

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Nilton Francelosi A. Neto

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES
DE ÓXIDO DE COBALTO USANDO MAGNETRON
SPUTTERING REATIVO**

Bauru

2018

NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS DE
COBALTO USANDO MAGNETRON SPUTTERING REATIVO**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru
2018

Resumo

A motivação para este trabalho foi buscar uma melhor compreensão sobre o processo de crescimento dos filmes de óxido de cobalto pela técnica de DC *magnetron sputtering* reativo. Os filmes foram depositados sobre substratos de sílica amorfa (a-SiO₂), aluminato de lantânio (LaAlO₃) e safira-c (Al₂O₃-c) usando diferentes valores de potência de deposição e fluxo de oxigênio. As condições de crescimento dos filmes foram analisadas utilizando simulação computacional do processo de *sputtering* reativo baseada no modelo de Depla, análise da emissão óptica das espécies presentes no plasma e monitoramento da taxa de crescimento através de uma microbalança de quartzo. Os resultados de difração de raios X mostraram que em baixa potência é obtida a fase Co₃O₄, enquanto que em alta potência os filmes apresentaram a fase cúbica CoO. As simulações computacionais do processo de *sputtering* reativo indicaram que, em baixa potência de deposição o processo de crescimento dos filmes ocorre com o alvo no regime “envenenado”, enquanto que em altas potências favorece o regime metálico do alvo. Medidas de emissão do plasma mostraram que em baixa potência de deposição, a intensidade do oxigênio é alta enquanto que em alta potência sua intensidade diminui e a do cobalto aumenta. Os filmes de Co₃O₄ depositados sobre substratos cristalinos apresentaram resultados promissores. Medidas de difração de raios X de alta resolução, utilizando radiação síncrotron, indicaram que a deposição do Co₃O₄ sobre Al₂O₃-c resultou num crescimento epitaxial na direção [111] perpendicular à superfície dos substratos de safira-c (0001). Enquanto que a deposição sobre LaAlO₃ resultou num crescimento com forte textura nas direções [220] e [400]. Os espectros Raman dessas amostras apresentaram picos de vibração bem definidos e característicos da fase Co₃O₄ e a análise do Raman polarizado do Co₃O₄ depositado sobre Al₂O₃-c concorda com as regras de seleção do material orientado na direção [111]. Para os filmes com fase Co₃O₄, foi observado nas medidas de transmitância na região do UV-Vis-NIR alta absorção na região do visível e bandas de absorção no infravermelho próximo relacionadas a transições eletrônicas dos íons de Co²⁺ e Co³⁺. Para esse crescimento observou-se também resposta de fotocondutividade com excitação em 405 nm e 532 nm em 10 K. Testes preliminares de fotocatalise indicaram que os filmes de Co₃O₄ produzidos por *sputtering* possuem uma pequena atividade fotocatalítica para degradação do corante Rodamina B. Neste trabalho

uma correlação direta entre as condições de crescimento e as mudanças de fase dos filmes foi obtida, demonstrando a versatilidade da técnica de *sputtering* para crescimento de filmes de óxido de cobalto para estudos científicos e aplicações tecnológicas.

Palavras chave: Co_3O_4 , CoO , *sputtering*.

Abstract

The motivation for this work was to obtain a better understanding of the growth process of cobalt oxide oxides by the DC magnetron reactive sputtering technique. The films were deposited on substrates of amorphous silica ($a\text{-SiO}_2$), lanthanum aluminate (LaAlO_3) and sapphire-c ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) using different values of deposition power and oxygen flow. The conditions of growth of the films were analyzed using the optical analysis of the species present in the plasma and the monitoring of the growth rate through a quartz microbalance. The X-ray diffraction results showed that at low power the Co_3O_4 phase was obtained, while at high power the films presented the CoO cubic phase. The computational simulations of the reactive sputtering process indicated that, at low deposition power, the growth process of the films occurs with the target in the "poisoned" regime, while in high powers it favors the metallic regime of the target. Plasma emission measurements showed that at low deposition power the oxygen intensity is high while at high power its intensity decreases and that of cobalt increases. The Co_3O_4 films deposited on crystalline substrates showed promising results. High-resolution X-ray diffraction measurements using synchrotron radiation indicated that the deposition of Co_3O_4 on $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulted in epitaxial growth in the direction [111] perpendicular to the surface of the c-sapphire (0001) substrates. While the deposition on LaAlO_3 resulted in growth with strong texture in the directions [220] and [400]. The Raman spectra of these samples showed well-defined vibration peaks characteristic of the Co_3O_4 phase and the polarized Raman analysis of Co_3O_4 deposited on $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ agrees with the rules of selection of the material oriented in the direction [111]. The films with Co_3O_4 phase, it was observed in the transmittance measurements in the region of the UV-Vis-NIR high absorption in the region of the visible and near-infrared absorption bands related to electronic transitions of the Co^{2+} and Co^{3+} ions. For this growth, photoconductivity response with excitation at 405 nm and 532 nm at 10 K was observed. Preliminary photocatalysis tests indicated that the Co_3O_4 films produced by sputtering have a small photocatalytic activity for Rhodamine B (RhB) dye degradation. In this work, a direct correlation between the growth conditions and the phase changes of the films was obtained, demonstrating the versatility of the sputtering technique for the growth of cobalt oxide films for scientific studies and technological applications.

Keywords: Co_3O_4 , CoO, sputtering.

Sumário

1. Introdução	8
2. Fundamentação	10
2.1 Óxido de Cobalto	10
2.1 Crescimento de filmes.....	12
3. Métodos e Técnicas.....	14
3.1 Sputtering.....	14
3.2 Simulação do Regime de Deposição: Modelos de Berg e Depla	16
3.3 TRIM-Transporte de íons na Matéria.....	18
3.3 Transmitância no UV/Vis/NIR	19
3.4 Transporte elétrico.....	20
3.5 Difração de raios X	21
3.6 Introdução a radiação Síncrotron.....	24
3.7 Espalhamento Raman.....	26
3.7 Fotocatálise Heterogênea	27
4. Procedimentos Experimentais	29
4.1 Preparação das amostras	29
4.2 Simulação Computacional do Regime de Deposição.....	32
4.3 Medidas de emissão do plasma	32
4.4 Taxa de crescimento	33
4.5 Medidas de Perfilometria	34
4.6 Medidas de Difração de Raios X.....	34
4.7 Difração de Raios X de alta resolução utilizando radiação Síncrotron	35
4.8 Microscopia de Força Atômica	36
4.9 Espalhamento Raman.....	37
4.10 Transmitância e Refletância no UV/Vis/NIR.....	37
4.11 Medidas de transporte elétrico	37
4.12 Testes Fotocatalíticos	38
5. Resultados	38
5.1 Simulação Computacional RSD	38
5.2 Medidas de taxa de deposição	42
5.3 Emissão do plasma	44
5.4 Morfologia Superficial.....	47
5.5 Difração de Raios X	49

5.6	Difração de Raios X de Alta Resolução usando Radiação Síncrotron	54
5.7	Espalhamento Raman.....	62
5.8	Transmitância na região do UV/Vis/NIR	66
5.9	Transporte elétrico.....	68
6.	Discussão.....	73
6.1	Otimização do crescimento do óxido de cobalto por <i>sputtering</i> reativo.....	73
6.2	Propriedades ópticas do Co_3O_4	77
7.	Conclusões	80
8.	Referências	81
9.	Contribuições.....	86

1. Introdução

A deposição de filmes por *magnetron sputtering* tem importância tanto na indústria como na pesquisa científica devido a sua versatilidade em preparar diferentes materiais, como por exemplo: TiO_2 , Ta_2O_5 , ZnO e GaN (BRANDT, 2018; GRÜGER, 2004; JUNG, 2003; SCHIABER, 2013). Apesar de ser uma técnica versátil, a relação entre os parâmetros de deposição muitas vezes não são lineares, especialmente quando gases reativos são utilizados no processo de deposição (BERG, 2005). Portanto, aperfeiçoar o processo de crescimento de filmes utilizando *sputtering* reativo pode contribuir para deposições com altas taxas de crescimento e melhor controle da estequiometria do filme.

Algumas das características da técnica de *sputtering* é possibilidade de obter filmes com boa aderência e depositados em grandes áreas, o que pode ser um atrativo para desenvolvimento de filmes para aplicação em fotocatalise. Devido a necessidade de tratamento de efluentes contaminados com resíduos, existe uma grande demanda para o desenvolvimento catalisadores que sejam eficazes para degradação de diversos corantes. O uso de catalisadores na forma de micro e nanoestruturas tem sido muito explorado e demonstrado resultados promissores (HUANG, 2014), entretanto após o processo fotocatalítico o catalisador e a solução precisam passar pelo processo de centrifugação. Devido à boa aderência dos filmes por *sputtering*, obter um fotocatalisador crescido por essa técnica permite eliminar o processo de centrifugação possibilitando o desenvolvimento de processos menos dispendiosos no tratamento de efluentes.

Diferentes semicondutores têm sido empregados na fotocatalise, entre eles destacam-se: óxido de zinco, óxido de níquel e dióxido de titânio (LITTER, 1999). Sendo que o TiO_2 tem sido considerado o material mais promissor por apresentar foto estabilidade, baixo custo e ter atividade catalítica considerável (LINSEBIGLER, 1995). Apesar de todas essas qualidades, o TiO_2 , na fase cristalina anatase tem energia do *gap* da ordem de 3,2 eV e na fase rutilo de aproximadamente 3,0 eV, com esses valores somente radiações que tenham comprimento de onda inferior a 380 nm são capazes de excitar os elétrons da banda de valência para banda de condução para ativar o fotocatalisador (LINSEBIGLER, 1995). Infelizmente o espectro de radiação solar natural tem menos de 5 % da intensidade total das

regiões abaixo deste comprimento de onda, limitando o aproveitamento da radiação solar incidente nos processos fotocatalíticos.

Diante deste cenário, vários trabalhos têm sido realizados para o desenvolvimento de uma fotocatalise eficiente utilizando fonte de luz visível. O espectro óptico do Co_3O_4 apresenta alta absorção na região do visível e têm demonstrado ser um material promissor na área de catálise, devido a sua eficiência na degradação de corantes como a Rodamina B e o azul de metileno (RAVI, 2015, 2017). Entretanto, o Co_3O_4 no interior do *band gap* apresenta uma possível banda de estados do Co^{3+} que tem gerado controversa entre os valores de *band gap*, tendo valores atribuídos entre 0,9-2,95 eV (HOSNY, 2014; QIAO, 2013; THOTA, 2009). Portanto uma melhor compreensão sobre o espectro de absorção do Co_3O_4 na região do visível e infravermelho próximo pode otimizar sua aplicação como um fotocatalisador.

Visando obter filmes com boas qualidades estruturais, deposições de filmes de Co_3O_4 sobre substratos cristalinos de safira-c (Al_2O_3 -c) e aluminato de lantânio (LaAlO_3) tem resultado em crescimentos epitaxiais através das técnicas de deposição por camada atômica (KLEPPER, 2007), deposição por laser pulsado (MATSUDA, 2015), epitaxia por feixe molecular (VAZ, 2009) e MOCVD (SHALINI, 2001). Porém, até o momento não existem relatos sobre crescimento epitaxial do Co_3O_4 utilizando a técnica de *magnetron sputtering* reativo. A motivação para o crescimento deste óxido com determinadas orientações cristalinas está relacionado com o fato do Co_3O_4 orientado no plano (220) ter demonstrado alta atividade catalítica para oxidação do monóxido de carbono, devido à exposição dos sítios ativos do Co^{3+} (XIAO, 2013). Já o crescimento orientado do plano (111) tem demonstrado resultados promissores em testes de eletrocatalise, onde o aumento da eficiência do catalisador é atribuída a orientação dos planos (111) que melhora a capacidade de adsorção-desorção de radicais hidroxilas (OH^\bullet) (LIU, 2017) e tem mostrado interessantes propriedades elétricas para aplicações em dispositivos spintronicos (OLANIPEKUN, 2017).

As propriedades ópticas do Co_3O_4 também tem motivado estudos para aplicações em heterojunções de células fotovoltaicas (KUPFER, 2015; LOHAUS, 2016) e fotodetectores com junções $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (PATEL, 2018).

O CoO tem demonstrado ser um material promissor para atuar como fotocatalisador em testes de hidrólise (LIAO, 2014), dispositivos *memristor* (NAGASHIMA, 2010) e a interface entre multicamadas ferromagnéticas e antiferromagnéticas do Co/CoO tem resultado no efeito de *exchange bias*, demonstrando que o material possui potencial para aplicações em dispositivos baseados em spintrônica (ÖZTÜRK, 2012).

Neste trabalho filmes de óxido de cobalto foram depositados utilizando a técnica de *magnetron sputtering reativo*. As amostras foram crescidas utilizando diferentes valores de potências e fluxos de oxigênio. Utilizando simulações computacionais, a influência dos parâmetros de deposição no processo de crescimento dos filmes foi estudada. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas foram caracterizadas utilizando diferentes técnicas e alguns filmes foram testados como fotocatalizador do corante Rodamina B.

2. Fundamentação

2.1 Óxido de Cobalto

As duas fases estáveis em temperatura ambiente do óxido de cobalto são CoO e Co₃O₄. O monóxido de cobalto CoO cristaliza nas estruturas *rock-salt* (NaCl) (grupo espacial Fm3m) e hexagonal (grupo espacial P6_{3mc}). A fase cúbica é a mais estável, enquanto a hexagonal sofre transição para cúbica numa temperatura de aproximadamente 340 °C (LIU, 2006). Devido a sua temperatura de Néel ser próxima a ambiente ($T_N \sim 290$ K), o CoO apresenta grande interesse para aplicações em dispositivos magnéticos. Sendo este um material precursor no estudo da interação magnética que ocorre entre camadas ferromagnéticas e antiferromagnéticas, usando a junção Co-CoO, resultando no fenômeno *exchange bias* (MEIKLEJOHN, 1962). O interesse tecnológico deste efeito deve-se a aplicações em sensores magnéticos e cabeçotes de leitores baseados em dispositivos spintrônicos.

O Co₃O₄ cristaliza na estrutura cúbica espinélio (Fd-3m) com parâmetro de rede $a = 0,808$ nm. O material é um óxido de metal de transição com íons de cobalto com dois estados de valência, cujo espectro óptico apresenta alta absorção na região do infravermelho próximo e visível. Os íons de Co²⁺ estão localizados nos

sítios tetraédricos e os íons de Co^{3+} estão localizados nos sítios octaédricos, como representados na figura 1.

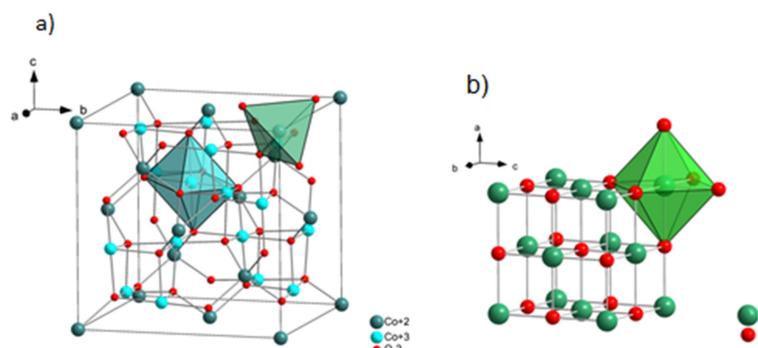


Figura 1: Estruturas cristalinas do óxido de cobalto. a) Espinélio Co_3O_4 e b) Cúbica CoO . As estruturas foram projetadas pelo Dr André L. J. Pereira.

O Co_3O_4 é paramagnético a temperatura ambiente e sofre uma transição para o estado antiferromagnético em $T_N = 40 \text{ K}$ (ROTH, 1964). A figura 2 apresenta de forma simplificada o diagrama da teoria de Campo Cristalino para a distribuição dos elétrons desemparelhados no Co^{2+} e emparelhados no Co^{3+} (CHEN, 2011).

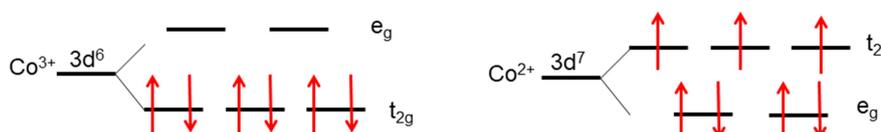


Figura 2: Diagrama esquemático dos elétrons de acordo com a teoria do Campo Cristalino para Co^{3+} octaédrico e Co^{2+} tetraédrico.

As absorções ópticas presentes em seu espectro estão relacionadas a transições eletrônicas entre os íons de Co^{2+} e Co^{3+} e transições para o O^{2-} . A tabela 1 apresenta os valores de energia das transições do Co_3O_4 .

Tabela 1- Transições ópticas do Co_3O_4 (QIAO, 2013)

Energia (eV)	Transição
0,83	$\text{Co}_{eg}^{2+} \rightarrow \text{Co}_{t2g}^{2+}$
0,95	$\text{Co}_{eg}^{2+} \rightarrow \text{Co}_{eg}^{3+}$
1,64	$\text{Co}_{t2g}^{3+} \rightarrow \text{Co}_{t2g}^{2+}$
1,84	$\text{Co}_{t2g}^{3+} \rightarrow \text{Co}_{eg}^{3+}$
2,62	$\text{O}2p \rightarrow \text{Co}_{t2g}^{2+}$

2.1 Crescimento de filmes

O processo de crescimento de um filme ocorre basicamente seguindo algumas etapas: nucleação, ilhas de crescimento, coalescência das ilhas de crescimento e a formação do filme. O crescimento do filme é algo bastante complexo, porém podemos descrever alguns dos principais fenômenos que ocorrem durante sua formação (SMITH, 1995). Para uma melhor compreensão das principais etapas de crescimento, é apresentado na figura 3 um esquema bastante simplificado.

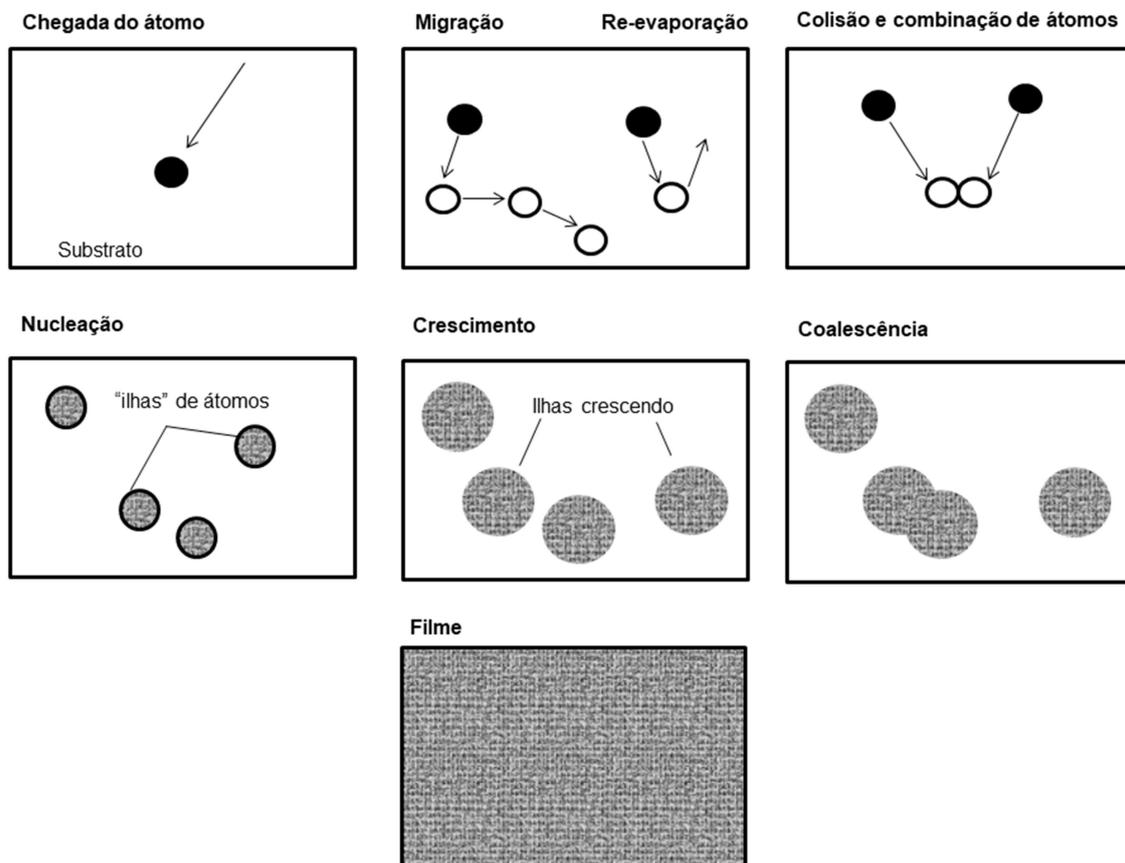


Figura 3: Processo simplificado das etapas de crescimento de um filme fino.

