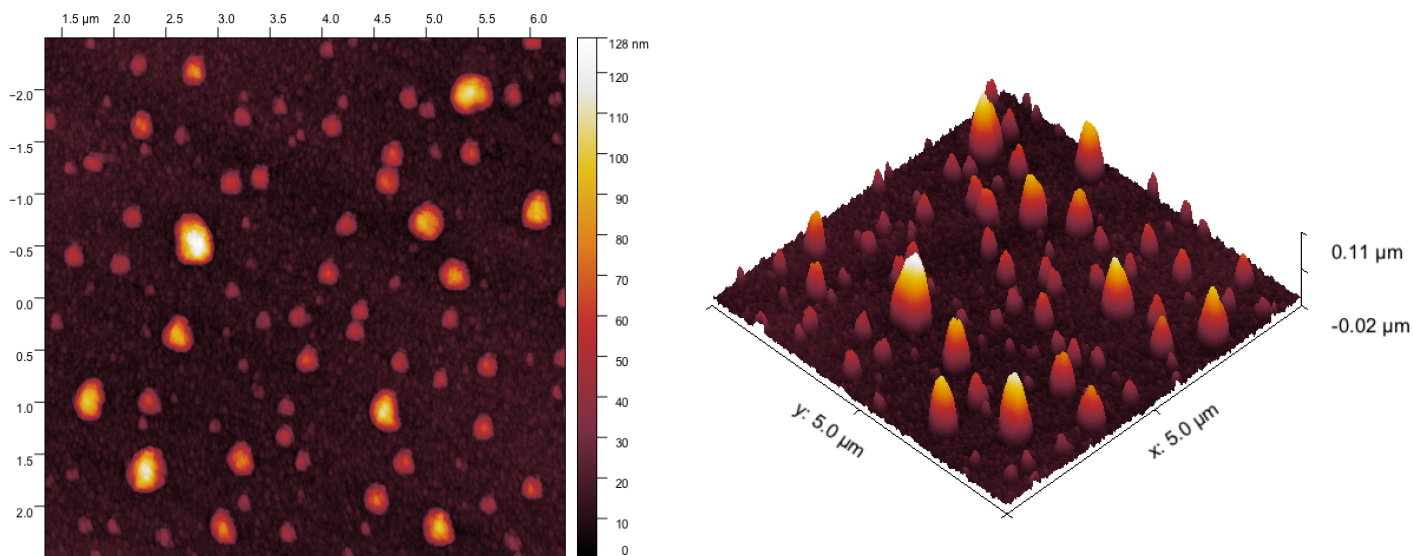


Figura 20: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de óxido de zinco não aquecidos.

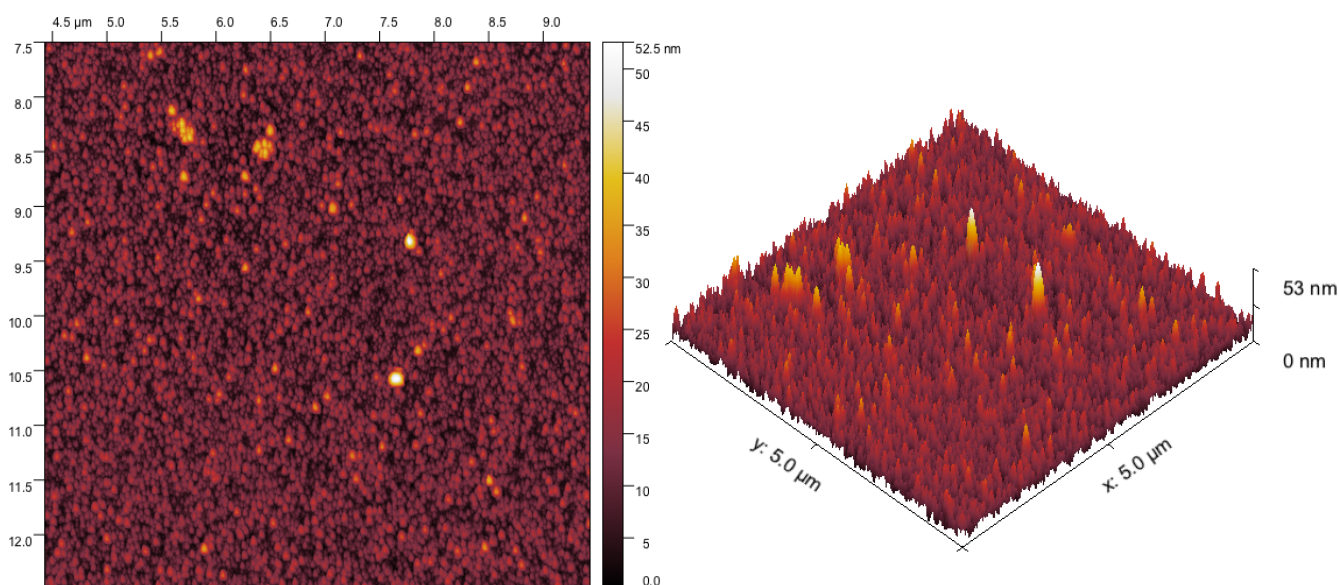


Figura 21: imagens obtidas pelo AFM dos filmes de óxido de zinco aquecidos.

Já no caso de filmes de óxido de zinco, observa-se nas figuras 20 e 21 que há uma clara influência do tratamento térmico na morfologia destes filmes, resultando em uma enorme diferença entre as duas imagens. A amostra sem aquecimento apresenta grãos mais alongadas na direção perpendicular ao filme, isto é, na direção basal da estrutura hexagonal. Esses grãos possuem dimensões na ordem de 100nm, como pode ser visto na imagem tridimensional da microscopia. Já a base do filme apresenta uma estrutura bem uniforme. Torna-se evidente, portanto, que o filme cresceu sem uma orientação preferencial.

Por outro lado, as amostras submetidas ao tratamento térmico apresentam uma estrutura muito mais homogênea, com uma aparente direção preferencial de crescimento – a direção basal. A maioria dos grãos possui tamanhos similares, com algumas exceções. Entretanto, diferentemente do outro

caso, aqui os maiores grãos apresentam dimensões de aproximadamente 50 nm, enquanto que na outra imagem os grãos aparentam ser bem maiores.

Isso indica que o aquecimento do substrato durante a deposição, favoreceu a nucleação, implicando, assim, na formação de muitos grãos de dimensões menores.

## 4.4 UV VIS

### 4.4.1 Transmitância

Os parâmetros utilizados no ensaio foram os já citados no capítulo 3.2.3.

#### 4.4.1.1 Carbono

As amostras de carbono tinham 80 nm de espessura e apresentaram o espectro de transmitância, mostrado na Figura 22.