Inicialmente um átomo chega ao substrato e pode difundir sobre sua superfície e neste momento a interação entre o átomo e o substrato depende da energia de ligação e temperatura. O átomo que chega ao substrato pode ser adsorvido ou re-evaporado. Se o átomo foi adsorvido, este pode se ligar a outros átomos e tem início a etapa de nucleação. Uma vez formado vários núcleos, tem-se a formação de "ilhas" de crescimento, quando essas "ilhas" começam a se aglomerar sofrem uma

coalescência e em seguida a união delas resulta num filme (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995).

A microestrutura do filme pode sofrer algumas mudanças em função da temperatura do substrato. Porém essas mudanças não são contínuas, mas é possível identificar certos valores de temperatura onde essa mudança de microestrutura ocorre. Essas regiões de temperatura são definidas como zonas de crescimento e é estabelecido um modelo que relaciona a razão entre a temperatura do substrato (T_s) e temperatura de *melting* do material (T_M) (BARNA, 1998; SMITH, 1995). A figura4 apresenta um esquema dos modelos das zonas de crescimento.

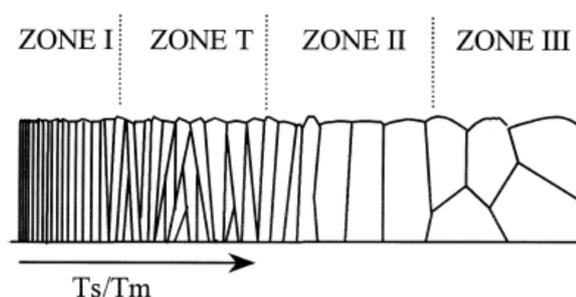


Figura 4: Esquema simplificado representando a evolução estrutural de um filme em função das temperaturas de substrato (T_s) e melting (T_M). Fonte:(BARNA, 1998).

A zona de crescimento I esta relacionada com baixa temperatura do substrato e portanto a difusão dos átomos na superfície do substrato é desprezada. O cristal tem alta densidade de defeitos. Essa estrutura ocorre num intervalo de temperatura de $0 < T_s/T_M < 0,2$. Na região de crescimento T, a difusão na superfície já começa a ser relevante. Uma das características dessa zona são a orientação randômica dos cristalitos resultando num fraco efeito de textura e um filme espesso pode apresentar uma estrutura colunar. Essa região corresponde a faixa de temperatura $0,2 < T_s/T_M < 0,4$. Na zona de crescimento II a difusão é bastante ativa devido a alta temperatura do substrato. Neste caso, o filme apresenta boa homogeneidade e uma estrutura colunar ao longo de todo o filme. O crescimento na zona III apresenta uma formação de grãos equiaxiais, cujo crescimento é limitado por grãos vizinhos (SMITH, 1995).

Além da temperatura do substrato, no caso do processo de crescimento do filme pela técnica de *magnetron sputtering* reativo, um fluxo de partículas altamente energéticas podem colidir com o filme em formação e alterar o processo de

crescimento. A energia total pode ser descrita como uma soma de diferentes contribuições como apresentado na tabela 2 (DEPLA, 2015):

$$E_{total} = \underbrace{E_{ion} + E_{el}}_{\text{carga}} + \underbrace{E_{pl} + E_t}_{\text{plasma}} + \underbrace{E_{gas} + E_{refl}}_{\text{Gas sputter}} + \underbrace{E_{sp} + E_{con}}_{\text{átomos sputtered}}$$

Tabela 2- Breve descrição do fluxo de partículas presentes no processo de *sputtering* (DEPLA, 2015).

Partícula	Símbolo	Descrição
Elétrons	E_{el}	Fluxo de energia devido a incidência de elétrons
Elétrons	E_{ion}	Fluxo de íons no substrato
Átomos, moléculas	E_{sp}	Energia cinética dos átomos ejetados do alvo
Átomos, moléculas	E_{cond}	Formação de composto e condensação de espécies metálicas no substrato
Átomos, moléculas	E_{refl}	Partículas refletidas do alvo
Átomos, moléculas	E_{gas}	Colisões de átomos no gás
Fótons	E_{pl}	Fluxo de energia devido a radiação do plasma, aproximadamente 14 eV será transferido para o plasma por ionização do átomo de Ar.
Fótons	E_t	Radiação térmica

Dentre as espécies presentes no plasma, os íons negativos principalmente os O^- são os mais preocupantes durante o processo de crescimento por *sputtering* reativo. Análises de espectroscopia mostram que esses íons são acelerados com o mesmo valor da tensão de bias em direção ao substrato podendo causar danos significativos no filme em crescimento (MAHIEU, 2009).

3. Métodos e Técnicas

3.1 Sputtering

O processo de *sputtering* ocorre numa câmara de deposição onde uma tensão suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos situados numa área com baixa pressão de gás, este pode ser ionizado e uma descarga elétrica pode se formar (CHAPMAN, 1980). A sustentação dessa descarga é mantida porque os íons positivos são acelerados em direção ao cátodo e essa colisão íon-cátodo resulta na emissão de elétrons secundários que são então acelerados na direção do campo elétrico, podendo então gerar novos íons (CHAPMAN, 1980). O plasma possui íons, elétrons e espécies neutras e os principais mecanismos que ocorrem no plasma são: ionização na qual um elétron colide com um átomo e remove um elétron deste, como exemplo a reação $e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$. Excitação ocorre quando um elétron de um átomo realiza uma transição para um nível de energia maior, junto com a ionização pode ocorrer uma reação $e + Ar \rightarrow Ar^* + e$ onde o estado excitado é

convencionalmente representado por um “*” como por exemplo Ar*. E o fenômeno de relaxação, que é responsável pelo brilho da descarga do plasma sendo esse fenômeno o inverso da excitação, ou seja o elétron que estava num estado excitado retorna para o seu estado original onde cada transição é acompanhada por emissão de um fóton com uma energia específica que é devido a diferença de energia entre o estado excitado e original. Recombinação é um processo onde os íons positivos presentes na descarga capturam um elétron e se combinam para formar átomos neutros. Para manter o estado “estacionário” da densidade de elétrons e íons, o processo de recombinação deve ser equilibrado com o processo de ionização (CHAPMAN, 1980).

Quando um íon colide com uma superfície (alvo), alguns fenômenos podem ocorrer como, por exemplo: reflexão destes íons, ejeção de elétrons secundários, e uma série de colisões entre íons e átomos do alvo pode possibilitar a ejeção de alguns desses átomos do alvo, processo chamado de *sputtering*. A eficiência com que os átomos são ejetados da superfície do alvo é chamada de *sputtering yield* que possui uma relação diretamente proporcional entre a massa do íon e do átomo do alvo (α) e com a energia que o íon chega a superfície do alvo e inversamente proporcional a energia de ligação dos átomos do alvo ($\Delta_s H$), portanto temos que o *sputtering yield* pode ser escrito como (SMITH, 1995):

$$Y = \frac{4,2\alpha S_n}{\Delta_s H} \left(\frac{\text{átomos}}{\text{íon}} \right) \text{ (Equação 3.1)}$$

onde S_n é conhecido como *stopping power* que esta relacionado com a profundidade de penetração dos íons (eV. nm²/átomo).

O material que irá sofrer o processo de *sputtering*, chamado de alvo do *sputtering*, está no cátodo no circuito elétrico onde é aplicada uma voltagem negativa. O substrato que terá o filme depositado é colocado em um ânodo aterrado eletricamente e posicionado a poucos centímetros de distância do alvo. Os eletrodos se encontram dentro de uma câmara que está em vácuo. Um gás inerte, geralmente Argônio é introduzido na câmara com uma determinada pressão de trabalho. Devido ao campo elétrico estabelecido entre os dois eletrodos, os elétrons serão acelerados podendo colidir com átomos de Ar, produzindo sua ionização. Quando íons de Ar colidem com o cátodo, pode ocorrer a ejeção de átomos do alvo. Os átomos ejetados do alvo seguem determinadas distribuições espaciais, uma fração desses

chegam aos substratos (anodo) e aderem a estes dando início ao processo de formação do filme (CHAPMAN, 1980).

A emissão de elétrons secundários é fundamental para sustentar a descarga do plasma. Considerando um alvo metálico e com sua superfície livre de óxido, é possível estimar o valor do *yield* dos elétrons secundários através da relação (DEPLA, 2015):

$$\gamma_e = 0,016(E_i - 2\phi) \text{ (Equação 3.2)}$$

Onde E_i é a energia de ionização do íon que colide com a superfície metálica, que no caso do Ar é 15,76 eV e ϕ a função trabalho do metal.

Neste trabalho, temos que a emissão de elétrons secundários devido a colisão entre o íon de argônio com o alvo de cobalto é estimada em 0,09 (elétrons/íon).

Conhecendo a emissão de elétrons secundários, é possível calcular a densidade de corrente iônica (ion/(cm².s)) através da equação (DEPLA, 2015):

$$I_c = \frac{I}{e(1+\gamma_e)A_t} \text{ (Equação 3.3)}$$

Com e carga elementar e A_t área efetiva do alvo em cm².

3.2 Simulação do Regime de Deposição: Modelos de Berg e Depla

A técnica de deposição de filmes por *sputtering* é versátil, porém, a admissão de um gás reativo envolve processos físicos complexos cuja relação entre a pressão parcial do gás reativo e seu respectivo fluxo em muitos casos não são lineares (SÄRHAMMAR, 2013). Alguns modelos foram desenvolvidos para simular o processo de *sputtering reativo*. No modelo de Berg (BERG, 2005) o consumo de gás reativo ocorre devido a reações com o alvo, átomos que sofreram o *sputtering*, e espécies que são exauridas através da bomba de vácuo. A reação química entre o gás reativo e o alvo resulta na formação de uma camada de óxido na sua superfície (formação de composto), condição essa chamada de alvo “envenenado”. No referido modelo assume-se que o processo de quimissorção das moléculas do gás reativo é responsável pela formação do composto na superfície do alvo. Para complementar o modelo de Berg, foi desenvolvido o modelo de Depla (DEPLA, 2007), onde é adicionado o fenômeno de implantação das espécies quimissorvidas no alvo. A implantação é dada como um processo onde os átomos quimissorvidos são introduzidos no “*bulk*” do alvo devido ao bombardeamento do gás inerte. O modelo de Depla considera que a superfície do alvo é composta por uma fração metálica e uma fração de composto, resultante dos fenômenos de quimissorção e implantação.

A figura 5 mostra um esquema simplificado da superfície do alvo composta por átomos do metal e átomos do composto. Onde a fração de metal é $(1-\theta_t)$ e a do composto é (θ_t) .

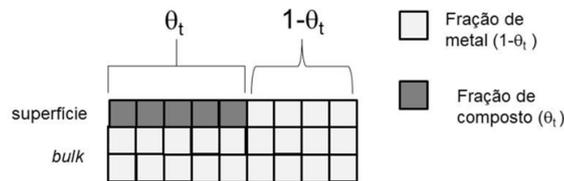


Figura 5: Representação simplificada do modelo da superfície do alvo durante o processo de sputtering reativo. A superfície do alvo tem uma fração de metal $(1-\theta_t)$ e uma fração de composto (θ_t) .

Nos modelos de Berg (BERG, 2005) e Depla (DEPLA, 2007) o *sputtering yield* médio é um balanceamento dos valores do *yield* do metal e do composto. Devido a essa dinâmica, quanto menor a formação do composto no alvo, maior o valor do *sputtering yield* do metal o que resulta numa taxa de deposição maior. A utilização dos modelos de Berg e Depla permite analisar em qual regime de deposição ocorreu o crescimento do filme. As características de um regime “envenenado” são a alta pressão parcial do gás reativo e baixa taxa de deposição, resultantes de altas frações de óxidos formadas no alvo (formação do composto). Já o regime metálico a pressão parcial do gás reativo é baixa e taxa de deposição é alta devido ao alvo estar sofrendo menos processos de contaminação pelo gás reativo (diminuição da fração de composto) (DEPLA, 2007).

O gás reativo que entra na câmara de vácuo (q_0) é consumido por reações com o alvo (q_t), material que foi ejetado do alvo (q_s) e ação da bomba de vácuo (q_p). A equação de equilíbrio envolvendo essas reações pode ser escrita como (DEPLA, 2015):

$$q_0 = q_t + q_s + q_p \quad (\text{Equação 3.4})$$

No modelo estacionário, a quantidade de gás reativo que é consumido pela bomba de vácuo (moléculas/s) é dado por (DEPLA, 2015):

$$q_p = \frac{PS}{kT} \quad (\text{Equação 3.5})$$

onde P é a pressão parcial do gás reativo, S a velocidade de bombeamento (m^3/s), k a constante de Boltzmann e T a temperatura do gás.

A fração convertida em óxido na superfície do alvo (θ_t), que é definida como a fração de composto formado devido ao processo de quimissorção das moléculas do gás reativo. Essa formação do composto depende do fluxo de moléculas que chegam na superfície do alvo (DEPLA, 2015):

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde P é pressão parcial do gás reativo, m a massa do gás reativo, k a constante de Boltzmann e T a temperatura.

As moléculas de gás reativo chegam na superfície do alvo e podem aderir neles. Considerando um modelo simples de quimissorção, a probabilidade de aderência no alvo depende do valor de *sticking coefficient* (α_t) e da conversão do alvo metálico para o composto. Quando a superfície do alvo está completamente convertida em composto $\theta_t = 1$, e probabilidade de aderência é zero. No método estático, a fração do alvo convertida em composto é (DEPLA, 2015):

$$\theta_t = \frac{2\alpha_t F}{2\alpha_t F + Z I_c Y_c} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde F é o fluxo de moléculas, α_t o *sticking* coeficiente do gás reativo no alvo, I_c corrente de descarga, Y_c *sputtering yield* do composto e Z estequiometria no alvo.

O consumo das moléculas de oxigênio pelo alvo devido ao processo de quimissorção é dado por (DEPLA, 2015):

$$q_t = \alpha_t F (1 - \theta_t) A_t \quad (\text{Equação 3.8})$$

3.3 TRIM-Transporte de íons na Matéria

A simulação computacional do espalhamento de íons energéticos no material tem sido utilizada para estudos de implantação iônica, análises de danos devido à radiação, *sputtering* e reflexão e transmissão de íons (BIERSACK, 1984). O TRIM pertence ao pacote de programas (SRIM), que permite o cálculo de *stopping* e *range* dos íons na matéria numa faixa de energia de 10 eV até 2 GeV . O método de Monte Carlo utilizado pelo programa permite um rigoroso tratamento do espalhamento elástico considerando efeitos de superfície e interface e a determinação da distribuição de energia dos íons através de algoritmos estatísticos (BIERSACK, 1984). Para o cálculo é utilizado um grande número de íons individuais que vão colidir no alvo. Neste modelo o alvo é considerado amorfo com átomos posicionados aleatoriamente, ignorando as propriedades da rede cristalina. Os parâmetros de *input* necessários para realizar as simulações são: tipo de íon e sua respectiva

energia e o alvo (algumas especificações como espessura, densidade e energia de ligação). Após a simulação, uma lista de *outputs* é gerada contendo *ion range*, energia cinética dos íons ejetados do alvo (*sputtered*) e refletidos, *sputtering yield*, vacâncias produzidas no alvo dentre outros. O TRIM permite ao usuário escolher alguns tipos de cálculo, neste trabalho foi utilizado o *Calculation of Surface Sputtering*, onde o TRIM determina que o íon tenha uma colisão em cada monocamada do alvo, permitindo maior precisão no cálculo do *sputtering yield*.

3.3 Transmitância no UV/Vis/NIR

A espectroscopia na região do UV/Vis/NIR tem ampla aplicação na caracterização óptica de filmes finos, pois é uma técnica que permite analisar as propriedades eletrônicas dos materiais. Para obter o espectro de transmitância, é utilizado um espectrofotômetro que emite radiação na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

Quando a luz incide no material, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente (I_0) e da radiação transmitida (I). À relação entre a intensidade da luz transmitida e a intensidade da luz incidente dá-se o nome de transmitância, a qual é expressa por (CISNEROS, 2001):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Equação 3.9})$$

O óxido de cobalto na fase Co_3O_4 apresenta em seu espectro óptico bandas de absorção na região do infravermelho próximo, dificultando a produção das franjas de interferências a qual são fundamentais para realizar o tratamento matemático que permite obter o valor da espessura do filme na região de baixa absorção do espectro e para em seguida calcular o coeficiente de absorção óptica do material utilizando modelos como, por exemplo, de Cisneros (CISNEROS, 1998). Portanto, para o cálculo do coeficiente de absorção dos filmes de Co_3O_4 deste trabalho, foi utilizado a relação entre a transmitância e refletância das amostras e seus respectivos valores de espessura obtidos das medidas de perfilometria. A estimativa do coeficiente de absorção do material foi calculado utilizando a equação:

$$\alpha \cong \ln\left(\frac{(1-R)}{T}\right) * \frac{1}{h} \quad (\text{Equação 3.10})$$

Onde R é a refletância, T a transmitância e h a espessura em cm da amostra.

Quando a energia de um fóton incidente na amostra é maior do que o *gap* de energia do material, ocorre um aumento abrupto na absorção da radiação incidente.

Se o mínimo da banda de condução ocorrer no mesmo ponto onde está o máximo da banda de valência, o material apresenta um *gap* direto. Porém, existem vários materiais onde o máximo e mínimo dessas bandas ocorre em pontos diferentes no espaço k sendo necessário que um fônon também participe do processo de transição entre as bandas, materiais com esse tipo de transição são conhecidos por ter um *band gap* indireto (ASHCROFT, 1976). Uma das maneiras de estimar o valor do *gap* óptico do material é usar o modelo de Tauc (CISNEROS, 2001). O *gap* óptico de Tauc associado aos filmes finos é determinado através de uma extrapolação da região linear observada na dependência do gráfico de $(\alpha h\nu)^n$ sendo $n = 1/2$ para uma transição indireta e $n = 2$ para um semiconductor com transição direta até interceptar o eixo de energia cujo valor será o *gap* do material.

3.4 Transporte elétrico

Para caracterização elétrica de um filme semiconductor, um dos primeiros procedimentos a ser feito é a deposição dos contatos elétricos. A escolha do elemento químico utilizado para depositar o contato é importante pois, dependendo da função trabalho do material e do semiconductor, ela irá resultar num contato Ôhmico ou não Ôhmico. É possível estimar se um contato depositado sobre amostra vai apresentar um contato Ôhmico através da equação (VARGHESE, 2012):

$$\Delta = \frac{1}{2} E_g - \Phi_M + \Phi_S \text{ (Equação 3.11)}$$

Onde E_g é o *band gap* do semiconductor, Φ_M função trabalho do metal e Φ_S função trabalho do semiconductor que no caso do Co_3O_4 é 4,5 eV (VARGHESE, 2012).

Medidas de transporte elétrico possibilitam identificar os possíveis mecanismos de transporte no material, considerando que cada mecanismo possui um comportamento característico em função da temperatura. O transporte elétrico via estados estendidos ocorre através de portadores que possuem mobilidade muito maior do que aqueles dos estados localizados. Por ser fortemente dependente da temperatura, frequentemente a condução via estados estendidos é dominante em altas temperaturas. Em regime ativo, a condutividade elétrica de um semiconductor em função da temperatura, $\sigma(T)$, pode ser escrita como (ROBERTS, 1980):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k T}\right) \text{ (Equação 3.12)}$$

Sendo E_a a energia de ativação, κ a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

No caso de semicondutores amorfos, esses apresentam uma considerável densidade de estados localizados no interior do *band gap* separando as bandas de valência e condução. Caso esses estados não estejam ocupados, os estados localizados proporcionam uma possível alternativa para o transporte do elétron em paralelo com a condução dos estados estendidos. Porém a mobilidade dos elétrons no estado localizado é muito menor que no estado estendido, entretanto em baixa temperatura o número de elétrons ativados na banda de condução podem ser pequenos o suficiente para permitir que a condução de estados localizados seja predominante. Este transporte via estados localizados é proporcional a $T^{-(1/4)}$ (ROBERTS, 1980).

Medidas de fotocondutividade permitem analisar a resposta da condutividade do material em função da excitação com uma determinada energia. Os fótons incidentes produzem cargas livres aumentando a condutividade do material. Considerando apenas um tipo de portador, elétron, por exemplo. Neste caso os fótons incidentes podem produzir um aumento tanto de fotoportadores Δn assim como da mobilidade $\Delta \mu$, a fotocondutividade $\Delta \sigma$ no material será (BUBE, 1992):

$$\Delta \sigma = q \Delta \mu \Delta n \quad (\text{Equação 3.13})$$

O resultado desta medida pode ser relacionado com a qualidade do material a ser analisado. O número de fótons absorvidos por segundo é determinado multiplicando a potência absorvida (W) / energia do correspondente fóton. Essa relação é considerada como a taxa de geração de portadores (G) (BUBE, 1992). No caso de apenas um tipo de portador dominante, temos:

$$\Delta \sigma / eG = \mu \tau \quad (\text{Equação 3.14})$$

Onde τ é o tempo de vida médio dos portadores, e o produto $\mu \tau$ representa uma fotossensibilidade do fotocondutor para determinada fotoexcitação.

3.5 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X permite analisar de forma não destrutiva a estrutura de um material. Quando um conjunto de planos cristalográficos dispostos paralelamente um ao outro, separados com uma distância interplanar d é irradiado por ondas de raios X com um ângulo de incidência θ , são observados padrões de

difração devido à interação do feixe de raios X com os planos da rede. A figura 6 apresenta um esquema simplificado do processo.

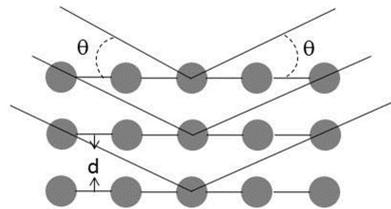


Figura 6: Reflexão de Bragg de uma família de planos separados por uma distância d .

Este fenômeno ocorre devido ao efeito de interferência da radiação decorrente das múltiplas reflexões nos planos paralelos do cristal e a diferença de caminho por cada raio emergente no cristal. A mudança de fase da onda de raios X dependente do arranjo atômico entre os planos. Quando os raios emergentes saem fora de fase, ocorre uma interferência destrutiva anulando a intensidade do feixe refletido. Porém dado que a diferença de caminho é $2d\sin\theta$, vai ocorrer uma interferência construtiva de uma onda refletida quando $2d\sin\theta$ for múltiplo de um comprimento de onda (n). A lei de Bragg é escrita como (CULLITY, 1978):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equação 3.15})$$

Onde d é a distância interplanar, θ o ângulo da radiação incidente e λ o comprimento de onda da radiação.

Medidas na configuração θ - 2θ são importantes para a identificação das fases do material e a posição do pico de difração 2θ permite obter informações do tamanho do cristalito e tensão. É possível obter uma estimativa do tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de *Scherrer*, onde é relacionado à largura a meia altura do pico com o tamanho médio do cristalito. Mas é importante ressaltar que este tamanho médio é apenas uma estimativa, pois sua equação não leva em conta o efeito do *stress* provocado pelo contorno dos grãos cristalinos (CULLITY, 1978).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (\text{Equação 3.16})$$

Onde t é o tamanho médio dos cristalitos, B é a largura a meia altura do pico de difração em radianos, λ é o comprimento de onda da radiação e θ_B é o ângulo de Bragg referente à posição do pico.

Ao analisar o difratograma de um material, é importante considerar os efeitos de *stress* sobre os picos de difração. O *stress* pode ser compressivo ($\sigma < 0$) causando uma diminuição do espaçamento de rede ou tensivo ($\sigma > 0$) resultando num aumento do espaçamento de rede. Se os grãos estão com um *stress* tensivo o espaçamento interplanar aumenta e as linhas de difração correspondentes sofrem um deslocamento para ângulos menores. Se o material estiver com compressão, a distância entre os planos diminui e as posições dos picos apresentam um *shift* para ângulos maiores (CULLITY, 1978).

A distância entre dois planos é dado pelo espaçamento interplanar d_{hkl} com os correspondentes índices de Miller dos respectivos planos de rede. Para o sistema cúbico, o espaçamento interplanar depende do parâmetro de rede a e dos índices de Miller (hkl) (CULLITY, 1978):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{Equação 3.17})$$

A distribuição de orientação num filme policristalino raramente é isotrópica. Porém pode haver situações onde uma determinada direção cristalográfica $[hkl]$ esteja preferencialmente orientada em relação ao referencial da amostra. Esta anisotropia de orientação de cristalito é chamada de textura ou orientação preferencial, sendo esse efeito facilmente identificado numa medida θ - 2θ onde o padrão de difração mostra um acentuado aumento de determinadas intensidades I_{hkl} de reflexões de Bragg e diminuição de outras, quando comparado com um padrão de grãos orientados aleatoriamente (BIRKHOLZ, 2006).

Quando um material apresenta efeitos fortes de textura e somente algumas reflexões do padrão de difração, é possível aplicar a técnica de *rocking curve*. Medidas de *rocking curve* permitem analisar o efeito de textura de determinados planos cristalográficos, através de uma sondagem da orientação do filme em relação a superfície do substrato. Um pico de Bragg é escolhido para fazer a investigação, enquanto a amostra é varrida (*rocked*) nas proximidades do ângulo de Bragg, o valor da largura a meia altura do pico analisado está relacionado com a orientação preferencial da amostra (BIRKHOLZ, 2006).

Caso seja observado que uma amostra apresenta uma determinada orientação, pode ser que existam cristalitos com orientações aleatórias, portanto é necessário aplicar técnicas que permitam determinar o grau de orientação. Uma técnica muito

utilizada é o ϕ -Scan. Nesta configuração, o difratômetro é ajustado na posição 2θ que se encontra a reflexão do plano a ser estudado e então é variado apenas o ângulo azimutal ϕ (BIRKHOLZ, 2006).

Em muitos processos de crescimento de filmes, é necessário realizar o aquecimento do substrato para obter a estrutura desejada. Porém este aquecimento pode resultar num *strain* térmico devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e substrato ($\Delta\alpha$). Considerando uma temperatura de deposição (T_{dep}), o *strain* térmico do filme após atingir a temperatura ambiente pode ser calculado utilizando a equação abaixo (BIRKHOLZ, 2006):

$$\sigma_T = (T_{dep} - T)\Delta\alpha \text{ (Equação 3.18)}$$

Onde T_{dep} é a temperatura de deposição, T a temperatura ambiente e $\Delta\alpha$ a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do substrato e filme.

3.6 Introdução a radiação Síncrotron

O objetivo de um laboratório Síncrotron é produzir radiação eletromagnética de alto fluxo e alto brilho numa ampla faixa do espectro eletromagnético (infravermelho, ultravioleta e raios X). A emissão da radiação síncrotron foi prevista em 1944 teoricamente pelo ucraniano Dmitri Iwanenko e pelo russo Isaak Pomeranchuk. Em 1947 essa radiação foi observada experimentalmente nos laboratórios de pesquisa da *General Electric*. Desde então, a luz síncrotron tem contribuído para caracterização e o desenvolvimento de novos materiais de diversas áreas, sendo uma técnica que permite realizar medidas em diferentes condições e pressões.

Num acelerador síncrotron, o feixe de elétrons se desloca em orbitas circulares por um conjunto de ímãs. As principais estruturas de um laboratório síncrotron serão brevemente descritas a seguir: O acelerador linear é onde os elétrons são produzidos normalmente por emissão termiônica e acelerados com energia de aproximadamente 100 MeV. Em seguida os elétrons do acelerador linear são injetados no *booster* e submetidos a uma aceleração ainda maior e injetados periodicamente no anel de armazenamento. O anel de armazenamento é um tubo onde os elétrons circulam com energia cinética da ordem de GeV com velocidade próxima a da luz. O caminho desses elétrons dentro do anel é mantido através de uma matriz de ímãs conhecidas como rede magnética, sendo que os três ímãs mais importantes dessa rede são os ímãs de dipolo ou flexão que produzem a mudança

do caminho do elétron, ímãs de quadrupolo que tem a função de focar o feixe de elétrons e compensar a repulsão de Coulomb entre os elétrons e ímãs sêxtuplos que são responsáveis por corrigir aberrações cromáticas devido ao foco produzido pelo quadrupolo. As linhas de luz são colocadas tangencialmente ao anel de armazenamento, ao longo dos eixos dos dispositivos de inserção e tangencialmente aos ímãs de flexão (WILLMOTT, 2011). A figura 7 apresenta um esquema simplificado com os principais componentes do acelerador.

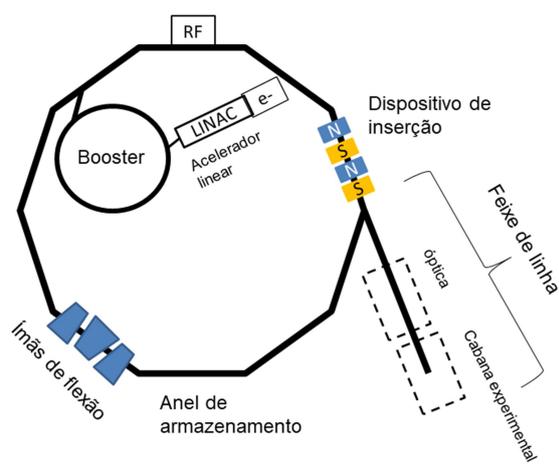


Figura 7: Esquema simplificado dos componentes mais importantes de uma fonte de luz síncrotron.

Para gerar alta intensidade de radiação síncrotron, a estrutura do anel contém dispositivos conhecidos como *wiggler* e onduladores. A utilização de uma série de ímãs de flexão permite aumentar a intensidade do feixe utilizando basicamente uma série de polos magnéticos, dispositivo conhecido com *wiggler*, onde os dipolos são organizados com polaridade alternada, de tal forma que os elétrons estão basicamente movendo-se em linha reta exceto por pequenas ondulações onde a radiação é emitida. A principal vantagem do *wiggler* é a possibilidade de obter um espectro de ampla faixa com grande intensidade, porém, sua desvantagem é que nos experimentos geralmente são necessários apenas pequenas faixas do espectro resultando numa inutilização de boa parte da radiação do *wiggler*. Com o avanço da tecnologia, os aceleradores passaram a usar onduladores ao invés de *wigglers*. Estes consistem de arranjos periódicos de ímãs dipolares gerando um campo magnético estático alternado que desvia o feixe dos elétrons numa trajetória senoidal. Devido à emissão da radiação síncrotron, os elétrons perdem energia sendo, portanto necessárias unidades de fontes de radio frequência (RF) para fornecer energia para os elétrons (WILLMOTT, 2011).

Uma das propriedades mais importantes da radiação síncrotron são o fluxo e o brilho. A qualidade da fonte de luz depende de obter a maior quantidade de luz possível na amostra a ser analisada por unidade de área e tempo. O fluxo pode ser definido como número de fótons por segundo que passa por uma unidade de área. O brilho está relacionado com a maneira como o fluxo é distribuído num determinado espaço e determina o limite o qual o feixe de raios X pode ser focalizado (WILLMOTT, 2011).

3.7 Espalhamento Raman

O efeito Raman foi previsto por Smekal (1923) e descoberto experimentalmente por Raman (1928). É uma técnica fotônica que fornece informação estrutural e química do material e não é necessário nenhum tipo de preparação da amostra para realizar a análise (SALA, 2008).

Na medida de espalhamento Raman, um laser com uma determinada potência emite fótons que passam por um jogo de espelhos, lentes e filtros, até incidirem de maneira colimada na amostra, a radiação espalhada é direcionada para um espectrômetro de alta resolução e em seguida para uma câmera CCD ou detector, onde o sinal da amostra é coletado. A figura 8 apresenta de maneira simplificada as transições envolvidas no espalhamento Raman.

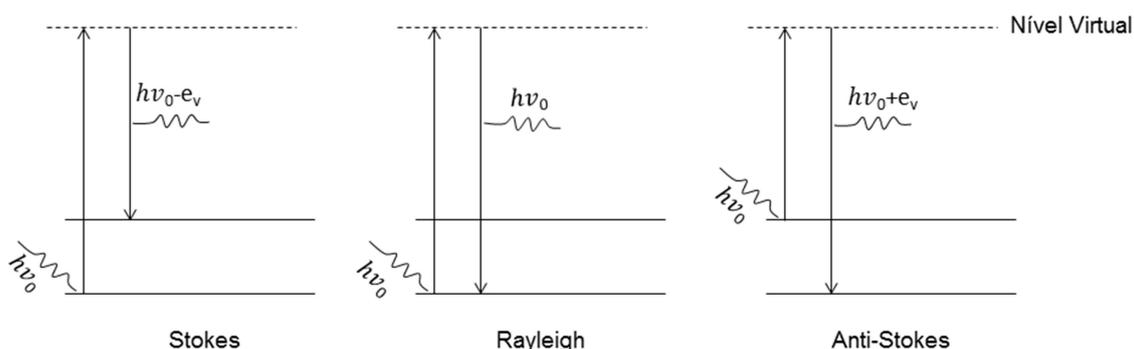


Figura 8: Diagrama de níveis de energia mostrando as transições básicas envolvidas no espalhamento Raman.

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário ou “virtual” e em seguida decai para um estado vibracional excitado, de energia $h\nu_v$. O fóton espalhado, $h(\nu_0 - \nu_v)$, terá energia menor do que o incidente. O espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a

interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h(\nu_0 + \nu_v)$ (Sala, 1996).

Com o objetivo de obter informações sobre orientação molecular e simetria das ligações de vibração, é possível utilizar a técnica de Raman polarizado. A qual é obtidos espectros com polarização perpendicular ou paralela à polarização do laser incidente na amostra. Tal procedimento é feito colocando um polarizador no caminho do feixe entre a amostra e o espectrômetro, e o operador seleciona a polarização. Uma informação importante que pode ser obtida através da técnica de Raman polarizado é a caracterização das simetrias de vibração, que pode ser realizada através do cálculo do fator de despolarização (ρ) (ALLEMAND, 1970):

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (\text{Equação 3.19})$$

onde I_{\perp} é o valor da intensidade do pico Raman para polarização perpendicular e I_{\parallel} é a intensidade para polarização paralela em relação ao laser. A vibração de determinado modo Raman será considerado polarizada se fator de polarização for menor que 0,75 ($\rho < 0,75$), caso ele seja maior que esse valor a vibração será considerada não polarizada (ALLEMAND, 1970).

Para o caso da estrutura do Co_3O_4 orientado na direção (111) o espalhamento da radiação varia com um determinado de ângulo (φ) entre a polarização incidente e espalhada cuja intensidade dos modos variam com a seguinte regra de seleção (HADJIEV, 1988):

$$I \sim \begin{cases} \cos^2 \varphi \text{ for } A_{1g} \\ \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1 \text{ for } E_g \\ 1 - \frac{1}{3} \sin^2 \varphi \text{ for } F_{2g} \end{cases}$$

3.7 Fotocatálise Heterogênea

A motivação para estudar fotodegradação de corantes surgiu devido à necessidade de tratar águas contaminadas resultantes da atividade industrial do setor têxtil que é responsável por 15 % da produção mundial de corantes. Outros setores como indústrias de papel, alimentícia e farmacêutica também geram vários corantes como resíduo de suas atividades (CHEN, 2010). Buscando uma solução para este problema, a fotocatálise heterogênea é uma técnica que tem sido

empregada no processo de descontaminação ambiental para minimizar o impacto desses corantes na natureza. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um esquema simplificado do processo de fotodegradação é mostrado na figura 9.

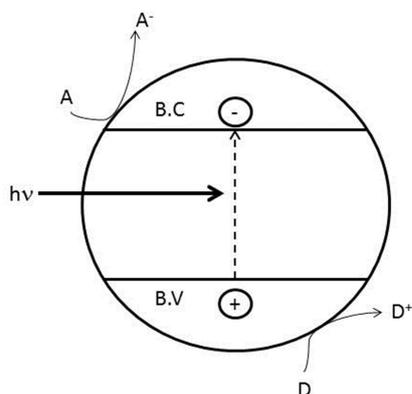


Figura 9: Esquema simplificado do processo de fotocatalise

Ao incidir uma radiação no fotocatalisador com energia maior que seu *band gap*, elétrons da banda de valência são promovidos para banda de condução criando buracos na banda de valência. Os elétrons e buracos podem se recombinar na superfície ou podem ser “presos” em estados de superfícies onde podem reagir com as espécies de doadores (D) ou aceitadoras (A) absorvidas próximo a superfície das partículas, dando início a reações de óxido-redução. As lacunas criadas na banda de valência criam um potencial suficientemente positivo para gerar radicais HO• e o potencial da banda de condução pode gerar radicais superóxidos O₂•⁻ a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor podendo então oxidar o contaminante orgânico dando início ao processo de degradação das moléculas do corante (LITTER, 1999).

Os valores dos potenciais das bandas de valência (E_{BV}) e condução (E_{BC}) são importantes para que um material possa se tornar um fotocatalisador. Através da relação de eletronegatividade de Mulliken (LONG, 2006), pode ser feita uma estimativa dos potenciais das bandas do semicondutor utilizando as equações abaixo:

$$E_{BV} = \chi - E_C - 0,5E_g \quad (\text{Equação 3.20})$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (\text{Equação 3.21})$$

Onde $E_c = 4,5$ eV a qual refere-se a energia dos elétrons livres do átomo de hidrogênio, E_g é o valor de *band gap* do material e χ a eletronegatividade do Co_3O_4 que é de 5,903 (LONG, 2006).

Dado que o potencial padrão para formação de radicais superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$ é de -0,28 eV e dos radicais de hidroxila $\text{OH}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}$ 2,27 eV (RAVI, 2017). Portanto para ativar um fotocatalisador, é necessário que os potenciais da banda de valência e condução tenham valores próximos aos potenciais de formação de superóxidos e radicais hidroxilas.

Neste trabalho foi utilizado o corante orgânico Rodamina B para os testes fotocatalíticos. A Rodamina B é um corante com aparência vermelha próxima ao violeta e pertence à família dos compostos orgânicos conhecidos como fluoronas, sua fórmula molecular é $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$. A figura 10 apresenta sua estrutura.

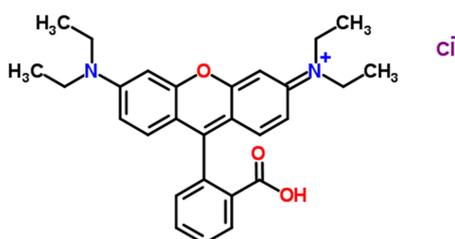


Figura 10: Estrutura principal do corante de Rodamina B.

Esse corante foi desenvolvido em 1887 por Ceresole e é utilizado na indústria têxtil, de papel, como traçante em águas para análise de taxa e direção de fluxo dentre outras aplicações no setor químico.