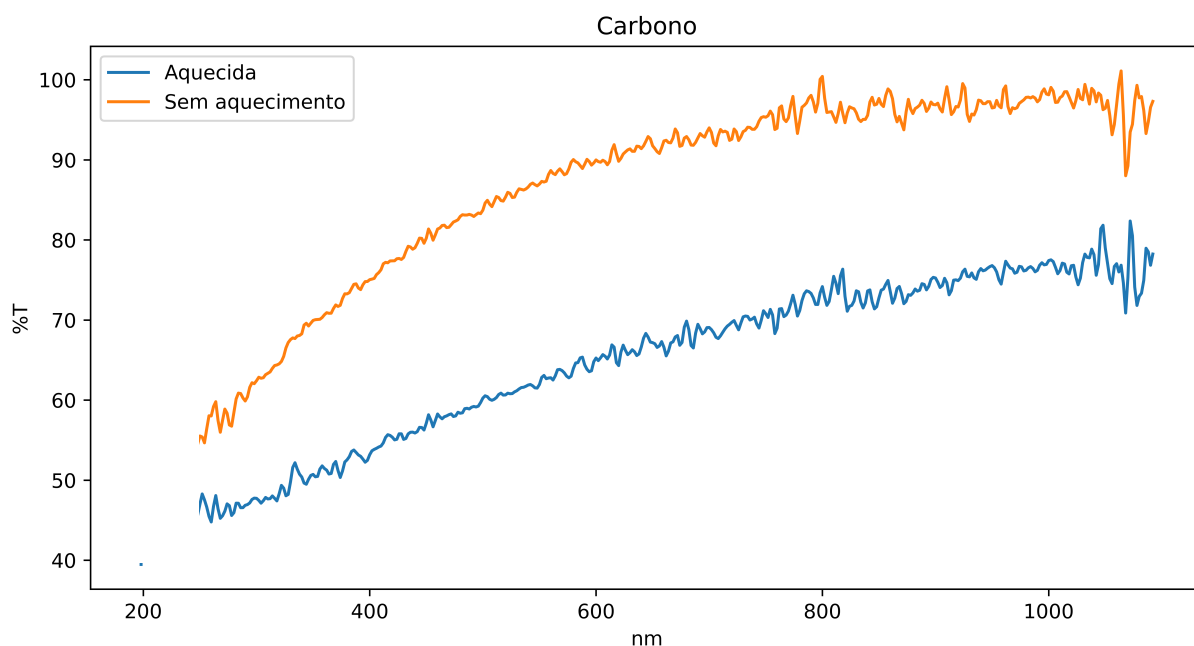


Figura 22: espectro de transmitância de duas amostras de carbono - uma depositada sem aquecimento e outra a 620°C

Nota-se que os dois filmes de carbono apresentam alta transparência para comprimentos de onda acima de 1000 nm e que esta transparência diminui para comprimentos de onda abaixo de 600 nm. É interessante notar que a amostra sem aquecimento apresenta uma maior transmissão do que a aquecida. Essa discrepância pôde ser notada a olho nu, pois a amostra aquecida é claramente mais escura do que a outra. Um dos motivos para isso pode ser o maior grau de grafitação dessa quando comparada àquela, dado pela maior temperatura de deposição. O aumento na temperatura do

substrato favorece a cristalização, pois fornece energia aos átomos / moléculas incidentes, aumentando a taxa de crescimento dos cristais.

No entanto, mesmo com a absorção de parte da luz incidente, os filmes, ainda assim, apresentam transmitância relativamente alta, principalmente para os fótons de menor energia. Sua aplicação, portanto, em dispositivos optoeletrônicos, que requerem alta transparência, principalmente à luz visível, não deve ser descartada.

#### 4.4.1.2 Óxido de zinco

Já com o óxido de zinco, mediu-se a transmitância em quatro amostras – duas de 500nm de espessura, uma aquecida e outra não; e as outras duas com menor espessura (80 nm), também uma aquecida e outra não. Os filmes de 500nm apresentaram comportamento similar: transmitância quase nula na região

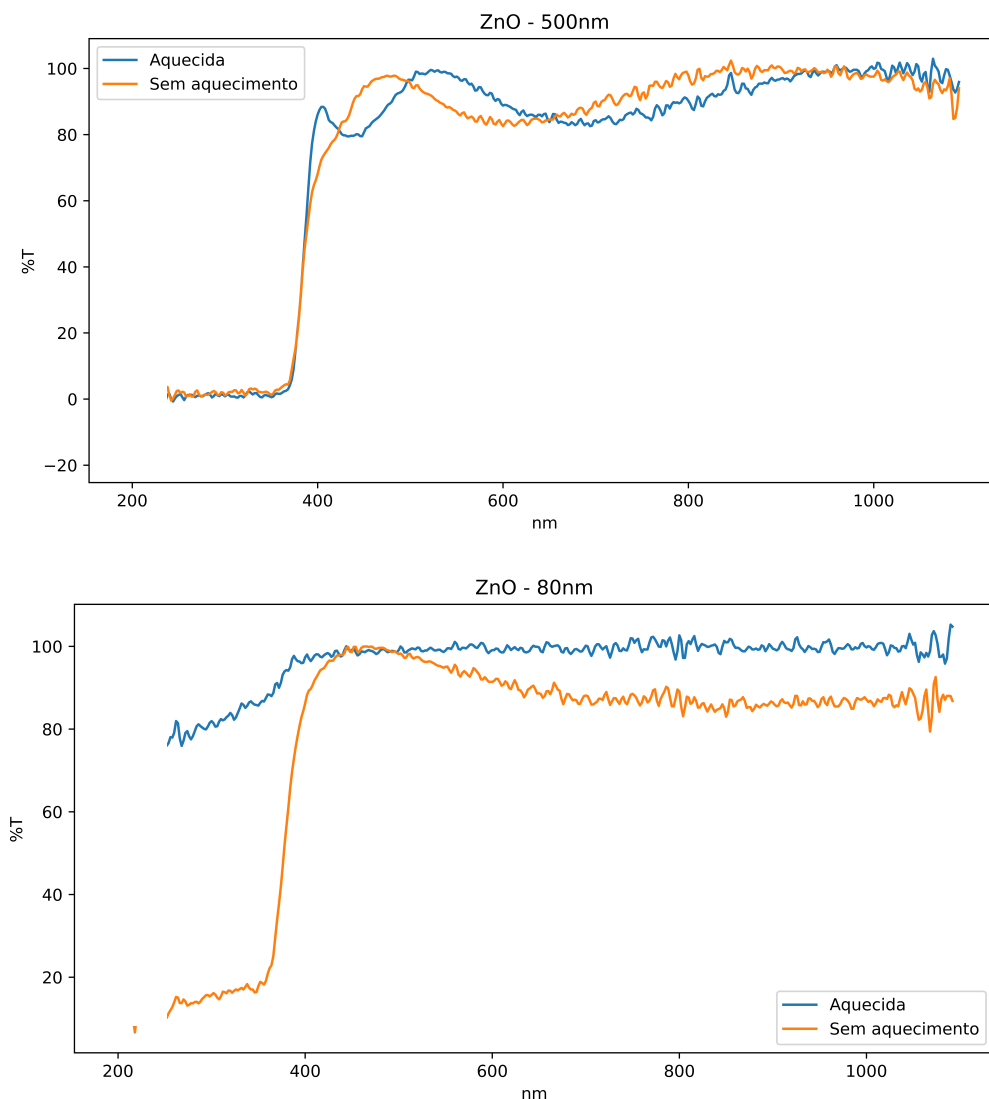


Figura 23: espectros de transmitância do óxido de zinco.

de radiação de alta energia, com comprimentos de onda até aproximadamente 380nm. Em seguida, a



transmitância rapidamente subiu até quase 100%, e manteve-se na faixa de 80 a 100% até o fim do espectro, em 1100nm. Essa oscilação ocorre principalmente devido à reflexão interna da luz dentro do filme e substrato. O óxido de zinco é, portanto, um excelente filtro para a radiação ultravioleta, sendo muito utilizado em sensores deste tipo de radiação (ULIANOVA *et al.*, 2015).

Já os filmes mais finos, por outro lado, apresentaram uma discrepância de medidas. Enquanto o filme sem aquecimento apresentou o resultado semelhante ao das amostras mais espessas, o aquecido se comportou de forma diferente: não absorveu a radiação ultravioleta tão efetivamente. Esta diferença, no entanto, pode se dar por desvios na espessura dos dois filmes. O aquecido pode, de fato, ser menos espesso que o outro e, assim, não absorver a radiação por ser muito fino.

#### 4.4.2 Determinação do *band gap* ótico

A Figura 24 mostra a extrapolação da reta na região linear das curvas de  $h\nu$  por  $\alpha^2$ .