4. Procedimentos Experimentais

4.1 Preparação das amostras

Os filmes de óxido de cobalto foram preparados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo DC, utilizando um sistema de deposição comercial da Kurt J. Lesker com algumas adaptações. A figura 11 mostra uma fotografia do sistema de deposição do laboratório de filmes semicondutores da Faculdade de Ciências de

Bauru. Este sistema possui dois eletrodos tipo *magnetron*, sendo que um dos eletrodos possui o alvo de cobalto com 99,95 % de pureza da AJA, utilizado neste trabalho, o outro eletrodo é utilizado rotineiramente por outros usuários do sistema para crescimento de Ti, Nb e Ta. A câmara de deposição está ligada a uma bomba turbo molecular (1000 l/s) e essa a uma bomba mecânica.



Figura 11: Sistema de Sputtering KJL com algumas modificações do Laboratório de Filmes Semicondutores utilizado para deposição das amostras deste trabalho.

Antes de iniciar as deposições, a pressão residual atingida no sistema foi em média de 8×10^{-5} Pa. A primeira etapa de deposição deste trabalho foi realizada com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e diferentes valores de potência de deposição utilizando uma fonte DC Advanced Energy MDX 500. Baseado no resultado da sequência com diferentes valores de potência, na segunda etapa de deposição os filmes foram preparados com uma potência fixa de 80 W e com diferentes fluxos de oxigênio 0,5 até 5,0 sccm. As amostras foram depositadas em diferentes tipos de substratos: sílica amorfa ($a\text{-SiO}_2$), safira-c ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$) (0001) e aluminato de lantânio (LaAlO_3) (001) para estudar a influência do crescimento dos filmes nos diferentes tipos de substratos. O porta-substrato possui um aquecedor do tipo resistivo e este é ligado a um controlador automático de temperatura, neste trabalho foram utilizadas temperaturas nominais de 450 °C e 700 °C no controlador, sendo que a temperatura no substrato foi aferida utilizando um termopar tipo K fixado na superfície do

substrato e verificou-se que as temperaturas eram de aproximadamente 200 °C e 345 °C.

A diferença entre os valores de temperatura nominal e medida na superfície podem ser explicadas analisando microscopicamente a interface de contato entre o substrato e o porta-substrato. Nesta interface não existe uma área de contato uniforme devido a suas superfícies não serem perfeitamente planas, assim, diminuindo drasticamente a transferência de calor por condução. Dessa maneira a transferência de calor ocorre principalmente por radiação térmica no vácuo, resultando numa considerável diferença entre as temperaturas medidas nos termopares do aquecedor e do substrato (SMITH, 1995). As tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros de deposição utilizados para o crescimento das amostras.

Tabela 3- Deposição variando potência. Os parâmetros fixos foram: O₂= 5,0 sccm, Ar= 40,0 sccm, pressão de trabalho 0,48 Pa.

Potência (W)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Tempo de deposição (min)	Temperatura medida (°C)	Espessura (nm)	Taxa (nm/min)
80	309	258	78	200	262±17	3,36
80	297	270	66	345	191±19	2,9
120	317	375	45	200	737±69	16,4
160	358	444	32	200	1736±43	54,26
170	344	490	15	200	818±38	54,58
180	351	509	7	200	439±52	62,8
200	367	540	5	200	402±40	80,45
200	346	575	8	345	533±07	66,67
240	358	665	5	200	588±19	117,65

Tabela 4- Deposição variando fluxo de oxigênio. Parâmetros constantes: Pressão de trabalho 0,48 Pa, fluxo de Ar=40,0 sccm e temperatura medida 200 °C.

Fluxo de O ₂ (sccm)	Potência (W)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Tempo (min)	Espessura (nm)	Taxa (nm/min)
0,5	80	272	296	20	338±25	16,93
1,0	80	286	280	12	384±54	32,03
1,5	80	301	266	14	572±40	40,88
2,0	80	317	253	14	440±44	31,42
2,5	80	318	252	14	260±17	18,56

As amostras serão identificadas conforme exemplo de um filme depositado com potência de 200 W sobre substrato de safira-c, com temperatura medida de 345 °C e fluxo de oxigênio de 5,0 sccm:

200W345°C-5O₂-Safira-c

Potência de deposição – Temperatura medida-Fluxo de Oxigênio-Substrato

4.2 Simulação Computacional do Regime de Deposição

O regime de deposição foi estudado utilizando o programa RSD2013 (STRIJCKMANS, 2014) disponibilizado gratuitamente e baseado no modelo de Depla (DEPLA, 2015). Este programa modela o processo de *sputtering* reativo no modo DC. Os principais resultados que podem ser obtidos através dele é o cálculo da pressão parcial do gás reativo em função do fluxo e a fração de metal no alvo. Permitindo identificar em qual regime de deposição ocorreu o crescimento das amostras. As simulações foram realizadas no método de condições estacionárias. Os parâmetros das deposições foram inseridos no *input* do programa de acordo com (STRIJCKMANS e colab., 2012), sendo que os principais parâmetros utilizados no *input* foram corrente de deposição cujo valor foi obtido através da fonte de tensão utilizada e valores de *sputtering yield* do metal (Co) e do composto (CoO e Co₃O₄) cujos valores foram calculados através do programa *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM).

4.3 Medidas de emissão do plasma

O estudo de emissão do plasma foi realizado utilizando um espectrômetro multicanal Avantes modelo Avaspec 2048. Os espectros foram medidos na faixa de 260-1010 nm composto por uma fibra óptica com uma lente colimadora com distância focal 0,20 m. Antes de iniciar as medidas, foi conferida a calibração do espectrômetro utilizando uma lâmpada espectral de mercúrio 6035 Hg (Ar) fabricada pela Oriel. Constatou-se que o equipamento estava calibrado. Como apresentado na figura 12, a fibra óptica foi posicionada estrategicamente em direção à janela de quartzo do *sputtering*.



Figura 12: Fixação da fibra ótica na câmara de deposição para realizar os experimentos de emissão do plasma.

Em seguida foi realizada a medida de linha base. A primeira etapa de medidas foi realizada com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e a potência da fonte DC foi variada na faixa de 80 até 240 W. Na segunda etapa, a potência foi fixada em 80 W e o fluxo de oxigênio variado de 0,5 até 5,0 sccm, com um passo de 0,5 sccm. As linhas de emissão do plasma foram identificadas utilizando a base de dados de espectros atômicos do *NIST* (KRAMIDA, 2018).

4.4 Taxa de crescimento

O estudo da taxa de crescimento foi realizado utilizando um medidor de espessura FTM-2400 da Kurt J. Lesker. O sensor acoplado com um cristal de quartzo foi posicionado na mesma distância que o porta-substrato ficou durante as deposições, como mostrado na figura 13.

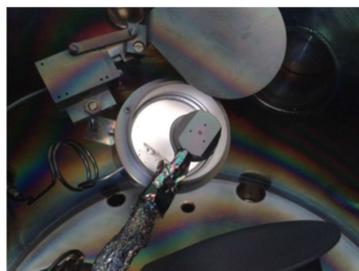


Figura 13: Posição do medidor de espessura para as medidas de taxa de deposição.

As medidas foram feitas com potência fixa em 80 W e variação do fluxo de oxigênio e com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e variação da potência de deposição 80 W até 240 W.

4.5 Medidas de Perfilometria

A espessura das amostras foram medidas utilizando um perfilômetro Veeco DekTak 150. As medidas de espessuras foram realizadas na região do degrau entre substrato-filme. O degrau foi feito usando um pedaço de substrato de silício como anteparo para evitar a deposição do filme sobre uma pequena área do substrato. Cada amostra foi medida em três regiões diferentes do degrau. A figura 14 apresenta com detalhes uma imagem de um filme Co_3O_4 e a região do degrau.

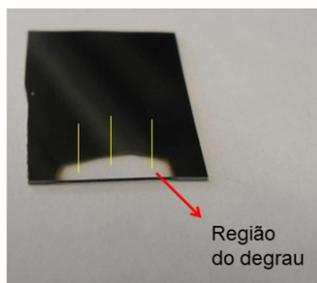


Figura 14: Fotografia de um filme Co_3O_4 depositado sobre sílica amorfa (a-SiO_2). A seta vermelha indica a região do degrau, onde não ocorreu a deposição do filme e as barras amarelas regiões onde as medidas de perfilometria foram realizadas.

4.6 Medidas de Difração de Raios X

A caracterização dos filmes crescidos com diferentes valores de potência de deposição foram realizados no Laboratório de Multiusuários do Instituto Tecnológico de Aeronáutica usando um difratômetro da PaNalytical Empryan com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) usando a configuração θ - 2θ numa faixa de medida 15° a 80° com um passo de $0,01^\circ$.

Os filmes crescidos com diferentes fluxos de oxigênio foram caracterizados utilizando o Difratômetro Rigaku (Ultima 2000+) do projeto Multiusuários da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru. Foi utilizado comprimento de onda de $1,54056 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$). O potencial de aceleração usado foi 40 kV e corrente de 20 mA, usando a configuração θ - 2θ de ângulo rasante ω - 2θ com incidência rasante fixa em $1,5^\circ$ numa faixa de 15° a 80° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de integração 0,4 s.

4.7 Difração de Raios X de alta resolução utilizando radiação Síncrotron

Os principais filmes deste trabalho foram caracterizados utilizando a linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), através de um difratômetro Huber 4+2 círculos. Um dos grandes diferenciais das medidas utilizando radiação síncrotron são: a alta resolução e a possibilidade de trabalhar com energia do feixe abaixo da banda de absorção do cobalto, evitando assim o efeito de fluorescência do material que é de aproximadamente 7,7089 keV (MATOUSEK, 1969). Por este motivo a energia do feixe foi selecionada em 7505,86 eV que corresponde a um comprimento de onda de 1,651172 Å. A tabela 5 apresenta alguns dados sobre o acelerador síncrotron do LNLS e a figura 15 mostra uma fotografia do acelerador síncrotron UVX.

Tabela 5 - Algumas informações sobre o acelerador síncrotron UVX de segunda geração do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Parâmetros do anel de armazenamento	
Energia do feixe	1,37 GeV
Energia na injeção	500 MeV
Circunferência	93,2 m
Emitância natural a energia máxima	100 nm.rad
Frequência RF	476,066 MHz
Parâmetros do <i>booster</i>	
Energia	500 MeV
Energia na injeção	120 MeV
Circunferência	34 m
Frequência RF	476,066 MHz

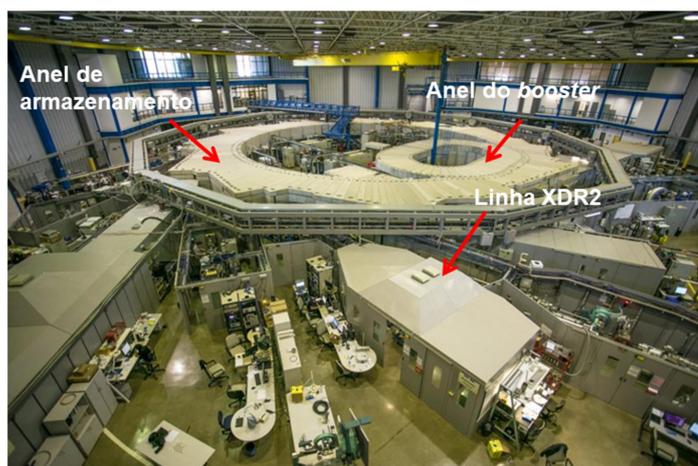


Figura 15: Hall experimental da fonte de luz síncrotron UVX.

Para analisar os efeitos de textura das amostras, foram realizadas medidas utilizando diferentes geometrias como mostrado na figura 16. Para análises da orientação cristalina, o detector é posicionado em um ângulo fixo 2θ correspondente a um respectivo plano que deseja sondar. Neste tipo de configuração somente os planos perpendiculares ao vetor espalhamento contribuem para difração do feixe de raios X. Variando os ângulos CHI (χ) e PHI (φ) é possível girar a amostra em qualquer orientação relativa ao vetor espalhamento.

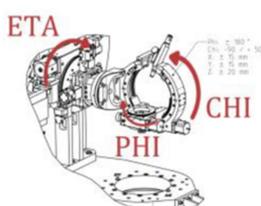


Figura 16: Geometrias das medidas utilizadas no difratômetro Huber da linha XRD2 do LNLS. Ângulo PHI (φ) azimutal e ângulo CHI (χ) para sondagem da amostra no plano e fora do plano em relação ao vetor espalhamento.

4.8 Microscopia de Força Atômica

A superfície das amostras e seus respectivos substratos foram analisados utilizando um microscópio de força atômica XE7 SPM (Park System), utilizando uma ponteira de modo não contato. As medidas foram feitas com áreas de varredura $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$. Os tratamentos das imagens foram realizados utilizando o programa XEI 1.8 (Park System).

4.9 Espalhamento Raman

As medidas foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta, utilizando um equipamento de micro-Raman da Renishaw (RM200). Os espectros das amostras foram medidos na faixa de 50 cm^{-1} até 998 cm^{-1} utilizando um laser 632 nm.

4.10 Transmitância e Refletância no UV/Vis/NIR

Os espectros ópticos dos filmes foram obtidos utilizando-se espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR de feixe duplo e duplo monocromador. A faixa de medida foi de 2500 nm até 250 nm. A transmitância foi medida utilizando o detector padrão e a refletância utilizando a esfera integradora. Antes de iniciar as medidas, o posicionamento do porta -amostra foi ajustado com auxílio de um feixe incidente na região do visível para certificar que a incidência ocorreu apenas na amostra , após este procedimento foi realizado uma medida de linha de base e em seguida as amostras foram medidas.

4.11 Medidas de transporte elétrico

Contatos elétricos paralelos de Alumínio com comprimento de 6 mm, separados por 1 mm, foram depositados por evaporação térmica, em vácuo, sobre a superfície livre dos filmes. A figura 17 mostra uma fotografia de um filme com dos contatos elétricos já depositados.

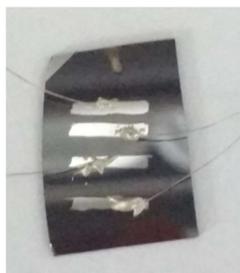


Figura 17: Fotografia da amostra com contatos paralelos de alumínio.

Medidas da corrente em função da voltagem, em temperatura ambiente e em 10 K, e medidas da condutividade elétrica como função da temperatura (da temperatura ambiente até 10 K) foram feitas em vácuo (da ordem de 10^{-6} Torr) usando um criostato Janis, modelo CCS – 400/204, conectado a um controlador de temperatura. O sinal elétrico foi medido com um eletrômetro Keithley, modelo 6517A,

Todos os equipamentos foram conectados a um microcomputador através de uma interface GPIB (National Instruments GPIB – IEEE 488.2).

As medidas de fotocondutividade foram realizadas no mesmo criostato que foram feitas a caracterização elétrica dos filmes. As excitações com a fonte de luz roxa e verde foram feitas utilizando um laser de diodo. As fontes de luz foram analisadas utilizando um espectrômetro da Avantes e a potência emitida foi aferida com um radiômetro.

Tabela 6- Valores do comprimento de onda e potência utilizado nas medidas de fotocondutividade.

Fonte de luz	Comprimento de onda (nm)	Potência (W)
Roxa	405	14 mW
Verde	532	15 mW

4.12 Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados em colaboração com o professor Kleper O. Rocha do Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Bauru. Foram utilizados 25 mL de solução a 0,01 g/L de Rodamina B num reator refrigerado em 15 °C sob agitação constante. Um filme de aproximadamente 6 cm² de área foi colocado paralelamente a incidência de uma lâmpada de mercúrio de 125 W. O teste branco foi feito em condições semelhantes, na ausência do catalisador. As alíquotas de solução foram retiradas após 8h de reação e caracterizadas em um espectrofotômetro UV-Vis.

5. Resultados

5.1 Simulação Computacional RSD

Durante o trabalho de mestrado (AZEVEDO NETO, 2014), observou-se que alguns filmes de óxido de cobalto depositados por *sputtering* com diferentes valores de potência apresentaram uma mudança estequiométrica. Naquela ocasião esse efeito foi atribuído aos valores de energia com que as partículas chegaram ao substrato. No presente trabalho, buscando uma melhor compreensão dos resultados obtidos por meio de caracterizações estruturais e ópticas das amostras e da relação dessas com os parâmetros de deposição usados, simulações computacionais baseadas no modelo de Depla (DEPLA, 2015) foram realizadas. No que segue veremos como como estas ajudaram na obtenção de uma compreensão mais aprofundada do tema.

O gráfico da pressão parcial do gás reativo *versus* fluxo de oxigênio é um interessante resultado para analisar em qual regime de deposição ocorreu o crescimento do filme. A simulação computacional da pressão parcial de oxigênio em função da potência de deposição é apresentado na figura 18.

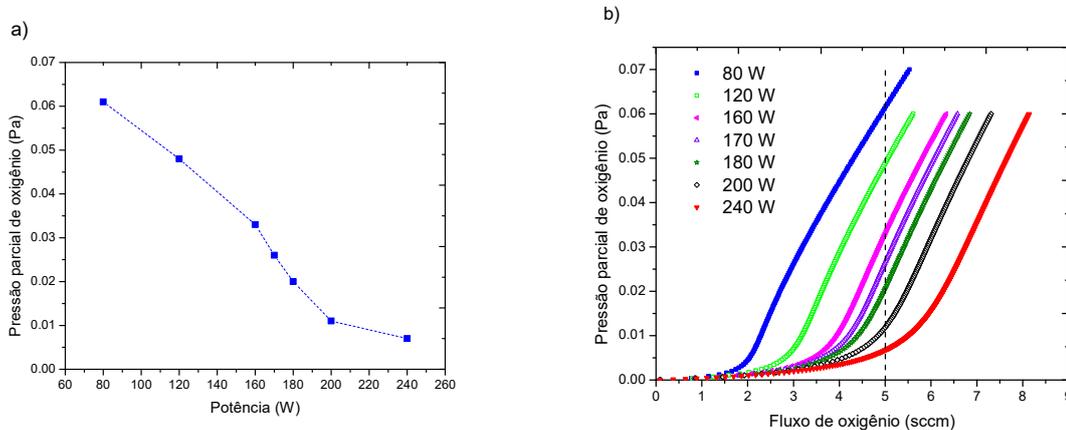


Figura 18: a) Pressão parcial de oxigênio em função do fluxo de gás reativo para diferentes potências de deposição. A linha pontilhada em 5,0 sccm indica o fluxo fixo para o experimento da variação da potência de deposição. b) Valores da pressão de oxigênio em função da potência de deposição para um fluxo de oxigênio igual a 5,0 sccm.

Como podemos observar na figura 18a, a pressão parcial de oxigênio diminui com o aumento da potência de deposição, mantidos constantes os fluxos de Ar e O₂ injetados no processo. Na figura 18b, as curvas da pressão de O₂ vs fluxo de oxigênio mostraram que, para valores baixos de potência de deposição e um fluxo fixo de 5,0 sccm, a pressão parcial de O₂ é alta e a curva tende a um comportamento linear para este fluxo. Isso caracteriza um regime de deposição “envenenado”. Porém, com o aumento da potência, as curvas vão se aproximando da região onde a relação da pressão de O₂ e o fluxo do gás reativo começam a ter um comportamento não linear. Neste caso a pressão parcial de oxigênio diminui devido à transição para o regime metálico.

A simulação da fração de metal na superfície do alvo em função da potência de deposição é mostrada na figura 19.

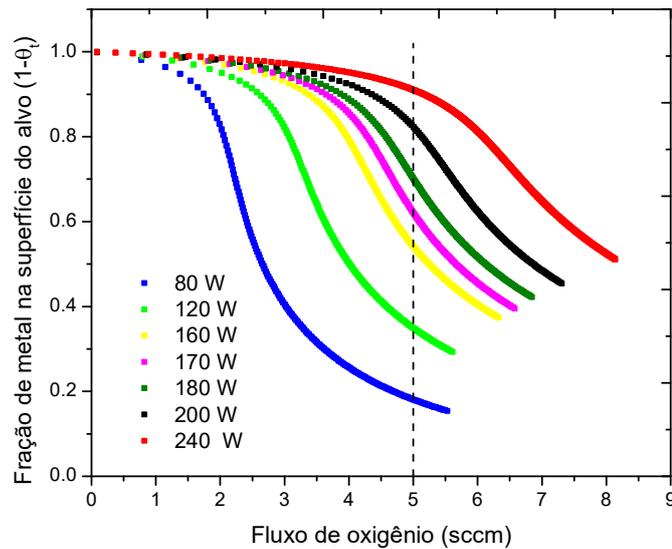


Figura 19: Simulação da fração de metal no alvo. Cálculos foram realizados para cada valor de potência de deposição.

As curvas de fração de metal indicaram, para baixas potências de deposição, que a fração metálica na superfície do alvo é baixa, ou seja, que existe um “envenenamento” do alvo pelo oxigênio. Com o aumento da potência a fração metálica tende a aumentar favorecendo o regime metálico do alvo. Portanto, as simulações de pressão parcial de oxigênio e fração de metal do alvo indicaram que o regime “envenenado” prevalece em baixas potências de deposição, e uma transição para o regime metálico ocorre com o aumento da potência. Esses dois regimes de deposição observados nas simulações do RSD podem ser correlacionados com os processos de crescimento dos óxidos de cobalto, podendo influenciar na taxa de deposição e estequiometria do óxido conforme será apresentado nas outras seções deste trabalho.

A simulação do processo de *sputtering* reativo usando a variação de potência como parâmetro de entrada, indicou que é possível realizar deposições no regime metálico usando baixa potência de deposição, entretanto para que isso ocorra é necessário utilizar baixos fluxos de oxigênio. A figura 20 apresenta a curva da pressão parcial de O₂ em função do fluxo do gás reativo.

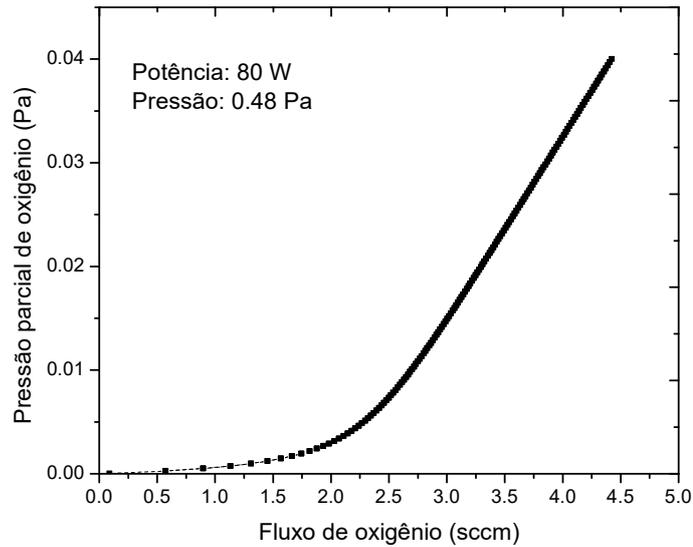


Figura 20: Cálculo da pressão parcial de O_2 em função do fluxo de oxigênio para deposição com potência DC de 80 W.

A curva de pressão parcial de O_2 indica que deposições com fluxos entre 0,5 sccm até 2,0 sccm ocorreram com baixa pressão de oxigênio que é uma característica do regime metálico, já a partir de 2,5 sccm é observada uma tendência de relação linear entre pressão e o fluxo de oxigênio, indicando uma transição para o regime de deposição “envenenado”.

O resultado da simulação da fração de metal no alvo para uma potência de 80 W é apresentado na figura 21.

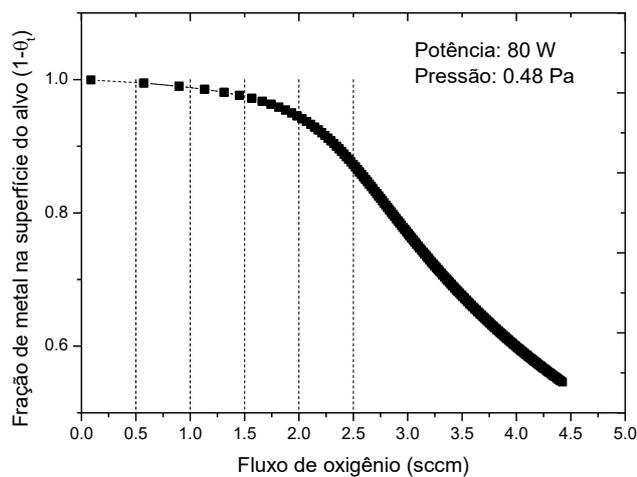


Figura 21: Fração de metal em função do fluxo de oxigênio para potência fixa de 80 W. As linhas tracejadas correspondem aos valores de fluxo de oxigênio utilizados nas deposições.

O resultado mostra que a fração de metal no alvo diminui com o aumento do fluxo de oxigênio. Esse resultado é interessante, pois mostra uma possibilidade em trabalhar com altas frações de metal na superfície do alvo mesmo com baixo valor de potência de deposição.

Para testar esses resultados foram realizadas deposições com diferentes fluxos de oxigênio e potência fixa em 80 W, os quais serão apresentados nas seções 5.2, 5.5 e 5.8.

5.2 Medidas de taxa de deposição

Para analisar como as condições do alvo (regimes metálico e envenenado) afetam a taxa de crescimento dos filmes, seus valores foram medidos em função da potência de deposição. O resultado é apresentado na figura 22.

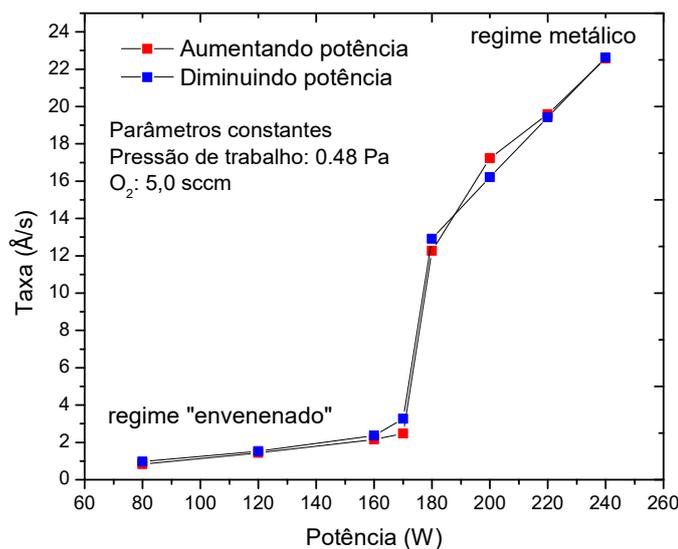


Figura 22: Taxa de crescimento em função da potência de deposição medida utilizando uma balança de quartzo. As medidas foram feitas com fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e pressão de trabalho 0,48 Pa.

Como podemos observar a relação entre taxa e potência de deposição não apresentou um comportamento linear. Para valores de potência entre 80 W até 170 W a taxa de deposição é pequena. Sendo esse fenômeno atribuído à condição de crescimento no regime “envenenado” devido às altas frações de óxido na superfície do alvo, como observado nas simulações do RSD. Para esta situação, o valor do *sputtering yield* do óxido é dominante sendo estimado em (0,32 átomos/íon) para uma potência de 80 W. A partir de 180 W, é observado um aumento significativo da

taxa de crescimento. Este resultado pode estar relacionado com a transição para o regime metálico onde a fração de metal na superfície do alvo é alta, como observado nas simulações computacionais. Considerando que neste caso no alvo prevalece a superfície metálica, o *sputtering yield* do cobalto para uma potência de 240 W é de 1,26 átomos/íon.

O monitoramento da taxa de crescimento para uma potência fixa de 80 W em função do fluxo de oxigênio também permitiu identificar os diferentes regimes de deposição, como podemos observar na figura 22.

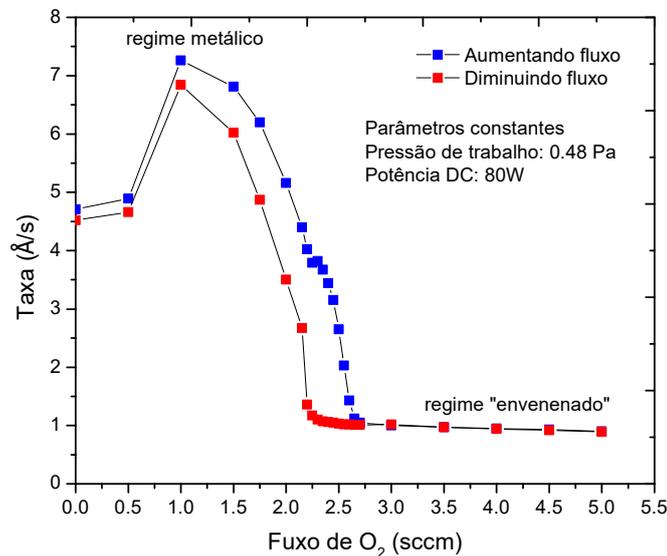


Figura 22: Taxa de deposição em função do fluxo de oxigênio. As medidas foram feitas com potência fixa de 80 W e pressão de trabalho 0,48 Pa.

A relação entre a taxa de deposição e o fluxo de oxigênio não apresentou um comportamento linear. Para fluxo zero, a taxa foi menor do que com a presença do gás reativo. Esse comportamento pode estar relacionado com a tensão de *bias* e a sua dependência com as condições do alvo. A incorporação do gás reativo no processo de *sputtering* altera a emissão de elétrons secundários na superfície do alvo e conseqüentemente modifica os valores de tensão e densidade de corrente. Para uma potência de 80 W e sem a presença de oxigênio na câmara, o valor de tensão de *bias* é de 414 V. Entretanto com um fluxo de 1,0 sccm, a tensão aumentou para 489 V, portanto um maior valor de tensão favorece colisões mais energéticas dos íons de argônio com o alvo, aumentando o *sputtering yield*.

Baixos fluxos de oxigênio (1,0 sccm até 1,5 sccm) resultaram em altos valores de taxa de crescimento, característico de um regime metálico. Todavia, para valores acima de 1,5 sccm a taxa começa a apresentar uma brusca diminuição, cujo comportamento pode estar relacionado com a transição para o regime metal-envenenado. A partir de 2,5 sccm os valores da taxa diminuem drasticamente em relação ao valor com fluxo de 1,0 sccm caracterizando o regime “envenenado”.

O efeito de histerese na região onde ocorre a transição entre os regimes está relacionado com a dificuldade do sistema retornar ao modo metálico uma vez que o alvo já foi contaminado pelo gás reativo.

5.3 Emissão do plasma

Os efeitos da potência de deposição sobre a intensidade das linhas de emissões do plasma foram analisados utilizando as emissões do Co^I (340,5 nm), O^I (777,3 nm) e Ar^I (826,3 nm) conforme apresentado na figura 23.

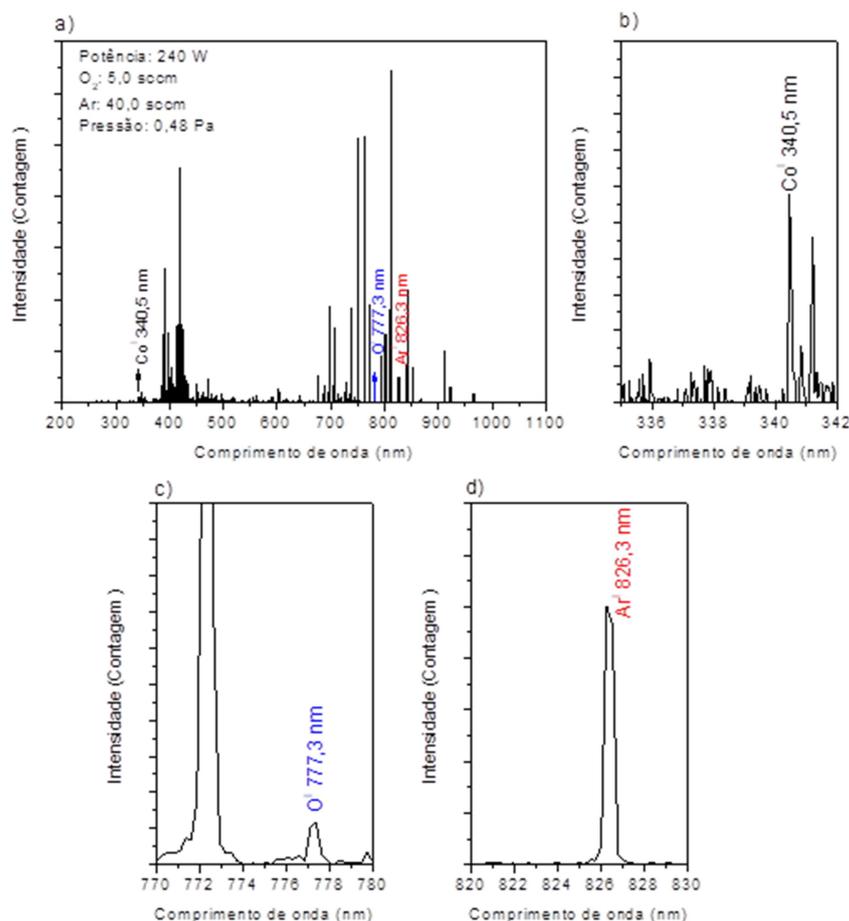


Figura 23: Espectro de emissão do plasma obtido de uma potência de 240 W. a) Espectro total, b) entorno da emissão do Co^I em $\lambda = 340,5$ nm, c) entorno da emissão do O^I em $\lambda = 777,3$ nm e d) entorno da emissão do Ar^I em $\lambda = 826,3$ nm.

Neste trabalho foi identificado apenas um pico de emissão do oxigênio em ~777,3 nm. A molécula de O₂ possui energias de ionização de aproximadamente 12,1 eV, dissociação de ~5,1 eV e excitação de ~11 eV (WALKUP, 1986), portanto de acordo com Walkup a emissão relacionada ao O^I 777,3 nm corresponde a transições 3p ⁵P → 3s ⁵S do oxigênio associadas à excitação dissociativa das moléculas de oxigênio através da reação $e^- + O_2 \rightarrow O^I + O + e^-$.

Com o objetivo de correlacionar o resultado da simulação do processo de *sputtering* reativo com os resultados experimentais, as emissões de plasma das espécies de Co^I e O^I foram monitoradas em função da variação da potência de deposição. O resultado da emissão óptica dessas espécies são mostrados na figura 24.

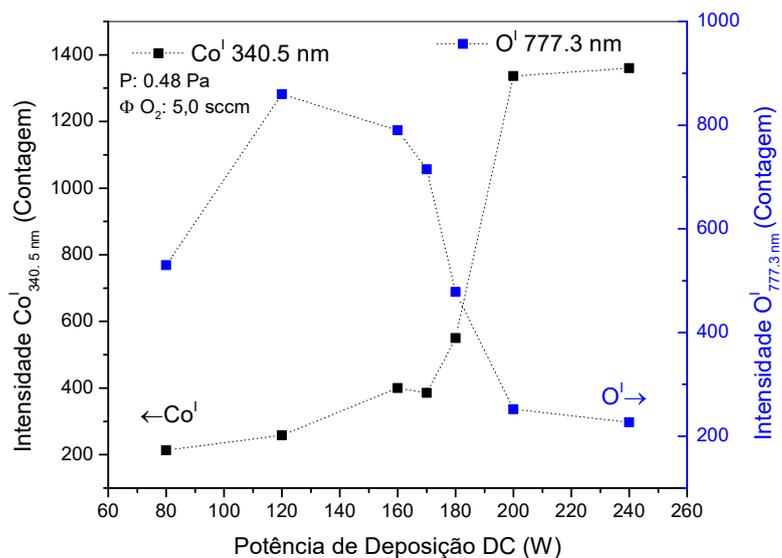


Figura 24: Emissão do O^I (777,3 nm) e Co^I (340,5 nm) em função da potência de deposição para um fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm. O aumento da emissão de Co^I a partir de 170 W pode estar relacionado com o regime metálico.

A intensidade da emissão do oxigênio (O^I 777,3 nm) é alta para baixos valores de potência, enquanto que a emissão do Co^I é baixa em relação ao O^I. Esse resultado é interessante, pois a simulação computacional mostrou que em baixa potência, a pressão parcial do gás reativo é alta resultando numa maior densidade de oxigênio no processo de deposição e conseqüentemente maior probabilidade de ionização deste gás levando a um aumento da emissão de oxigênio.

A partir de 160 W a intensidade do O^I começa a diminuir e a intensidade do Co^I apresenta um forte aumento. A diminuição da intensidade do oxigênio em altas potências deve estar relacionada com a transição para o regime metálico como foi observado na simulação do regime de deposição, indicando que em alta potência a fração de metal no alvo é maior. Com maior ejeção de cobalto, o efeito de aprisionamento (*getter*) do gás reativo se torna mais intenso ocasionando uma diminuição da oferta de oxigênio no processo de deposição.

A análise das emissões do O^I e Co^I para uma potência fixa de 80 W e diferentes valores do fluxo de oxigênio é mostrada na figura 25.

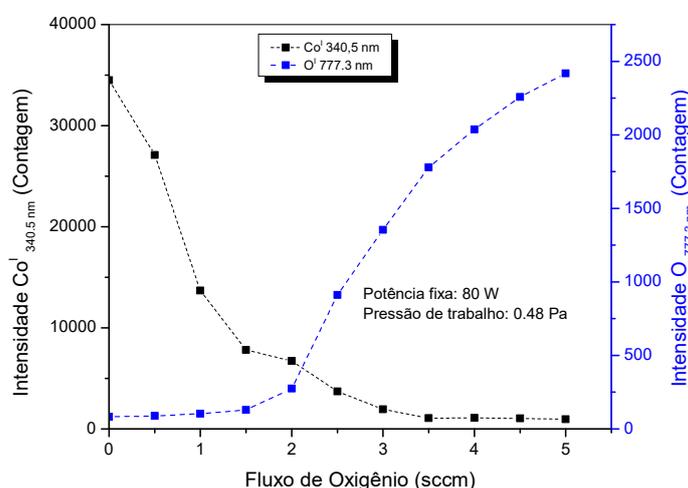


Figura 25: Emissão do Co^I e O^I em função do fluxo de oxigênio para uma potência fixa de 80 W.

A intensidade de emissão do oxigênio é baixa para fluxos até 2,0 sccm, porém a partir deste aumentou gradativamente com o aumento do fluxo, contudo o comportamento não foi linear. Esse aumento da intensidade está relacionado com o aumento da probabilidade de ionização do O_2 , já que sua pressão parcial dentro do sistema está aumentando e ocorre uma transição do regime de deposição metálico para o “envenenado”.

A emissão do cobalto diminuiu com o aumento do fluxo de gás reativo, comportamento atribuído ao efeito de “envenenamento” do alvo. Medidas utilizando a micro balança de quartzo indicaram que os valores de taxa de deposição diminuem bruscamente em $\sim 2,0$ sccm reduzindo a ejeção de cobalto e consequentemente sua reação química com o oxigênio.

5.4 Morfologia Superficial

A superfície dos filmes crescidos com diferentes potências de deposição foram analisadas usando microscopia de força atômica. Na figura 26 é apresentada uma imagem da superfície da amostra crescida com 170 W.

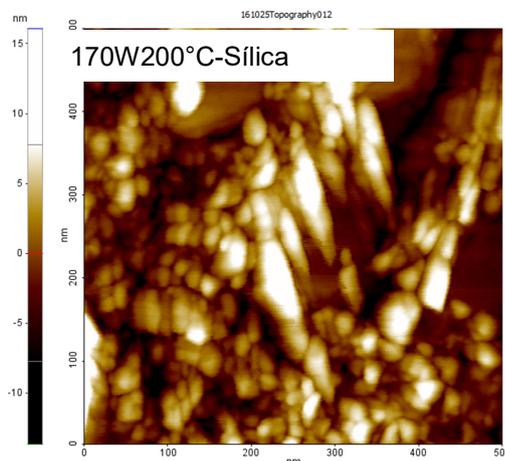


Figura 26: Imagem (0,5 x 0,5 μm) de AFM da amostra depositada sobre sílica com 170 W e fluxo de oxigênio de 5,0 sccm.