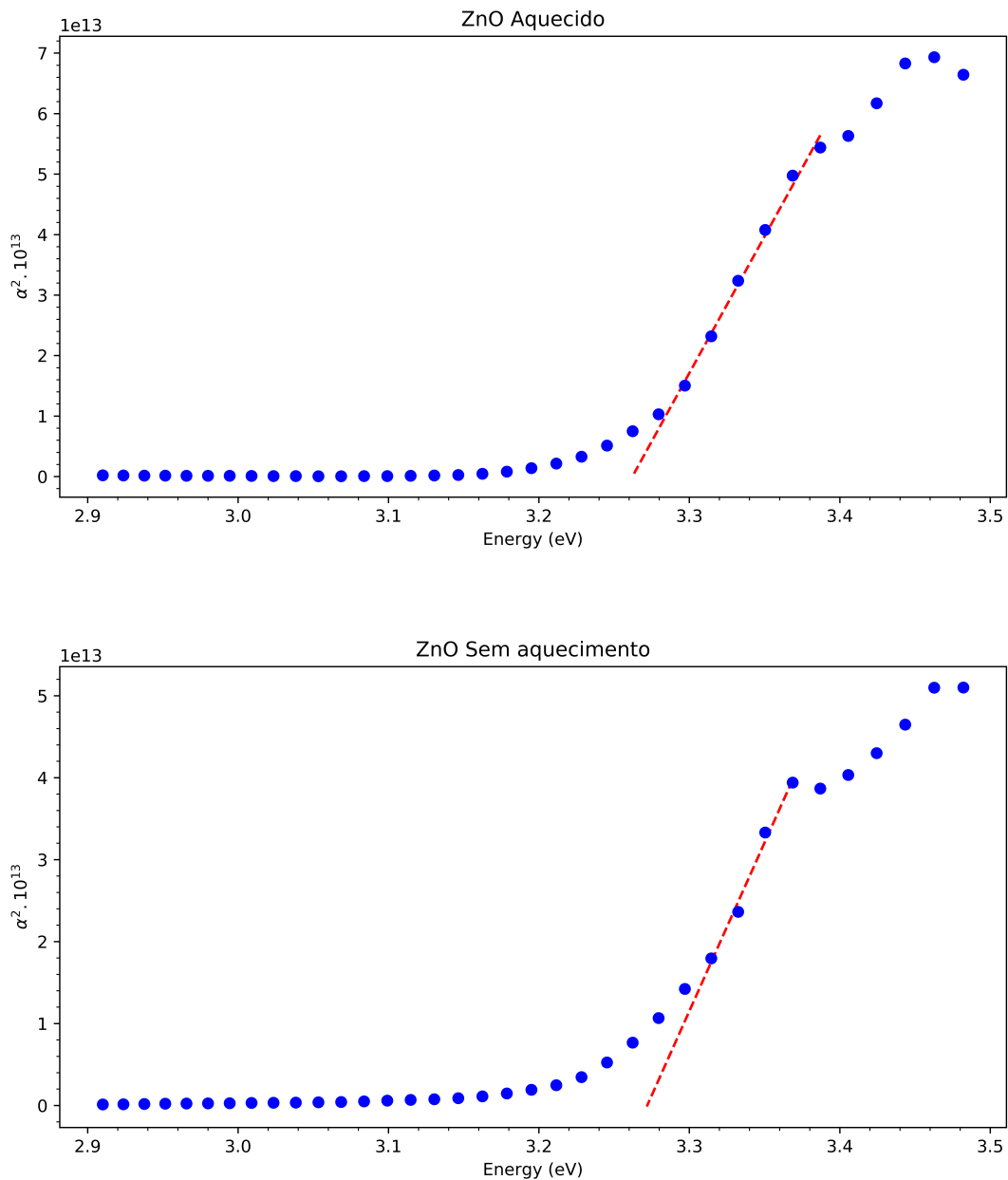


Figura 24: extrapolação da porção linear do gráfico de energia do fóton ( $h\nu$ ) pelo quadrado do coeficiente de absorção.

Pelas imagens, deduz-se a energia do *gap* ótico para os filmes nas duas condições em, aproximadamente, 3,26 eV. Há uma elevada incerteza atrelada a esse valor, devido à dificuldade em se limitar a porção linear da curva. No entanto, este valor está bem de acordo com o encontrado na literatura, que varia de 3,2 a 3,3 eV (GUMUS *et al.*, 2006).

Um interessante resultado dessa análise é que a temperatura do substrato durante a deposição não afeta as propriedades óticas do material, já que nem a transmitância nem o *gap* ótico sofreram alterações consideráveis.

## 4.5 Curva IV

As medidas elétricas foram feitas em dois tipos de filme – depositado sobre uma camada de ITO e, depois, diretamente sobre o vidro. Para referência, está mostrado na Figura 26 abaixo o comportamento condutor somente do filme de ITO. Verifica-se que o material apresenta um comportamento claramente ôhmico, com a corrente ou, neste caso, o fluxo de corrente, variando linearmente com a voltagem aplicada.

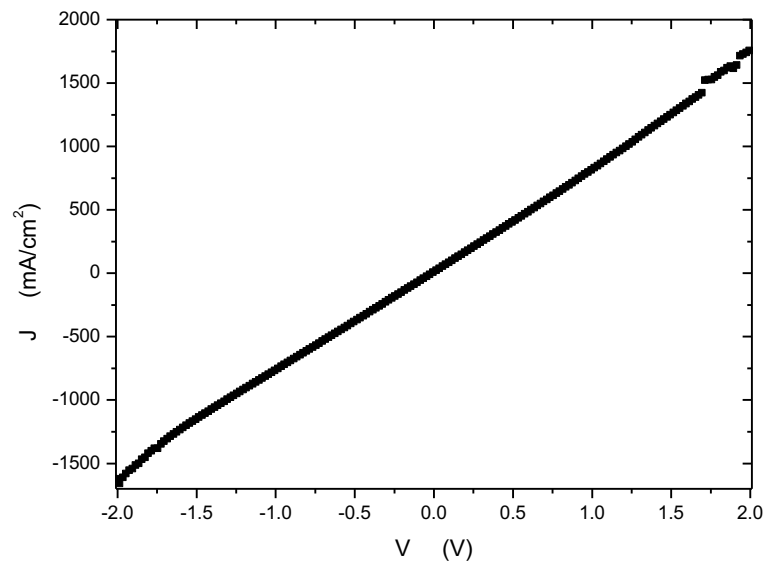


Figura 26: curva de fluxo de corrente em função da tensão aplicada para o ITO.

Uma observação importante a ser feita é que algumas curvas apresentarão os valores do fluxo de corrente  $J$  em função da voltagem aplicada  $V$ , enquanto outras darão a corrente  $I$  em função da voltagem aplicada  $V$ . Para se ter uma análise consistente, todavia, é necessário que as unidades sejam as mesmas. Isso não foi feito nas imagens pois as medidas foram realizadas em ambiente externo à UFRJ e os resultados foram enviados já como imagens. A transformação de unidades será, portanto, sempre comentada durante a discussão.

## 4.5.1 Carbono

### 4.5.1.1 Sobre ITO

Abaixo encontram-se os resultados obtidos para o fluxo de corrente dos filmes de carbono depositados sobre o ITO, tanto para os filmes que não passaram por tratamento térmico quanto para aqueles que passaram.