As medidas indicaram os filmes possuem uma distribuição aleatória de grãos e diferentes valores de rugosidade. Entretanto devido a grande diferença entre os valores de espessura dos filmes, a comparação entre os valores de rugosidade não é adequada.

Tabela 7- Valores de RMS obtidos numa imagem (0,5 x 0,5 μm) utilizando microscopia de força atômica. A rugosidade do substrato de sílica é de 0,97 nm.

Amostra	Potência (W)	Fluxo de oxigênio (sccm)	Temperatura de deposição ($^{\circ}\text{C}$)	Espessura (nm)	RMS (nm)
80W200 $^{\circ}\text{C}$ -5O ₂ Sílica	80	5,0	200	262 \pm 17	1,35 \pm 0,15
170W200 $^{\circ}\text{C}$ 5O ₂ - Sílica	170	5,0	200	818 \pm 38	3,16 \pm 0,08
240W200 $^{\circ}\text{C}$ 5O ₂ - Sílica	240	5,0	200	588 \pm 19	1,42 \pm 0,23

Neste trabalho, para as amostras depositadas com diferentes potências de deposição, foi utilizada uma temperatura do substrato (T_s) da ordem de 473 K e a temperatura de *melting* (T_M) do Co_3O_4 é 1168 K. A razão entre $T_s/T_M = 0,40$, de acordo com o modelo de estruturas de zona proposto por (MAHIEU, 2006), o crescimento da amostra nessa na região é conhecida como zona T, que tem como algumas características a nucleação de grãos com orientação aleatória e diferentes tamanhos de grãos como observado nas medidas de AFM.

No processo de deposição por *magnetron sputtering reativo*, o filme pode ser bombardeado com íons negativos de alta energia. Estudos sobre a análise dos gases Ar/O₂ utilizando a técnica de espectroscopia de massa durante o processo de DC *magnetron sputtering* reativo indicam que, os íons O⁻ são uma das espécies mais energéticas presentes no plasma (WELZEL, 2012). A colisão desses íons com o filme em formação pode influenciar na microestrutura e cristalinidade do material. Existem relatos sobre mudanças da microestrutura atribuídas aos valores de fluxo de energia das partículas de Ti/N durante o processo de deposição de TiN por *sputtering* (ABADIAS, 2013).

Com o objetivo de analisar possíveis mudanças morfológicas do crescimento do Co₃O₄ depositado com potência de 80 W e temperatura de 345 °C sobre substratos de sílica amorfa (a-SiO₂), aluminato de lantânio (LAO) e safira-c (Al₂O₃-c), as superfícies dos filmes foram analisadas utilizando microscopia de força atômica. As imagens são apresentadas na figura 27.

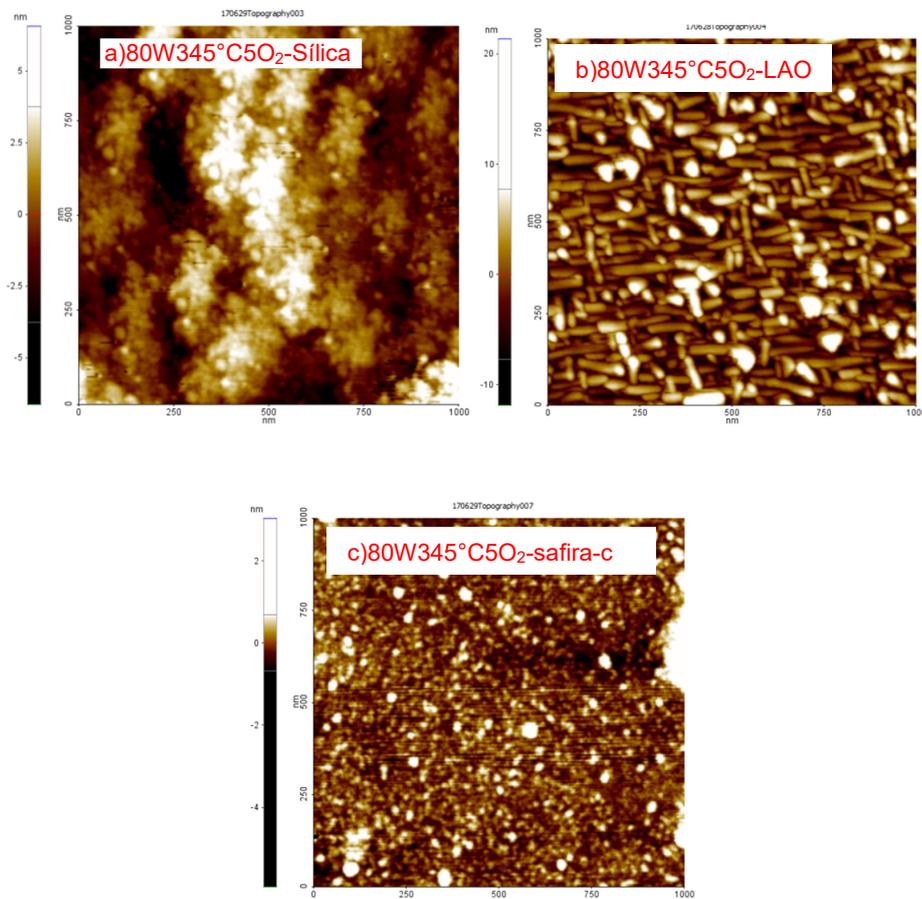


Figura 27: Imagem de superfície (1 μm x 1 μm) de microscopia de força atômica do Co₃O₄ depositado sobre substratos de a) sílica (a-SiO₂), b) LaAlO₃ e c) safira-c.

As medidas de AFM indicaram que, o crescimento dos filmes em diferentes substratos resultou em mudanças morfológicas nas amostras. Os valores de RMS são apresentados na tabela 8.

Tabela 8- Valores de rugosidade das amostras depositada em 80 W e temperatura de 345°C.

Amostra	RMS (nm)
Substrato de Sílica	0,97
80W345°C5O ₂ -Sílica	1,55
Substrato de LAO	0,17
80W345°C5O ₂ -LAO	4,14
Substrato de Safira-c	0,2
80W345°C5O ₂ -Safira-c	0,24

A superfície do filme depositado sobre LAO apresentou uma rugosidade média de 4,14 nm e grãos com uma geometria aproximadamente retangular. O crescimento sobre safira-c foi o que apresentou a superfície mais uniforme, com uma rugosidade média de 0,24 nm e os grãos apresentaram diferentes geometrias. Baseado no modelo de estrutura de zona, o valor de $T_s/T_M = 0,53$, indicando que o crescimento ocorreu na chamada zona de transição (T). A diferença de morfologia observada nas amostras deve estar relacionada com efeitos de orientação dos planos e de textura nos filmes, como será discutido na seção 5.6 de difração de raios X de alta resolução usando radiação síncrotron.

5.5 Difração de Raios X

Com o objetivo de analisar a influência da potência de deposição nas propriedades estruturais dos filmes de óxido de cobalto sobre sílica amorfa (a-SiO₂), estes foram caracterizados usando a técnica de difração de raios X. O resultado da análise é apresentado na figura 28.

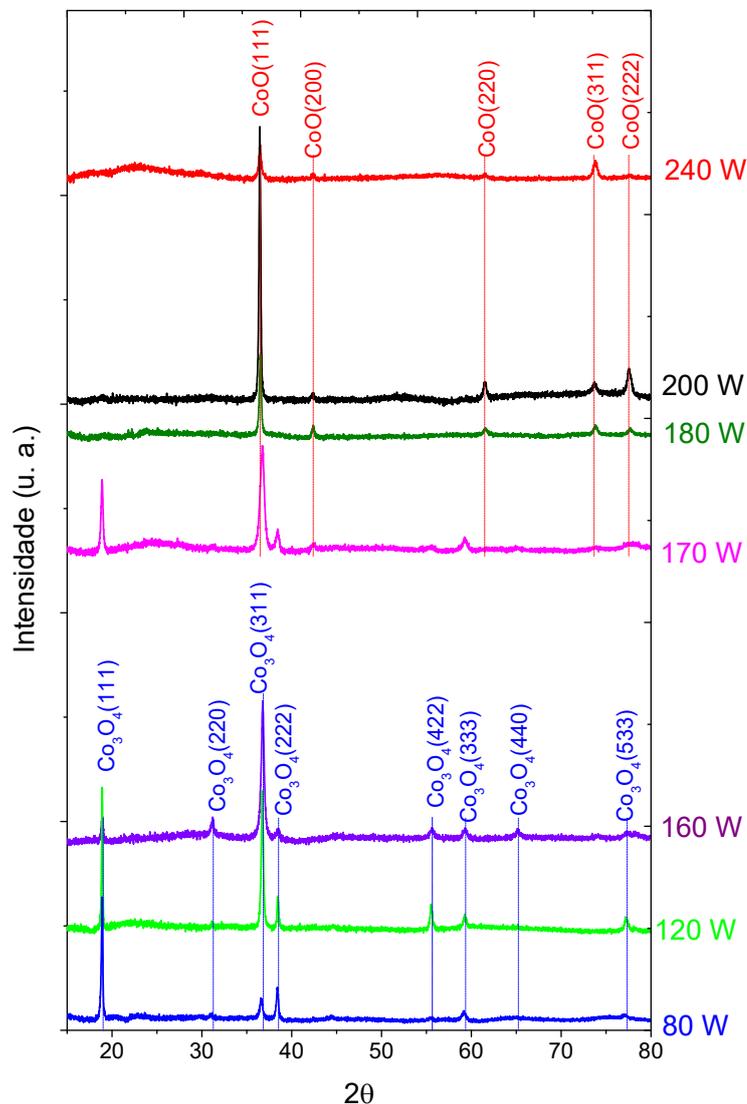


Figura 28: Difratomogramas medido na geometria θ - 2θ , depositadas sobre substrato amorfo de sílica. Em diferentes potências de deposição e fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm. Em baixa potência a fase Co_3O_4 é dominante, enquanto que em alta potência a fase CoO é favorecida. As linhas pontilhadas correspondem a posição dos picos relacionados às fases CoO (JCPDF#42-1467) e Co_3O_4 (JCPDF#481719).

A caracterização por difração de raios X na geometria θ - 2θ mostrou que valores de potência 80, 120 e 160 W é observado apenas picos de difração relacionados a fase cúbica espinélio do Co_3O_4 com grupo espacial Fd-3m (JCPDS N°42-1467). O difratograma da amostra crescida com 170 W apresentou picos de

difração predominantes da fase Co_3O_4 porém é observado picos de baixa intensidade relacionado a estrutura cúbica do CoO . No entanto, deposições com potências de 180, 200 e 240 W, é observado somente picos de difração da estrutura cúbica *rock-salt* CoO que pertence grupo espacial Fm-3m (JCPDS N°48-1719). Todos os difratogramas indicaram picos de difração com diferentes orientações e intensidades, característico de filmes policristalinos.

De acordo com as fichas cristalográficas do Co_3O_4 e CoO , ambos possuem picos de difração na região de 2θ próximos a $36,853^\circ$ (311) e $36,492^\circ$ (111). A figura 29 apresenta a posição dos picos de difração das amostras apenas nessa faixa de medida.

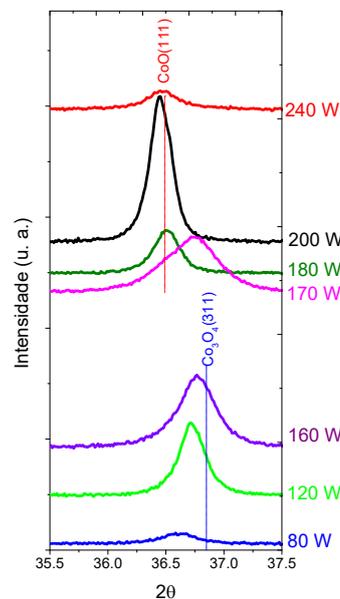


Figura 29: Detalhe dos picos de difração relacionados ao Co_3O_4 (111) e CoO (111).

Como apresentado na figura 29, é possível observar um deslocamento 2θ para baixos ângulos com um aumento da potência de deposição, resultado da transição para fase CoO . Um resultado bastante interessante é o fato das amostras com fase Co_3O_4 apresentarem maior *shift* em relação a posição da referência do Co_3O_4 (JCPDS N°42-1467). As simulações computacionais do processo de *sputtering* e a análise da emissão óptica do O^I indicaram maiores pressões parciais de O_2 no sistema para baixa potência. Considerando essas condições, ocorre um aumento da

densidade de íons O^- , gerando um maior fluxo destes íons em direção ao filme, podendo então produzir maior tensão na rede cristalina.

Os filmes com fase Co_3O_4 apresentaram picos de difração (111) e (311) mais intensos. Um estudo realizado por Yamamoto (YAMAMOTO, 2003), mostrou que filmes de Co_3O_4 depositados por *sputtering* sobre sílica amorfa e com uma temperatura de 300 °C também apresentaram uma tendência de orientação (111).

A tabela 9 apresenta o cálculo da distância interplanar e *strain* das amostras.

Tabela 9- Medida da distância interplanar, *strain*, largura a meia altura dos picos (111) na posição 2θ do Co_3O_4 e CoO. O valor de *strain* foi determinado usando os valores de referência para o cristal relaxado JCPDS N°42-1467 and JCPDS 48-1719.

Amostra	Fase	d- Spacing (111) (Å)	Strain (%)	FWHM (111) ($2\theta^\circ$)	Estimativa do cristalito (nm)
80W200°C5O ₂ - Sílica	Co ₃ O ₄	4,695	0,60	0,181	48,9
120 W200°C5O ₂ - Sílica	Co ₃ O ₄	4,690	0,51	0,148	73,4
160 W200°C5O ₂ - Sílica	Co ₃ O ₄	4,691	0,52	0,251	36,7
170 W200°C5O ₂ - Sílica	Co ₃ O ₄ /CoO	4,695	0,60	0,271	36,7
180 W200°C5O ₂ - Sílica	CoO	2,459	-0,04	0,262	30,5
200 W200°C5O ₂ - Sílica	CoO	2,462	0,10	0,226	38,1
240 W200°C5O ₂ - Sílica	CoO	2,461	0,06	0,307	30,4

Os picos de difração das amostras indicaram um deslocamento 2θ para baixos ângulos comparados com as fichas cristalográficas, indicando um *strain* positivo exceto a amostra depositada sobre 180 W. Existem estudos relacionando o regime de deposição durante o processo de crescimento dos filmes por *sputtering* com mudanças estruturais e efeitos de textura, como por exemplo óxido de ítrio (LEI, 2015) e Hidroxiapatita de cálcio (IVANOVA, 2017).

A mudança estequiométrica dos filmes observada com o crescimento em diferentes potências de deposição está relacionada com o regime de deposição observado nas simulações computacionais do RSD, cujos resultados indicaram que

baixa potência de deposição favorece o regime “envenenado”, no qual existe alta concentração de oxigênio no alvo, no plasma e na superfície dos substratos, e neste caso observamos a fase Co_3O_4 . Enquanto que a transição para a fase CoO para está relacionada com o regime metálico, no qual as deposições ocorrem com menor pressão de gás reativo e mais ejeção de cobalto do alvo.

Com base nos resultados da simulação do RSD e das medidas de DRX das amostras crescidas com diferentes potências, foi observado uma possibilidade de mudança da estequiometria dos filmes caso as amostras sejam depositadas com diferentes fluxos de oxigênio e pequenos valores de potência de deposição.

O resultado das medidas de difração de raios X das amostras depositadas com potência fixa de 80 W e com diferentes fluxos de oxigênio mostrou uma interessante evolução estrutural como podemos observar na figura 30.

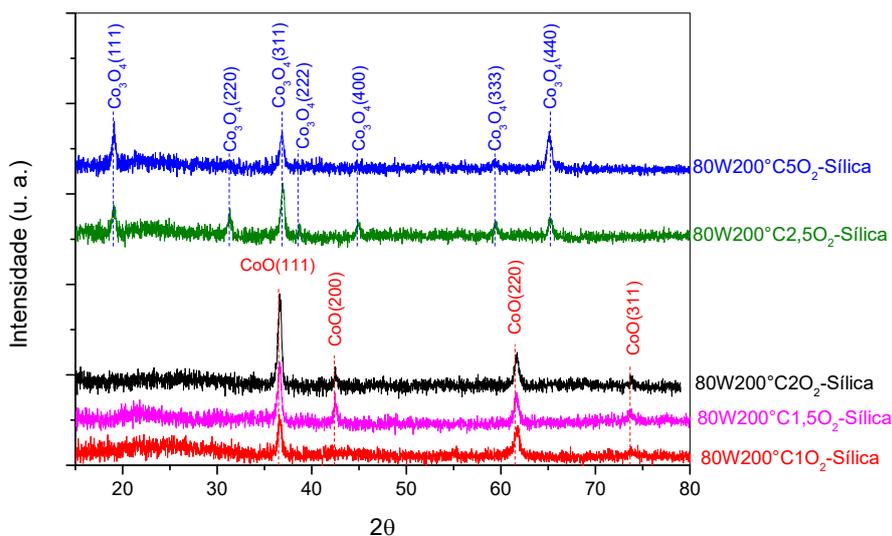


Figura 30: Difratograma das amostras crescidas com diferentes fluxos de oxigênio e potência fixa de 80 W sobre substrato amorfo de sílica. Deposições com fluxo entre 1,0 sccm até 2,0 sccm a fase CoO é observada. A partir de 2,5 sccm ocorre uma transição para fase Co_3O_4 .

De acordo com os resultados de difração de raios X, é observado mudanças estequiométricas dos filmes partindo da fase do Co , CoO até o Co_3O_4 . Para o fluxo de 0,5 sccm (não mostrado na figura) apenas um pico de difração com baixa intensidade aparece no difratograma em $2\theta = 44,63^\circ$, o qual está relacionado ao plano (002) do cobalto na fase hexagonal. Deposições com fluxos de 1,0 sccm até 2,0 sccm é observado apenas a fase cubica *rock-salt* do CoO e, a partir de 2,5 sccm, a fase cúbica espinélio Co_3O_4 .

Os resultados da mudança estequiométrica do óxido de cobalto em função do fluxo de oxigênio para um potência fixa de 80 W foi interessante, pois complementaram a ideia sobre a obtenção da fase CoO no regime metálico mesmo em baixa potência de deposição. Mudanças estruturais de filmes depositados com diferentes valores de fluxo de oxigênio, também foram observadas por (LEI e colab., 2015), a qual relacionou a mudança de fase dos filmes de óxido de ítrio crescidos por *sputtering*, com o regime de deposição.

5.6 Difração de Raios X de Alta Resolução usando Radiação Síncrotron

Com os resultados da caracterização estrutural das amostras crescidas com diferentes potências de deposição, foi selecionado a potência de 80 W para o crescimento do Co_3O_4 em substratos cristalinos de aluminato de lantânio (LaAlO_3) e safira-c (Al_2O_3 -c) utilizando uma temperatura de deposição de 345 °C. O resultado da varredura θ - 2θ das amostras é apresentado na figura 31.

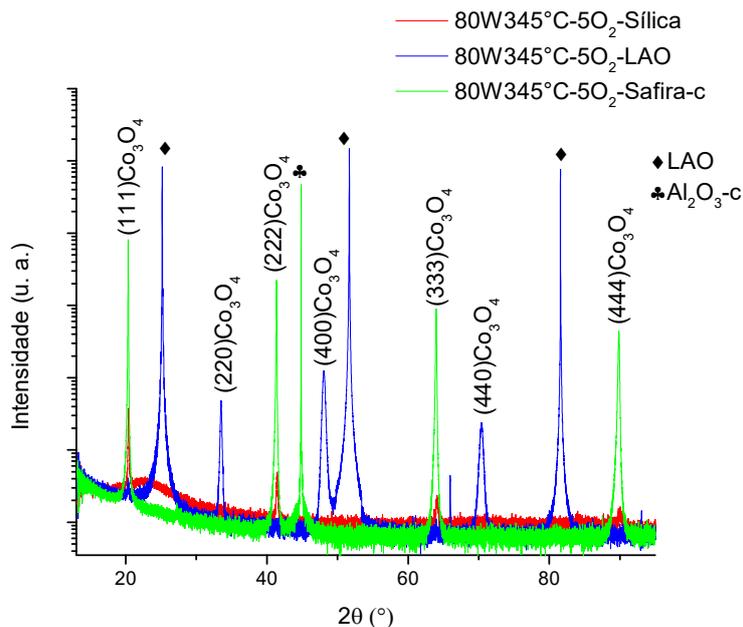


Figura 31: Difratoograma configuração Bragg-Brentano θ - 2θ do Co_3O_4 crescido com potência de 80 W e fluxo de oxigênio fixo de 5,0 sccm sobre substratos de sílica, LAO e safira-c e temperatura 345 °C.

A análise θ - 2θ indicou que todos os filmes apresentaram apenas picos de difração relacionados a fase cúbica espinélio Co_3O_4 (JCPDS n°42-1467). O difratograma do filme depositado sobre sílica apresentou picos de difração com baixa intensidade e com tendência de orientação na direção [111]. O crescimento dos filmes sobre substrato de LAO e safira-c resultou em filmes com diferentes orientações.

A amostra depositada sobre safira-c, apresentou um forte efeito de textura na qual a direção [111] dos cristalitos do filme de Co_3O_4 alinha-se perpendicularmente à superfície dos substratos, a qual é paralela aos planos (0001) da safira-c. Entretanto, o crescimento sobre substrato de LaAlO_3 mostrou picos de difração correspondentes aos planos (220), (400) e (440). Os efeitos de textura dos filmes de Co_3O_4 utilizando diferentes substratos é interessante devido as promissoras aplicações na área de catálise que o material vem apresentando, a qual a orientação de determinados planos cristalográficos do Co_3O_4 esta relacionado com aumento da atividade catalítica do material.

Os cálculos da distância interplanar, estimativa do tamanho dos cristalitos e *strain* das amostras são apresentados na tabela 10.

Tabela 10- Cálculo do parâmetro de rede dos filmes, estimativa dos cristalitos usando equação de Scherrer e o *strain*.

Amostra	2 θ (°) Ficha *	2 θ (°)	Plano	FWHM (°)	Distância interplanar (nm)	Estimativa Cristalito (nm)	Strain (%)	Strain térmico (%)
80W345°C5O ₂ - Sílica	64,207	64,071	(333)	0,375	0,1556	28	0,025	0,16
80W345°C5O ₂ - LAO	70,700	70,389	(440)	0,412	0,1432	26	0,210	-0,13
80W345°C5O ₂ - Safira-c	64,207	63,966	(333)	0,126	0,1558	83	0,222	-0,05

(JCPDS n.42-1467)

A posição dos picos de difração das amostras depositadas sobre substratos cristalinos mostraram maior deslocamento para baixos ângulos em relação aos dados de difração de pó (JCPDS n.42-1467) que o filme crescido em substrato amorfo. Esse resultado indica que os filmes crescidos em substrato cristalino apresentam maior efeito de tensões extrínsecas sobre a rede. Através do cálculo da distância interplanar, foi obtido o valor de *strain*. O crescimento do Co_3O_4 no substrato amorfo de sílica apresentou menor valor de *strain* ~0,025 % enquanto que as deposições em substrato de safira-c e LAO houve um aumento significativo do *strain* para 0,22 % e 0,21 %. Outro fator que contribui para *strain* do material, é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato, conhecido como *strain* térmico (BIRKHOLZ, 2006). O *strain* térmico dos filmes foi calculado (equação 3.18) e os resultados são apresentados na tabela 10.

Considerando que o coeficiente de expansão térmica do filme Co_3O_4 (α_f) é de $\alpha_f = 6 \times 10^{-6}$ (BRABERS, 1992) e os coeficientes de expansão térmica dos substratos (α_s) de safira-c ($\alpha_s = 7,5 \times 10^{-6}$) e do LaAlO_3 ($\alpha_s = 10 \times 10^{-6}$), a contribuição do *strain* térmico da amostra crescida sobre safira-c é de -0,05 % e no LAO de -0,13 %, enquanto que para o filme depositado sobre sílica é positivo e possui um valor de 0,16 %.

A figura 32 apresenta o resultado da medida de *rocking-curve* da amostra de Co_3O_4 depositado sobre substrato de safira-c.

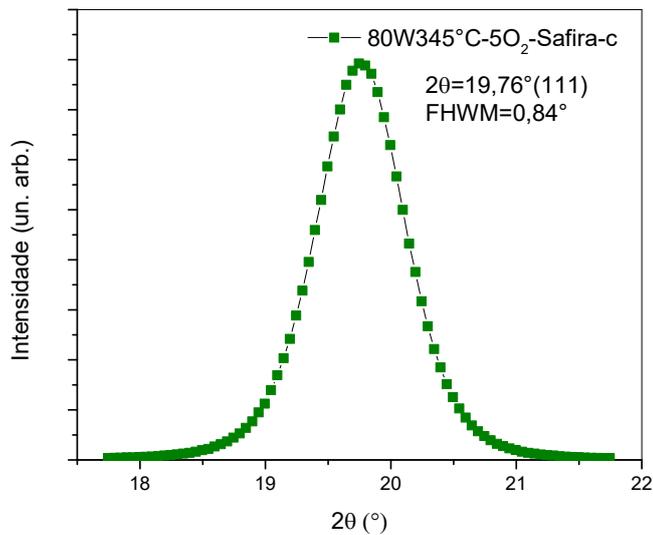


Figura 32: Medida de *rocking curve* do (111) do Co_3O_4 depositado sobre safira-c.

A sondagem do pico (111) utilizando a técnica de *rocking curve* mostrou uma largura a meia altura de 0,84°. Filmes de Co_3O_4 sobre safira-c crescido por deposição por camada atômica (KLEPPER, 2007) apresentaram um valor menor (FWHM: 0,25°) para uma temperatura de crescimento de 283 °C, onde provavelmente essa diferença pode ser relacionada a técnica de deposição, pois colisões de íons energéticos provenientes do processo de *sputtering* podem prejudicar a cristalização.

A análise de *rocking curve* do Co_3O_4 depositado sobre LaAlO_3 é mostrada na figura 33.

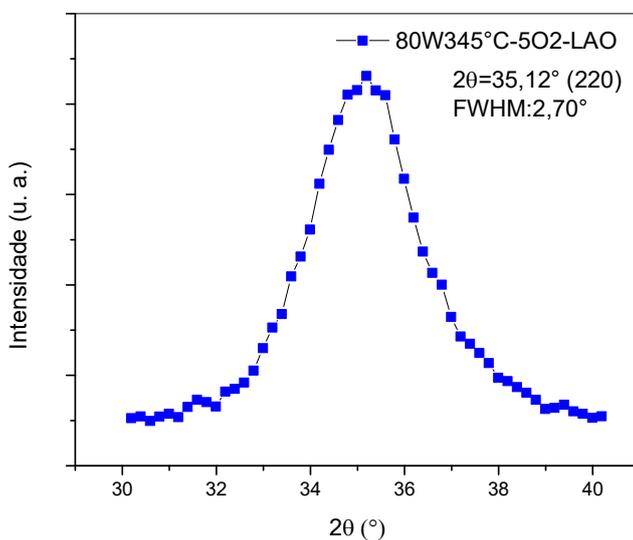


Figura 33: Medida de *rocking curve* do plano (220) do Co_3O_4 depositado sobre LaAlO_3 .

O pico $2\theta = 35,12^\circ$ (220) apresentou um valor de FWHM igual a $2,70^\circ$, esse resultado é maior que o obtido no filme sobre safira-c (FWHM = $0,84^\circ$). O LaAlO_3 apresenta estrutura romboédrica, porém acima de 435°C sofre uma transição para estrutura cúbica (HAYWARD, 2005). Existe relato sobre o crescimento epitaxial do Co_3O_4 sobre LaAlO_3 na direção [220], porém crescido com temperatura de substrato da ordem de 425°C a qual atribuem que o efeito de epitaxia ocorre devido a interface entre as estruturas cúbicas do filme e do substrato resultando numa *mismatch* de rede 6,5 % (SHALINI, 2001). Neste trabalho, a temperatura de substrato usada para crescer o filme pode não ter contribuído energeticamente o suficiente para que tivéssemos observado um forte efeito de orientação dos planos (220), resultando num alargamento do pico (220) na sondagem usando a técnica de *rocking curve*.

Com o objetivo de analisar a qualidade do filme de Co_3O_4 crescido sobre safira-c, foi realizado uma medida de *PHI scan*. A figura 34 mostra uma varredura azimutal (ϕ -scan) na posição $2\theta = 39,56^\circ$ correspondente ao plano (333) do Co_3O_4 .

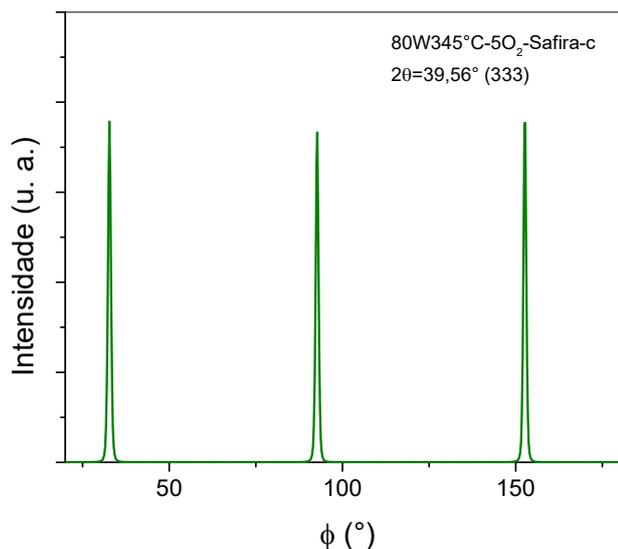


Figura 34: Medida ϕ -Scan do plano (333) do filme Co_3O_4 depositado sobre safira-c.

Nessa medida foram observados três picos simétricos a cada 60° com uma largura a meia altura de $1,06^\circ$, indicando um bom grau de alinhamento paralelo dos planos (333) e a qualidade do filme de Co_3O_4 crescido por *sputtering*. Esse resultado é interessante, pois não existem relatos na literatura sobre o crescimento epitaxial do Co_3O_4 utilizando a técnica de *magnetron sputtering* reativo. Resultados de filmes epitaxiais utilizando a técnica de *sputtering* já foram reportados como por exemplo: LaAlO_3 , ZnO e TiO_2 (HACHIGO, 1994; LEE, 1990; MIAO, 2003).

O trabalho de (VAZ, 2009) explica detalhadamente o processo de crescimento do Co_3O_4 sobre substrato de safira-c. A Al_2O_3 -c possui estrutura cristalina *corundum*, que é a estrutura mais estável do óxido de alumínio, embora sua estrutura seja romboédrica, por questão de conveniência, vários autores tem utilizado a representação hexagonal com parâmetros de rede $a = 4,7570 \text{ \AA}$ e $c = 12,9877 \text{ \AA}$ para discutir o efeito de epitaxia entre a Al_2O_3 -c e o Co_3O_4 . De acordo com (KLEPPER, 2007; VAZ, 2009) o crescimento epitaxial do Co_3O_4 orientado na direção [111] no substrato de safira-c ocorre devido a efeitos de interface entre os átomos de oxigênio no plano (0001) do substrato da safira (estrutura hexagonal) e o plano (111) do filme Co_3O_4 cúbica de face centrada. Com constantes de rede $2,746 \text{ \AA}$ da safira-c e $2,858 \text{ \AA}$ do Co_3O_4 , ocorre um *mismatch* de rede do tipo compressivo de $-3,9 \%$. Em relação ao processo de crescimento por *sputtering*, (YAMAMOTO, 2003) mostrou que filmes de Co_3O_4 com temperatura de substrato próximas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$

apresentam forte tendência de orientação dos planos (111) quando depositados sobre sílica amorfa. Neste trabalho os filmes foram depositados com temperatura de aproximadamente 350 °C. Ainda de acordo com Yamamoto, altas temperaturas de substrato contribuem para superar a barreira de energia para o crescimento dos planos (111) da estrutura espinélio, a qual a superfície compacta dos átomos de oxigênio que ficam paralelas à superfície do substrato. Portanto além do efeito de interface entre o filme e o substrato, a temperatura de deposição e a baixa taxa de crescimento favoreceram o forte efeito de textura observado no filme crescido sobre safira-c.

A análise do *strain* em filmes finos pode ser realizada fazendo medidas com a amostra inclinada em relação ao vetor espalhamento, onde para cada ângulo de inclinação é medido cuidadosamente a posição do pico de Bragg permitindo calcular a distância entre planos. Neste caso, o *strain* é obtido através da diferença do espaçamento entre planos calculado e o valor de sua referência para o cristal relaxado (BIRKHOLZ, 2006). A figura 35 mostra a análise da posição do pico referente ao plano (333) medido no plano e fora do plano.

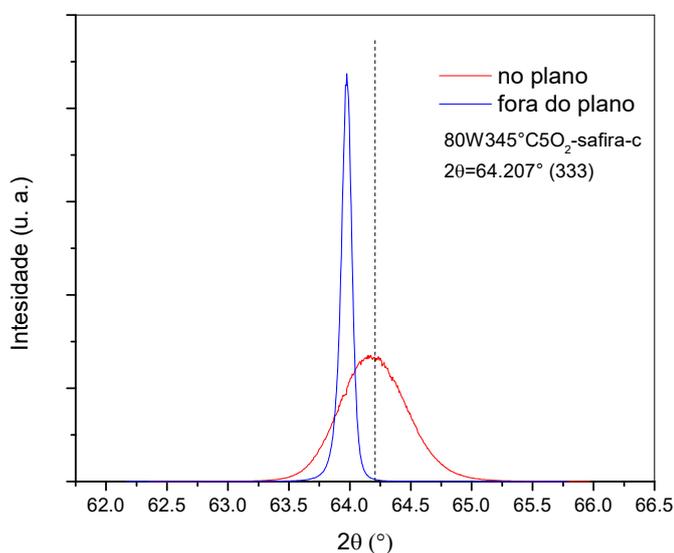


Figura 35: Sondagem do pico (333) do Co_3O_4 depositado na safira-c no plano e fora do plano. A linha pontilhada corresponde a posição 2θ da posição no pó.

A análise do pico $2\theta=63,97^\circ$ (333) na componente especular ($\theta-2\theta$ usual) e com ângulo CHI inclinado em $\sim 70^\circ$ são diferentes. Esse resultado é interessante, pois está relacionado com o tamanho e homogeneidade dos cristalitos de Co_3O_4 na direção [333].

Tabela 11-Cálculo do espaçamento entre planos e *strain* do plano (333) da amostra 80W700°C5O₂-safira-c. Dado que a distância entre planos para um cristal relaxado é 1,55346 Å (JCPDS n.42-1467).

Componente	2θ (°)	FWHM (°)	Espaçamento d (333) (Å)	Strain (%)
Fora do plano	63,971	0,113	1,558	0,329
No plano	64,198	0,636	1,553	0,011

Os resultados de *strain* apresentados na tabela 11, mostra, que fora do plano os cristalitos são maiores e mais tensionados, enquanto que no plano o valor de FWHM é maior indicando menor valor de cristalito e menor tensão.

As amostras crescidas em alta potência também foram caracterizadas utilizando difração de raios X de alta resolução. O difratograma $\theta-2\theta$ das amostras depositadas com potência de 200 W sobre substratos de safira-c e sílica são apresentados na figura 36.

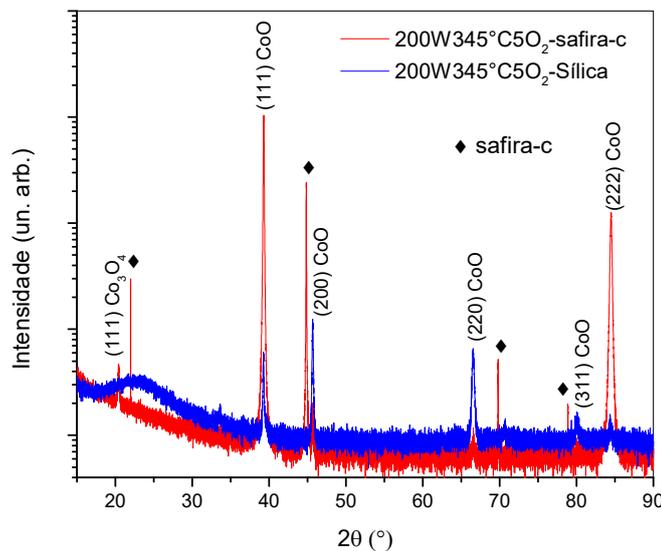


Figura 36: Difratograma $\theta-2\theta$ das amostras crescidas com 200 W e fluxo de oxigênio de 5,0 sccm.

O difratograma θ - 2θ do filme crescido sobre substrato de sílica apresentou picos de difração relacionados à fase cúbica *rock-salt* CoO e não é observado a presença da fase Co₃O₄ nesta configuração de medida. A amostra depositada sobre safira-c, é observado picos de difração da fase cúbica *rock-salt* CoO com uma tendência de orientação dos planos na direção [111] e um pico de baixa intensidade em 20,42° associado ao plano (111) da fase Co₃O₄. Existe relato do crescimento epitaxial do CoO (111) depositado sobre safira-c utilizando a técnica Deposição por Laser Pulsado (MATSUDA, 2015).

Os valores de FWHM, *strain* e estimativa do tamanho do cristalito das amostras são apresentados na tabela 12.

Tabela 12-Resultado dos cálculos do parâmetro de rede, *strain* e estimativa do tamanho dos cristalitos utilizando equação de Scherrer.

Amostra	2 θ (°)	Plano	FWHM (°)	Estimativa cristalito (nm)	Parâmetro de rede (nm)	Strain (%)
200W345°C5O ₂ - Sílica	39,27	(111)	0,186	48,39	0,4255	-0,14
200W345°C5O ₂ - Safira-c	39,30	(111)	0,123	73,35	0,4252	-0,21

A posição dos picos de ambas as amostras apresentaram um deslocamento 2θ para altos ângulos em relação aos dados de difração de pó (JCPDS n.48-1719), mas esse *shift* foi mais significativo no filme crescido sobre safira-c. Como apresentado na tabela 12, a estimativa do tamanho do cristalito do filme crescido na sílica é 48 nm, enquanto que na safira-c o valor estimado do cristalito da fase CoO é de 73 nm e do cristalito referente a fase Co₃O₄ 36 nm. O cálculo do parâmetro de rede em ambas amostras apresentou um resultado menor do que a referência da ficha de pó, resultando num *strain* negativo.

A análise de *rocking curve* do pico de Co₃O₄(111) presente na amostra 200W345°C-Safira-c é mostrada na figura 37. A sondagem deste pico apresentou um valor de FWHM de $\sim 0,18^\circ$, indicando que a fase Co₃O₄ minoritária cresceu bem orientada na direção [111].

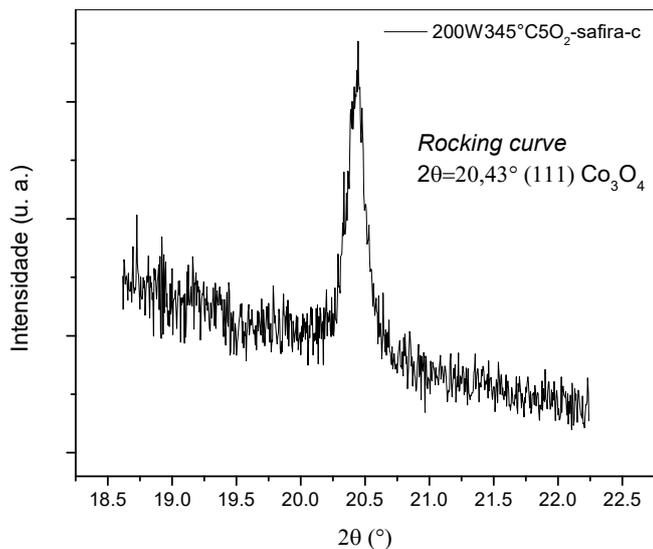


Figura 37: *Rocking curve* no pico 20,43° (111) do Co_3O_4 presente na amostra 200W345°C5O₂-safira-c.