J(V) – Carbono sobre ITO – sem aquecimento

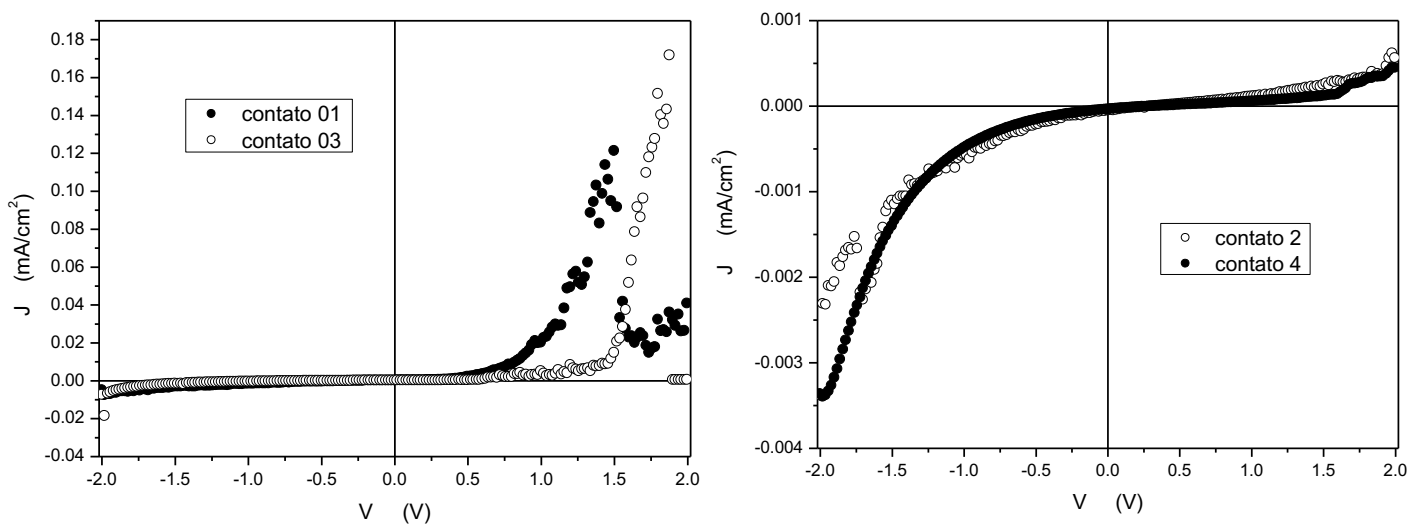


Figura 27: curva do fluxo de corrente  $J$  em função da tensão aplicada  $V$  para os filmes de carbono sem aquecimento sobre ITO.

Nota-se um claro comportamento de dispositivo semiconductor, apresentando o característico comportamento de retificador, percebido pela assimetria bem definida. Nos contatos 1 e 3, entretanto, observou-se um possível processo de degradação para tensões a partir de 1,5 e 1,75V, respectivamente, notável devido à brusca queda de corrente medida a partir destes valores. Isto pode ser causado por diversas razões, como, de fato, uma degradação química, ou até mesmo por alterações físicas e estruturais locais.

Já os contatos 2 e 4 não apresentaram esse fenômeno. Por outro lado, as correntes medidas foram significativamente inferiores na polarização direta. Isso pode ser indicativo de regiões com diferentes espessuras ou um processo de degradação mais sério, podendo, inclusive, ser resultado de uma reação com impurezas.

Não deixa de ser curioso, no entanto, que contatos próximos apresentem comportamento retificador invertido – isto é, que o contato 1 apresente comportamento diferente do 2 e similar ao 3. Isto pode ser consequência da formação de conseguintes regiões semicondutoras dopadas do tipo n e

do tipo p. Porém, para se identificar os reais motivos deste comportamento, estudos mais aprofundados tornam-se necessários.

A Figura 28 mostra, agora, a curva para a amostra submetido ao tratamento térmico.

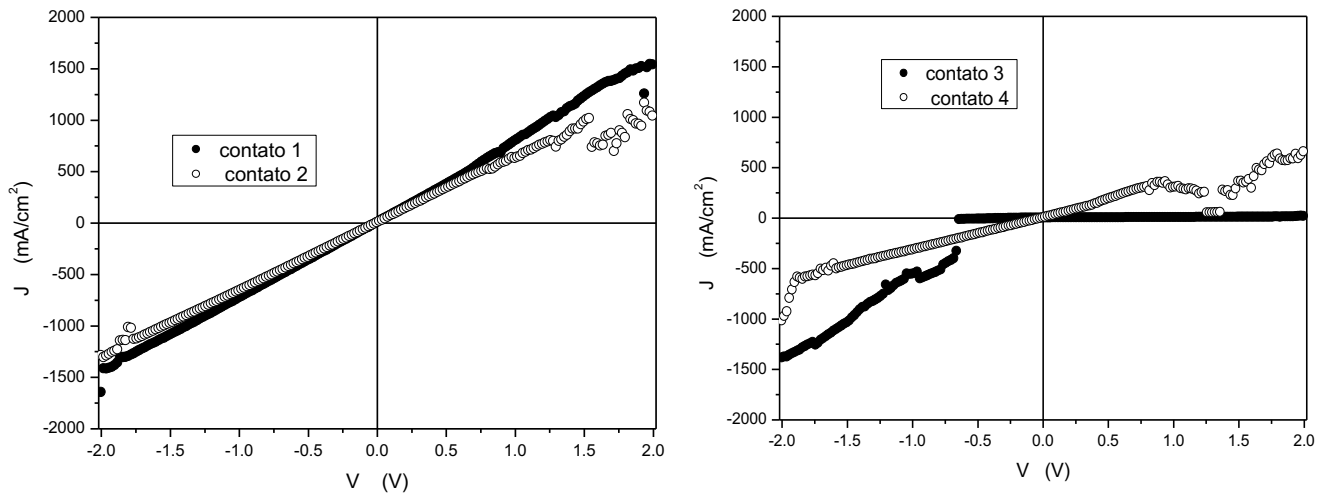


Figura 28: curva do fluxo de corrente  $J$  em função da tensão aplicada  $V$  para os filmes de carbono com aquecimento sobre ITO.

Essas curvas tornam bem evidente a influência do tratamento térmico sobre as amostras. O aquecimento fez com que os contatos 1 e 2 apresentassem um claro comportamento ôhmico, ou seja, um comportamento linear entre corrente e tensão, em vez do comportamento semiconductor apresentado anteriormente. Já os resultados dos contatos 3 e 4 indicam uma eventual degradação, como comentado anteriormente. A diferença entre os contatos pode, mais uma vez, ser resultado de heterogeneidades no filme.

Apesar disso, o comportamento ôhmico obtido é, ainda assim, um bom indicativo da condutividade do material - ao que tudo indica, o tratamento térmico leva à produção de um filme de boa condutividade elétrica.

Para se complementar a análise, no entanto, torna-se necessário o estudo do comportamento elétrico dos filmes depositados diretamente sobre o vidro.

### 4.5.1.2 Sobre Vidro

A Figura 29 apresenta as curvas obtidas a partir dos filmes de carbono depositados diretamente sobre o vidro, sem tratamento térmico. Diferentemente das curvas acima, que apresentava o fluxo de corrente  $J$  em função da voltagem, neste caso as curvas são da corrente  $I$  em função da voltagem. As medidas foram feitas em duas amostras de dimensões diferentes, e, conseqüentemente, de áreas transversais diferentes. A área transversal da amostra 2 é 10 vezes menor do que a da amostra 1, uma vez que tanto a espessura do filme quanto a largura do substrato têm valores diferentes. Transformando a corrente  $I$  em fluxo de corrente  $J$ , portanto, verifica-se que as duas amostras apresentam comportamentos muito parecidos.

I(V) – Carbono sobre vidro

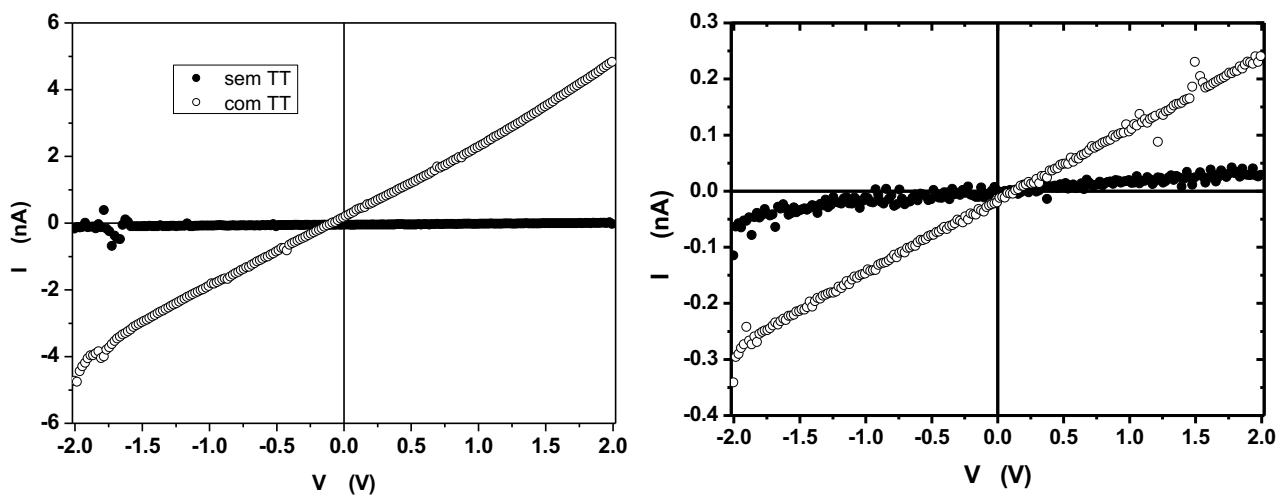


Figura 29: curva de  $I$  em função da tensão aplicada  $V$  para os filmes de carbon depositados sobre vidro, com e sem aquecimento

Nenhum dos filmes de carbono depositados diretamente sobre o vidro apresentaram comportamento semicondutor, como os depositados sobre ITO. Isso pode ser um indicativo de que o ITO influencia fortemente as propriedades físicas dos filmes de carbono. Além disso, aqui torna-se notória a influência do aquecimento nas propriedades do filme: enquanto os filmes não aquecidos apresentam comportamento quase que completamente resistivo, não apresentando uma variação da corrente com a voltagem aplicada, aqueles submetidos ao tratamento térmico apresentam comportamento ôhmico.

Torna-se claro que, a partir daqui, para a obtenção de filmes de carbono condutores depositados por *magnetron sputtering* é necessária a realização de aquecimento do substrato durante a deposição. No entanto, ainda são necessários estudos para se definir a temperatura ótima de deposição – aquela na qual os filmes apresentam maior condutividade – e, também, como a

temperatura influencia na morfologia dos filmes, e como esta afeta as propriedades físicas do material.

## 4.5.2 Óxido de zinco

### 4.5.1.1 Sobre ITO

Abaixo encontram-se as curvas de corrente em função da voltagem aplicada para os filmes de óxido de zinco sobre ITO.

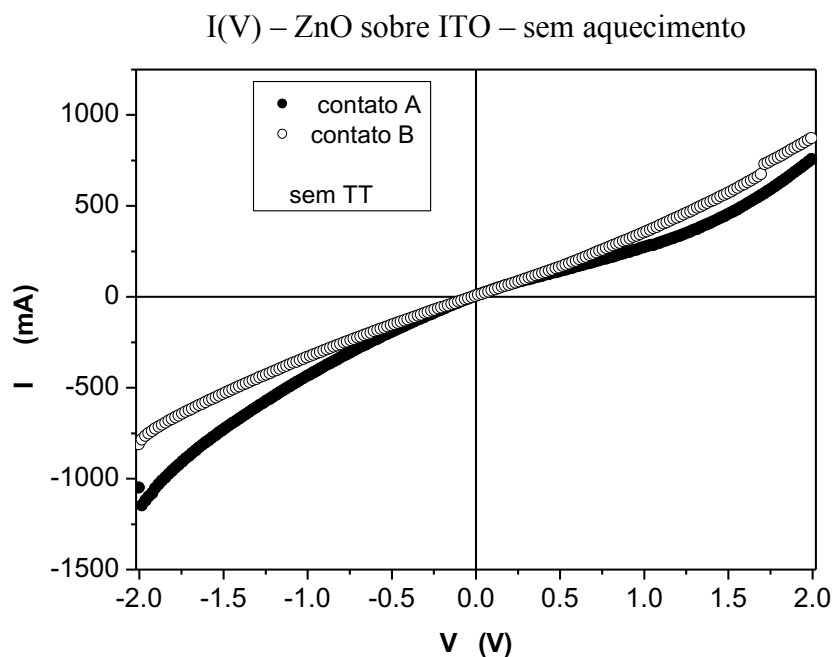


Figura 30: curva da corrente I em função da tensão aplicada V para os filmes de óxido de zinco sem aquecimento sobre ITO.

O filme sem aquecimento apresentou um comportamento de semicondutor, no limiar com o ôhmico. O contato A mostra um comportamento mais parecido com o de um semicondutor, com uma leve retificação simétrica. Já o B, um comportamento mais linear, embora possua um leve caráter retificador.

A seguir a análise será sobre os filmes de submetidos ao tratamento térmico. A Figura 31 apresenta os resultados obtidos.

Neste caso, os resultados apresentados mostram a variação do fluxo de corrente em função da tensão aplicada. Deixando os valores de lado por um momento, pode-se tirar conclusões sobre a condutividade do material exclusivamente baseado no formato da curva: os filmes aquecidos

apresentam claro comportamento linear. Isto mostra que o tratamento térmico tem como consequência a transformação do material de semicondutor em um condutor.

Diferentemente dos filmes de carbono sobre ITO os de óxido de zinco não apresentaram degradação sob tensões mais elevadas, o que pode significar uma maior estabilidade química e física destes.

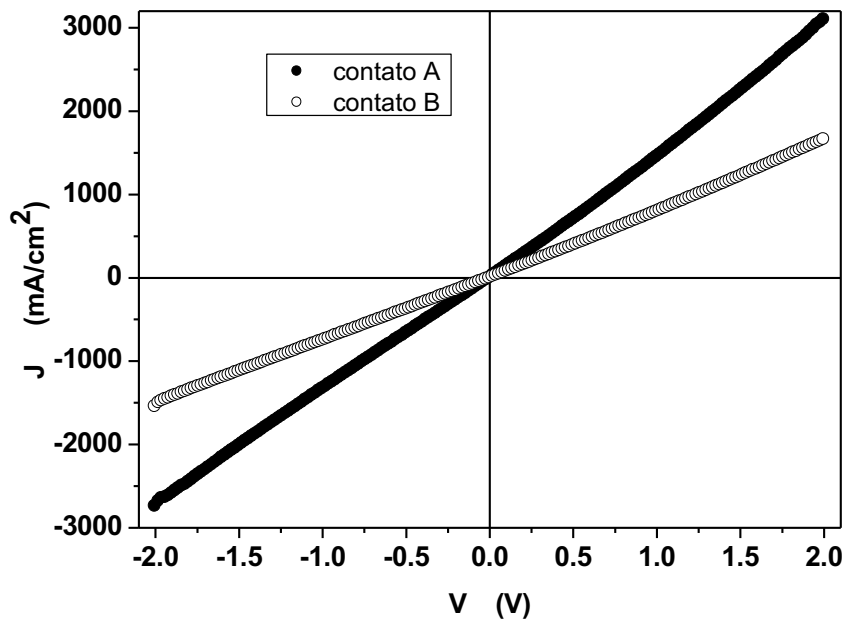


Figura 31: curva do fluxo de corrente J em função da tensão aplicada V para o filme de óxido de zinco com aquecimento sobre ITO.

#### 4.5.1.2 Sobre Vidro

Agora, assim como feito anteriormente, serão analisados os filmes de óxido de zinco depositados diretamente sobre o vidro. A Figura 32 mostra as curvas obtidas.

Mais uma vez, o material depositado diretamente sobre o vidro apresenta comportamento isolante quando não há um tratamento térmico. Quando submetido ao tratamento, todavia, o comportamento muda bruscamente para o ôhmico, característica de um material condutor. Como o material apresenta comportamento linear, é possível, a partir dessa curva, calcular-se a resistência do filme entre os contatos medidos. Uma vez que esta é a razão  $V / I$  entre a voltagem aplicada V e a corrente elétrica medida I. Conseqüentemente, consegue-se também obter a resistividade do material. Para este material, portanto, obteve-se um valor de resistividade  $\rho = 1,9 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ . Este valor está abaixo do encontrado na literatura (ELLMER, 2000). Porém, de fato, o tratamento térmico teve um efeito extremamente positivo, uma vez que sem ele o material apresentava comportamento isolante.



KIM, PARK e MA (1997) relataram a influência da temperatura do substrato na resistividade do material, e relataram que o ponto ótimo é em 150°C – acima disso há uma queda na mobilidade Hall e na concentração de portadores de carga, aumentando, assim, a resistividade. Portanto, estes valores elevados de resistividade, levando a uma baixa condutividade do material, podem ser explicados pela elevada temperatura de deposição.

Vale ressaltar, porém, que este estudo tem como objetivo também a definição dos parâmetros ótimos de deposição de um híbrido de carbono-óxido de zinco. Por isso foi usada a temperatura de 620°C, uma vez que IONESCU *et al.* (2015) reportaram a obtenção de grafeno condutor para aplicações em supercapacitores a esta temperatura. Pode-se, no entanto, com estes resultados, concluir que a deposição em temperaturas tão altas torna o material mais condutor do que se depositado sem aquecimento.

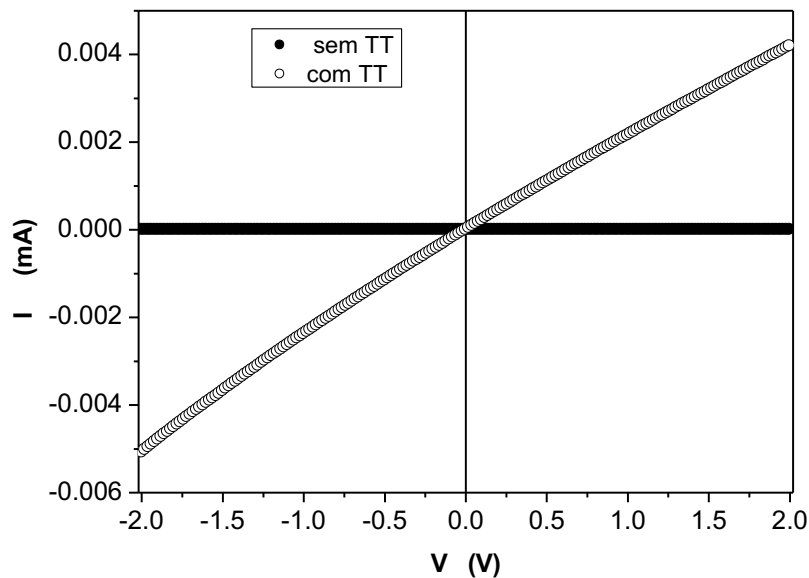


Figura 32: curva da corrente I em função da tensão aplicada V para os filmes de óxido de zinco sem aquecimento (marcadores pretos) e com aquecimento (marcadores brancos) sobre vidro.

## 5. CONCLUSÃO

Este estudo obteve como resultado filmes com boas propriedades físicas. As diversas técnicas de caracterização utilizadas apresentaram interessantes resultados. Ambos os materiais apresentaram boa estabilidade, transmitância elevada no visível, gap ótico adequado, morfologia e condutividade elétrica. Pode-se concluir, portanto, que eles podem se tornar boas opções para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos ou de armazenamento de energia.

A partir dos espectros Raman, pôde-se ter uma noção da estrutura química do material e de como a temperatura a altera. Além disso, analisou-se também a presença de impurezas nos materiais, provavelmente inerentes ao processo de fabricação dos filmes, e o grau de ordenação da estrutura cristalina destes. Os resultados do XPS levaram a uma análise mais aprofundada dessa composição química, possibilitando um entendimento da interação entre o material e os defeitos. Uma análise mais aprofundada dos espectros obtidos, infelizmente, não foi possível devido ao curto tempo e ausência de um software adequado para a realização da deconvolução total dos picos obtidos. Esta fica, logo, como sugestão para trabalhos futuros.

A análise através do AFM tornou possível a análise da morfologia dos filmes, e de como a temperatura a afeta. Pôde-se, ainda, relacionar a morfologia com as demais propriedades do material. Além disso, os testes de transmitância levaram a informações importantes – eles possibilitaram não só a obtenção do espectro de transmitância do filme com radiação de diversos comprimentos de onda, mas também a determinação do *gap* ótico do material. Esta é uma propriedade de extrema importância em dispositivos optoeletrônicos e, por isso, um resultado fundamental para uma análise completa. Os resultados obtidos foram condizentes com a literatura.

Por fim, os testes de condutividade levaram ao resultado final sobre o material: se ele seria, de fato, adequado ou não para a utilização em dispositivos optoeletrônicos. Os resultados obtidos indicaram que, se submetidos a um tratamento térmico, os dois materiais apresentam uma melhora significativa em sua condutividade elétrica. Contudo, infelizmente não foi possível a obtenção de um filme com propriedades elétricas ótimas. A definição dos parâmetros, portanto, para que se obtenha um valor de resistividade mínima para filmes destes materiais depositados por *magnetron sputtering* é, logo, mais uma sugestão de trabalhos futuros a serem desenvolvidos.

Diversos estudos ainda devem ser feitos a fim de, não somente se definir os melhores parâmetros de deposição para a obtenção das melhores propriedades dos materiais individualmente, como também sob quais condições torna-se possível a obtenção de um híbrido de óxido de zinco e grafite com propriedades adequadas.

Como sugestões para pesquisas futuras fica, então, a definição dos parâmetros ótimos de deposição para cada um dos dois materiais, estudos sobre a influência de impurezas nas propriedades físicas, estudos sobre a origem da condutividade nos filmes de grafite, estudos sobre a influência da temperatura na morfologia dos filmes depositados e como esta afeta as propriedades. Além disso, seria interessante verificar qual a influência que o ITO, por exemplo, exerce sobre a deposição de um filme, uma vez que os filmes depositados sobre ITO apresentaram curvas de condutividade completamente diferentes.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALAM, S.N., SHARMA, N. e KUMAR, L. **Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)**. Graphene, 6, 1-18, 2017
- BHOSLE, V., PRATER, J. T., YANG, F. *et al.* **Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications**. Journal of Applied Physics 102, 023501, 2007
- BINNIG, G., QUATE, C. e GERBER, C. **Atomic Force Microscope**. Physical Review Letters 56, 9, 930-934, 1986
- BOKOBZA L., BRUNEEL, J. e COUZI, M. **Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites**. Vibrational Spectroscopy 74, 57-63, 2014
- BROCK, S., DUAN, N., TIAN, Z. R. *et al.* **A Review of Porous Manganese Oxide Materials**. Chemical Materials 10, 2619-2628, 1998
- BUNN, C. **The Lattice-Dimensions of Zinc Oxide**. Proceedings of the Physical Society 47, 5, 835-842, 1935
- CHAUAN, R., TIWARI, N., SHIEH, H-P. *et al.* **Electrical performance and stability of tungsten indium zinc oxide thin-film transistors**. Materials Letters 214, 293-296, 2018
- CHEN, X. e MAO, S. **Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications**. Chemical Reviews 107, 7, 2007
- CHEN, P., SHEN, G., SUKCHAROENCHOKE, S. *et al.* **Flexible and transparent supercapacitor based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire/carbon nanotube heterogeneous films**. Appl. Phys. Lett. 94, 043113 (2009)
- CHEN, K., WANG, Q., NIU, Z. *et al.* **Graphene-based materials for flexible energy storage devices**. Journal of Energy Chemistry 27, 12-24, 2018
- CHU, P. e LI, L. **Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films**. Materials Chemistry and Physics 96 253-277, 2006
- CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. 1<sup>a</sup> ed. Kluwer Academics / Plenum Publishers, New York, 1999
- CORO, J., SUÁREZ, M., SILVA, L. *et al.* **Fullerene applications in fuel cells: A review**. International Journal of Hydrogen Energy 2016

CUESTA, A., CHAMELINCOURT, P., LAUREYNS, J. *et al.* **Raman Microprobe Studies on Carbon Materials.** Carbon 32, 8, 1523-1532, 1994

DAMEN, T. C., PORTO, S. P. S. e TELL, B. **Raman Effect in Zinc Oxide.** Physical Review 142, 2, 570-574, 1966

DASARI, B., NOURI, J., BAZON, D. *et al.* **Graphene and derivatives e Synthesis techniques, properties and their energy applications.** Energy 140, 766-778, 2017

DEROUBAIX, G. e MARCUS, P. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Copper and Zinc Oxides and Sulphides.** Surface and Interface Analysis, Vol. 18, 39-46, 1992

DENBAARS, S., FEEZELL, D., KELCHNER, K. *et al.* **Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays.** Acta Materialia 61, 945-951, 2013

DENG, Y. e CRANFORD, S. **Thermal conductivity of 1D carbyne chains.** Computational Materials Science 129, 226-230, 2017

DENG, J., ZHENG, R-T., ZHAO, Y. *et al.* **Vapor Solid Growth of Few-Layer Graphene Using Radio Frequency Sputtering Deposition and Its Application on Field Emission.** ACSNano 6, 5, 3727-3733, 2012

DIRAC, P. A. M. **The Quantum Theory of Dispersion.** Proc. R. Soc. Lond. A 114, 710-728, 1927

EDA, G., FANCHINI, G. e CHHOWALLA, M. **Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material.** Nature Nanotechnology 3, 2008

ELLMER, K. **Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties.** J. Phys. D: Appl. Phys. 33 R17, 2000

ESTRADE-SZWARCKOPF, H. **XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak.** Carbon 42 (2004) 1713–1721

FERRARI, A. e BASKO, D. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.** Nature Nanotechnology 8, 2013.

FERREIRA, N. S. **Deposição e Caracterização de Filmes de Óxido de Zinco Dopados com Alumínio.** UFRJ, Tese de Mestrado. 2008

FONS, P. *et al.* **Growth of high-quality epitaxial ZnO films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 627}632

FORTUNATO, E., GOLÇALVES, A., PIMENTEL, A. *et al.* **Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications.** Appl Phys A 96: 197–205, 2009

GASPAR, D., PEREIRA, L., GEHRKE, K. *et al.* **High mobility hydrogenated zinc oxide thin films.** Solar Energy Materials e Solar Cells 163, 255-262, 2017

GEIM, A. e NOVOSELOV, K. **The Rise of Graphene.** Nature Materials 6, 183-191, 2007

GU, X., RESHCHIKOV, M. A., TEKE, A., JOHNSTONE, D. *et al.* **GaN epitaxy on thermally treated c-plane bulk ZnO substrates with O and Zn faces.** Appl. Phys. Lett. 84, 2268 (2004)

GÜMÜS, C., OZKENDIR, O. M., KAVAK, H. *et al.* **Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method.** Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 8, 1, 299-303, 2006

HACHIGO, A. *et al.* **Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering.** Appl. Phys. Lett. 65, 2556 (1994)

HE, Q., WU, S., YIN, Z. *et al.* **Graphene-based electronic sensors.** Chem. Sci., 2012, 3, 1764

HEILAND, G., MOLLWO, E. e STÖCKMANN, F. **Electronic Processes in Zinc Oxide.** Solid State Physics 8, 191-323, 1959

HÜPKES, J., OWEN, J. I., PUST, S. E. *et al.* **Chemical Etching of Zinc Oxide for Thin-Film Silicon Solar Cells.** ChemPhysChem 2012, 13, 66 – 73

INAGAKI, M. e KANG, F. **Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals.** 2<sup>a</sup> ed. Waltham, Elsevier

IONESCU, M., SUN, X. e LUAN, B. **Multilayer graphene synthesized using magnetron sputtering for planar supercapacitor application.** Can. J. Chem. 93: 160–164 (2015)

ISMAIL e ABDULLAH, 2013. **The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power.** Journal of King Saud University – Science 2509-215, 2013.

JAGADISH, C. e PEARTON, S. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications.** 1<sup>a</sup> ed. Elsevier Science 2006

JANA, A., SCHEER, E. e POLARZ, S. **Synthesis of graphene–transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields.** Beilstein J. Nanotechnol. 2017, 8, 688–714.

JANOTTI, A. e VAN DE WALLE, C. **Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.** Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501

JEONG, H. *et al.* **Indium gallium nitride-based ultraviolet, blue, and green light-emitting diodes functionalized with shallow periodic hole patterns.** Nature Scientific Reports 7:45726

KALPANA, D. *et al.* **A novel high power symmetric ZnO/carbon aerogel composite electrode for electrochemical supercapacitor.** *Electrochimica Acta* 52, 1309–1315, 2006

KAVITHA, M. K. *et al.* **Synthesis of reduced graphene oxide–ZnO hybrid with enhanced optical limiting properties.** J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 3669

KELLY, P. J. e ARNELL, R. D. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications.** Vacuum 56 (2000) 159-172

KIM, K.-K. *et al.* **Photoluminescence and heteroepitaxy of ZnO on sapphire substrate (0001) grown by rf magnetron sputtering.** Journal of Vacuum Science e Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 18, 2864 (2000)

- KIM, K. H., PARK, K. C. e MA, D. Y. **Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering.** J. Appl. Phys. 81 (12), 1997
- KUHN, L. e GORJI, N. **Review on the graphene/nanotube application in thin film solar cells.** Materials Letters 171 (2016) 323–326
- James L. Lauer e Leon DuPlessis. **Relation Between Deposition Parameters, Structure and Raman Spectra of Carbon Overcoats on Simulated Magnetic Storage Discs,** Tribology Transactions, 36:1, 19-26, 1993
- LAURENT, S. *et al.* **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications.** Chem. Rev. 2008, 108, 2064–2110
- Changgu Lee *et al.* **Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.** *Science* **321**, 385 (2008);
- LEE, T. e EBONG, A. **A review of thin film solar cell technologies and challenges.** Renewable and Sustainable Energy Reviews (2016)
- LEE, K. W. *et al.* **Hierarchical zinc oxide/graphene oxide composites for energy storage devices.** Journal of Alloys and Compounds 739 (2018) 522e528
- LEVY, N. *et al.* **Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles** *Science* **329**, 544 (2010)
- LI *et al.* **High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites.** Nanoscale Research Letters 2013, 8:473
- LI, F. *et al.* **One-step synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors.** Nanotechnology **20** (2009) 455602
- LI, X. *et al.* **Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils.** *Science* **324** (5932), 1312-1314.
- LIU, C. *et al.* **Advanced Materials for Energy Storage.** Adv. Mater. 2010, 22, E28–E62
- LIU, C. *et al.* **Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density.** *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4863–4868
- LIU, R. *et al.* **Solution-processed composite electrodes composed of silver nanowires and aluminum-doped zinc oxide nanoparticles for thin-film solar cells applications.** Solar Energy Materials and Solar Cells 174 (2018) 584–592
- LIU, Y., LI, Y. e ZENG, H. **ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing.** Journal of Nanomaterials Volume 2013, Article ID 196521, 9 pages

- LIU, Z. *et al.* **Ultrathin and flexible perovskite solar cells with graphene transparent electrodes.** *Nano Energy* 28 (2016) 151–157
- LOKHANDE, C. D., DUBAL, D. P. e JOO, O. **Metal oxide thin film based supercapacitors.** *Current Applied Physics* 11 (2011) 255e270
- LOOK, D. C. **Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO.** *Appl. Phys. Lett.* **75**, 811 (1999)
- LOOK, D. C. **Recent advances in ZnO materials and devices.** *Materials Science and Engineering B80* (2001) 383–387
- LOOK, D. C. *et al.* **The future of ZnO light emitters.** *phys. stat. sol. (a)* 201, No. 10, 2203 – 2212 (2004)
- LOOK, D. C. e CHAFLIN, B. **P-type doping and devices based on ZnO.** *phys. stat. sol. (b)* **241**, No. 3, 624 – 630 (2004)
- LOUDON, R. **The Raman effect in crystals,** *Advances in Physics*, 13:52, 423-482, 1964
- LU, T. *et al.* **Electrochemical behaviors of graphene–ZnO and graphene–SnO<sub>2</sub> composite films for supercapacitors.** *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4170–4173
- LYUBCHYK, A. *et al.* **Mapping the Electrical Properties of ZnO-Based Transparent Conductive Oxides Grown at Room Temperature and Improved by Controlled Postdeposition Annealing.** *Adv. Electron. Mater.* **2016**, 2, 1500287
- MINAMI, T., SATO, H., NANTO, H., *et al.* **Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering.** *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 24, No. 10, pp. L781-L784, October, 1985
- MITSUYU, T., ONO, S. e WASA, K. **Structures and SAW properties of rf-sputtered single-crystal films of ZnO on sapphire.** *Journal of Applied Physics* **51**, 2464 (1980)
- ÖZGÜR, Ü. *et al.* **A comprehensive review of ZnO materials and devices.** *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005)
- PARK, Y. S. *et al.* **Exciton Spectrum of ZnO.** *Physical Review* 43, 2, 512-519, 1966
- PHAM, C. V. *et al.* **Comparative electron paramagnetic resonance investigation of reduced graphene oxide and carbon nanotubes with different chemical functionalities for quantum dot attachment.** *Appl. Phys. Lett.* **104**, 132102 (2014)
- POPP, J. e KIEFER, W. **Raman Scattering, Fundamentals.** *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley e Sons, Ltd. 2006
- D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, V. E. Sandana, M. Razeghi, **"ZnO thin films and nanostructures for emerging optoelectronic applications,"** *Proc. SPIE* 7605, Optoelectronic Integrated Circuits XII, 76050K (11 March 2010);
- RUGAR, D. e HANSMA, P. **Atomic Force Microscopy.** *Physics Today*, October 1990, 23-30



SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications**. 1<sup>a</sup> ed. Weinheim, 1995

SHARMA, R. *et al.* **ZnO anchored graphene hydrophobic nanocomposite-based bulk heterojunction solar cells showing enhanced short-circuit current**. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 8142

SHIH, W. *et al.* **Electron field emission properties of carbon nanoflakes prepared by RF sputtering**. *J Mater Sci: Mater Electron* (2010) 21:926–931

SHIH, W. *et al.* **Fabrication of carbon nanoflakes by RF sputtering for field emission applications**. *Vacuum* 84 (2010) 1452–1456

SHULGA, Y. M. *et al.* **Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors**. *Journal of Alloys and Compounds* 730 (2018) 88-95

SILVA, D. *et al.* **Characterization of Thin Carbon Films Produced by the Magnetron Sputtering Technique**. *Materials Research*. 2016; 19(3): 669-672

SINGH, V. *et al.* **Graphene based materials: Past, present and future**. *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1178–1271

SIVARAMAKRISHNAN, K. **Zinc Oxide Transparent Thin Films For Optoelectronics**. Tese de Doutorado, Arizona State University, 2010

SMEKAL, A. **Zur Quantentheorie der Dispersion**. Technische Universität Wien, Phys. Inst. 1923

TAESOO D. LEE e EBONG, A. **A review of thin film solar cell technologies and challenges**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70 (2017) 1286–1297

TERASAKO, T. *et al.* **Photoluminescence, photoacoustic and Raman spectra of zinc oxide films grown by LP-MOCVD using diethylzinc and water as precursors**. *Thin Solid Films* 519 (2010) 1546–1551

THORNTON, J. A. **Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons**. *Journal of Vacuum Science and Technology* 15, 171 (1978)

TIKU, S. K., LAU, C. K. e LAKIN, K. M. **Chemical vapor deposition of ZnO epitaxial films on sapphire**. *Appl. Phys. Lett.* 36, 318 (1980)

TUINSTRAN, F. e KOENIG, J. L. **Raman Spectrum of Graphite**. *The Journal of Chemical Physics* 53, 1126 (1970)

ULIANOVA, V. *et al.* **High-performance ultraviolet radiation sensors based on zinc oxide nanorods**. *Sensors and Actuators A*, S0924-4247(15)30104-7

VAN DER HEIDE, P. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices**. 1<sup>a</sup> ed. John Wiley e Sons, Inc. Hoboken. 2012

VARGHESE, J. e VARGHESE, K.T. **Graphene/CuS/ZnO hybrid nanocomposites for high performance photocatalytic applications**. Materials Chemistry and Physics (2015)

VISPUTE, R. D. *et al.* **Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices**. Appl. Phys. Lett. **73**, 348 (1998)

VISWANATHA, R., AMENITSCH, H. e SARMA, D. D. **Growth Kinetics of ZnO Nanocrystals: A Few Surprises**. J. AM. CHEM. SOC. 2007, 129, 4470-4475

WAHL, T. *et al.* **Sputtered indium zinc oxide rear electrodes for inverted semitransparent perovskite solar cells without using a protective buffer layer**. Organic Electronics 54 (2018) 48–53

WANG, Z. L. **Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications**. J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R829–R858

WANG, X., ZHI, L. e MÜLLEN, K. **Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells**. Nano Letters 2008, 8, 1, 323-327

WIATROWSKI, A. *et al.* **Deposition of diamond-like carbon thin films by the high power impulse magnetron sputtering method**. Diamond and Related Materials 2017, 1

XIA, J. *et al.* **Measurement of the quantum capacitance of graphene**. Nature Nanotechnology, 4, 505-509, 2009

YAMAMOTO, T., SHIOSAKI, T. e KAWABATA, A. **Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering**. Journal of Applied Physics **51**, 3113 (1980)

YOO, D.-G. *et al.* **Fabrication of the ZnO thin films using wet-chemical etching processes on application for organic light emitting diode (OLED) devices**. Surface e Coatings Technology 202 (2008) 5476–5479

YU, D. e DAI, L. **Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors**. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 467–470

YURKOV, A. N. *et al.* **Synthesis of Carbon Films by Magnetron Sputtering of a Graphite Target using Hydrogen as Plasma-Forming Gas**. Bulletin of the Lebedev Physics Institute, 2011, Vol. 38, No. 9, 263–266

ZHANG, L. L. e ZHAO, X. S. **Carbon-based materials as supercapacitor electrodes**. Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 2520–2531