5.7 Espalhamento Raman

Os filmes de Co_3O_4 depositados sobre substratos de sílica amorfa, LaAlO_3 e Al_2O_3 -c foram caracterizados utilizando espectroscopia Raman. O resultado é apresentado na figura 38.

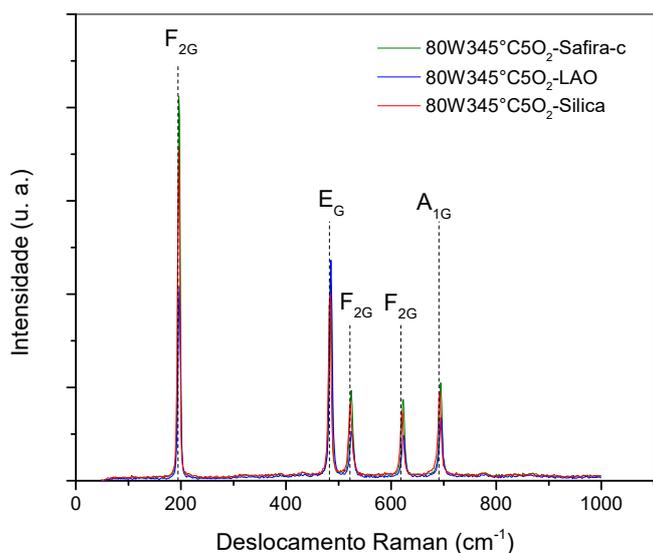


Figura 38: Espectros Raman do Co_3O_4 depositado sobre substratos de sílica, LAO e safira-c. A linha tracejada corresponde à posição dos picos Raman do *bulk* do Co_3O_4 .

Todos os espectros Raman das amostras depositadas com 80 W apresentaram picos bem definidos correspondentes aos modos Raman ativos do Co_3O_4 . A comparação da posição dos picos Raman e FWHM dos filmes com um cristal de Co_3O_4 é apresentado na tabela 13.

Tabela 13- Posição e FWHM dos picos Raman das amostras depositadas com 80 W sobre substratos de sílica, LAO e safira-c.

Amostra	\overline{F}_{2G} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	\overline{E}_g (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	\overline{F}_{2G} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	\overline{F}_{2G} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	\overline{A}_{1g} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
<i>Bulk</i> Co_3O_4	194, 4	4,9	482, 4	6,0	521, 6	9,5	618, 4	6,7	691	6,2
80W345° C-5O ₂ - Sílica	195, 86	5,36	483, 11	6,45	522, 34	8,88	620, 47	7,72	691, 97	7,96
80W345° C-5O ₂ - LAO	196, 99	5,72	485, 30	6,82	524, 83	9,14	623, 47	8,30	694, 76	8,37
80W345° C-5O ₂ - safira-c	196, 52	4,80	484, 51	5,77	523, 99	8,19	622, 67	7,20	694, 11	6,93

(Hadjiev,1988)

De acordo com a tabela 13, podemos observar que o filme depositado sobre substrato cristalino de safira-c apresentou valores de FWHM muito próximos ao do *bulk*, enquanto que o filme crescido sobre substrato amorfo de sílica apresentou valores maiores de FWHM. As posições dos picos apresentam um deslocamento para frequências maiores em relação ao *bulk* do Co_3O_4 . O efeito de *strain* no material pode afetar as frequências dos modos Raman, de acordo com (DE WOLF, 1996) um *strain* compressivo causa um *shift* dos picos para maior frequência. O *shift* foi mais significativo para as amostras depositadas nos substratos cristalinos de safira-c e LAO.

Com o objetivo de obter informações sobre a orientação do material, a amostra 80W345°C5O₂-Safira-c foi analisada utilizando a técnica de Raman polarizado. O resultado das medidas são apresentados na figura 39.

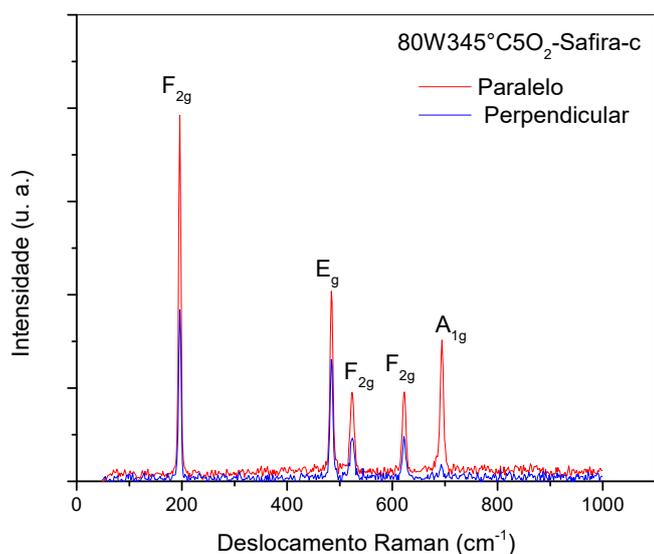


Figura 39: Espectro Raman polarizado do filme de Co_3O_4 sobre safira-c, analisado nas polarizações paralela e perpendicular ao plano de incidência.

O resultado do espectro Raman polarizado é interessante, pois as medidas na direção perpendicular e paralela mostram uma diferença de intensidade dos modos Raman. A tabela 14 apresenta os valores de intensidade dos picos Raman nas duas direções.

Tabela 14- Intensidade dos modos Raman na polarização paralelo e perpendicular e o cálculo da razão de despolarização.

Modo	Intensidade Paralelo	Intensidade Perpendicular	Razão de Despolarização
F_{2G}	1886,35	903,73	0,48
E_G	949,52	626,44	0,66
F_{2G}	409,82	210,63	0,51
F_{2G}	435,46	203,46	0,47
A_{1G}	657,33	62,37	0,10

Como apresentado na tabela 14, o cálculo do razão de despolarização (ρ) (equação 3.19) mostrou valores de $\rho < 0,75$ para todos os modos Raman, portanto a vibração pode ser considerada polarizada (ALLEMAND CD, 1970). Além disso, a intensidade dos modos Raman do Co_3O_4 crescido sobre safira-c concorda com as regras de seleção aplicadas ao Co_3O_4 orientado na direção [111] (HADJIEV, 1988). Esse resultado é muito interessante, pois complementa os resultados das medidas de

difração de raios X, a qual indicou forte efeito de orientação na direção [111] para o crescimento do Co_3O_4 sobre substrato de safira-c.

O espectro Raman das amostras depositadas com 200 W também apresentou picos bem definidos relacionados à fase Co_3O_4 como apresentado na figura 40.

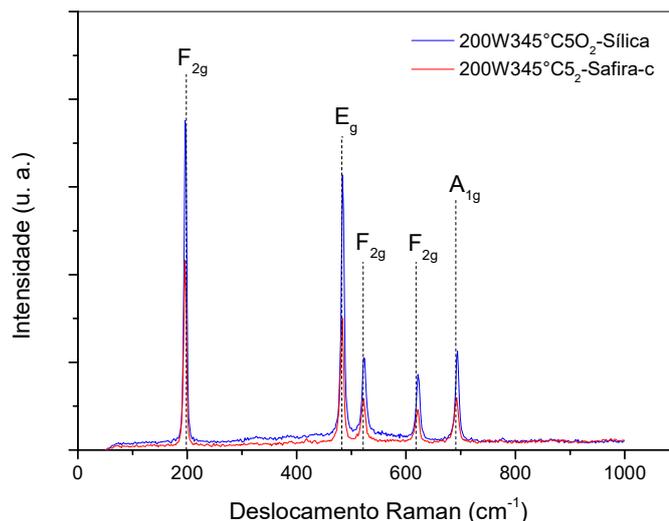


Figura 40: Espectro Raman das amostras crescidas em 200 W sobre substratos de sílica e safira-c. Todos os picos do espectro estão relacionados aos modos Raman da fase Co_3O_4 .

A posição dos picos de Raman apresentaram um deslocamento para menores frequências indicando um estresse tensivo nos filmes, como mostrado na tabela 15.

Tabela 15- Posição e FWHM dos picos Raman das amostras depositadas com 200 W sobre substratos de sílica e safira-c.

Amostra	F_{2g} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	F_{2g} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	F_{2g} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
<i>Bulk</i> Co_3O_4^*	194,4	4,9	482,4	6	521,6	9,5	618,4	6,7	691	6,2
200W345°C-Silica	196,57	5,77	484,22	7,36	523,46	11,16	622,07	8,93	693,58	8,1
200W345°C-Safira-c	195,56	6,93	482,48	9,5	521,39	12,67	619,42	12,65	691,17	12,27

* (Hadjiev, 1988)

O difratograma da amostra 200W345°C-Safira-c apresentou a fase cúbica CoO como majoritária e a Co_3O_4 como minoritária. Entretanto seu espectro Raman mostrou picos bem definidos da estrutura espinélio Co_3O_4 em acordo com as medidas de difração de alta resolução. Esse resultado é interessante, pois existem

relatos na literatura cujo difratogramas obtidos por difratômetros convencionais indicando apenas a fase cúbica CoO e espectros Raman com picos em posições semelhantes ao Co_3O_4 atribuídos a fase cúbica *rock-salt* (GALLANT, 2006; RIVAS-MURIAS, 2017). Sendo que alguns desses autores atribuem mudanças dos picos Raman devido ao efeito de aquecimento da amostra durante a medida, resultando em mudanças estruturais no filme. Entretanto, os modos da *rock-salt* são proibidos pelas regras de seleção para o Raman (KROUMOVA, 2003).

5.8 Transmitância na região do UV/Vis/NIR

Os espectros de transmitância dos filmes crescidos com diferentes potências de deposição e fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm são mostrados na figura 41.

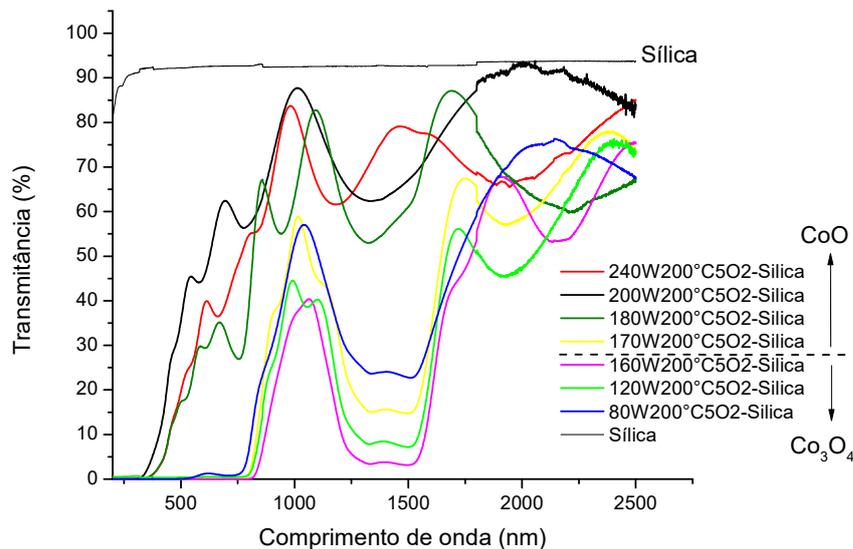


Figura 41: Espectros de transmitância dos filmes depositados sobre substrato amorfo de sílica em diferentes potências de deposição, fluxo de oxigênio fixo em 5,0 sccm e temperatura de substrato de 200 °C.

As medidas de transmitância indicaram que os espectros das amostras crescidas com baixa e alta potência são diferentes, onde este comportamento deve estar relacionado com as diferentes fases dos filmes de óxido de cobalto. Para os filmes depositados usando baixa potência, são observadas bandas de absorção na região do infravermelho próximo. O Co_3O_4 apresenta algumas absorções nesta faixa do espectro, atribuídas a transições eletrônicas dos estados *d* dos íons de Co^{2+} e Co^{3+} localizados nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura espinélio (QIAO, 2013). A banda em ~ 750 nm é atribuída a uma transição do $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, já a

absorção em ~ 1330 nm é associada com uma transição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ enquanto que a banda de absorção em ~ 1500 nm é devido a transições internas dos íons de Co^{2+} (QIAO e colab., 2013). Porém as amostras depositadas com potências de 200 e 240 W, não apresentaram bandas de absorção características da estrutura espinélio Co_3O_4 . Este comportamento pode ser relacionado com as medidas de difração de raios X que indicaram apenas a presença da fase cúbica CoO dos filmes crescidos em alta potência.

Os espectros de transmitância das amostras crescidas com diferentes fluxos de oxigênio e potência fixa de 80 W são apresentados na figura 41.

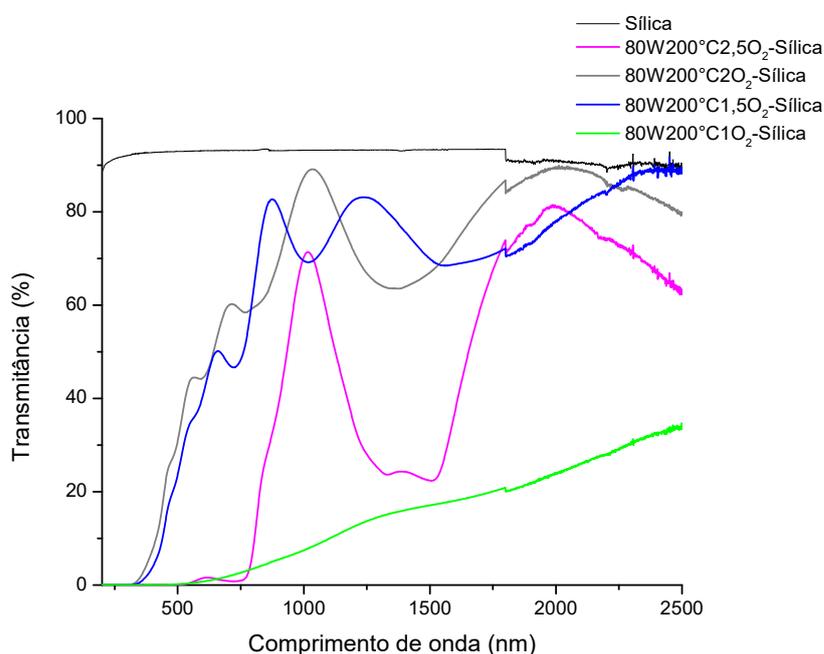


Figura 41: Espectros de transmitância das amostras depositadas sobre substrato amorfo de sílica com diferentes fluxos de oxigênio, potência fixa de 80 W e temperatura de 200°C.

O filme depositado com 0,5 sccm apresentou transmitância próxima de zero em toda faixa espectral, sendo que na maior parte do espectro a transmitância foi menor que a sensibilidade do equipamento (resultado não mostrado), esse resultado é devido ao caráter metálico do filme. A amostra depositada com 1,0 sccm apresentou um valor médio de transmitância de 20% na região do infravermelho próximo. Os filmes depositados com fluxos de 1,5 sccm e 2,0 sccm não apresentaram bandas de absorção na faixa do infravermelho próximo, sendo este comportamento relacionado com a fase CoO identificada nas medidas de difração de raios X. Porém para fluxo de 2,5 sccm, o espectro de transmitância mostrou duas

bandas de absorção em ~ 1330 nm e ~ 1500 nm, relacionadas com absorções da estrutura espinélio.

5.9 Transporte elétrico

As propriedades de transporte elétrico do filme de Co_3O_4 foram estudadas utilizando o modo DC. Com o objetivo de analisar o comportamento do contato elétrico da amostra, foi realizada uma medida IxV do filme de Co_3O_4 (amostra 80W345°C5O₂-Sílica) numa faixa de 5 a -5 V. O resultado é apresentado na figura 42.

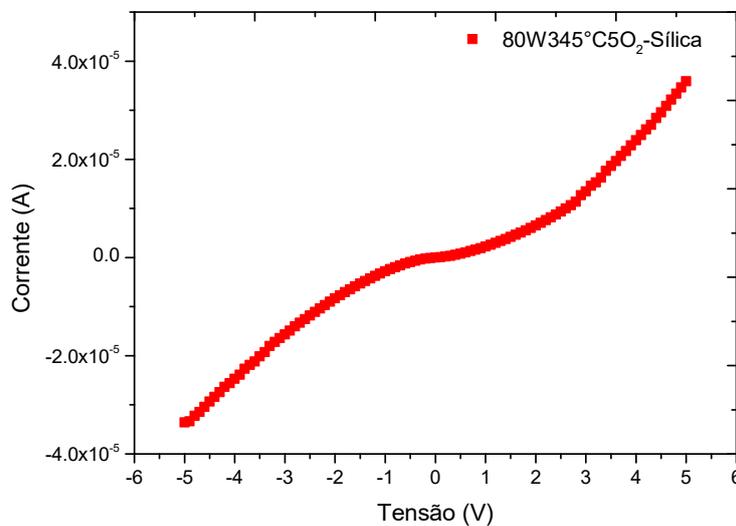


Figura 42: Curva IxV na temperatura ambiente do Co_3O_4 (80W345°C-Sílica).

A curva IxV não exibiu um comportamento linear, indicando um contato não Ôhmico. Para um semiconductor tipo *p* como o Co_3O_4 , um contato Ôhmico é obtido quando a função trabalho do metal é maior que a do semiconductor. No caso deste trabalho foi utilizado contatos de alumínio que possui uma função trabalho (Φ_M) de 4,08 eV cujo valor é menor que do Co_3O_4 ($\Phi_S \sim 4,5$ eV). Neste caso os buracos tem dificuldade em passar pela barreira resultando num contato retificante (RHODERICK, 1982). Com base na equação 3.11 temos um valor negativo para Δ sugerindo um contato não Ôhmico entre o alumínio e o Co_3O_4 .

A figura 43 mostra a condutividade elétrica no escuro do Co_3O_4 depositado sobre substrato de sílica, na faixa de temperatura de 60 K a 330 K.

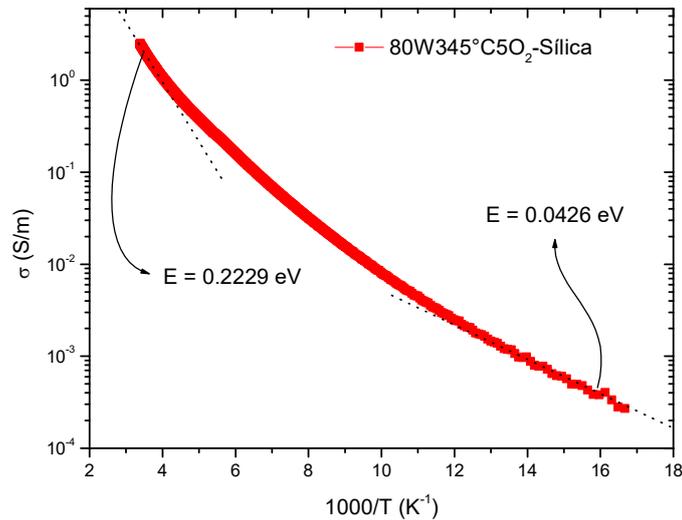


Figura 43: Condutividade DC no escuro em função da temperatura do Co_3O_4 (80W345°C-Sílica) depositado sobre substrato de sílica.

A curva mostra que existem regimes que distinguem diferentes dependências da condutividade em função da temperatura. Em ~ 300 K observa-se um comportamento praticamente linear da condutividade elétrica em função de $1000/T$, indicando que possivelmente a condução esteja ocorrendo via estados estendidos. Para esta faixa de temperatura, a energia de ativação (E_a) é da ordem de $0,2229$ eV, valor próximo aos reportados por (CHENG, 1998; THOTA, 2009). Porém esta energia não pode ser atribuída à condução intrínseca, pois o teste da ponta quente no material indicou que ele é um semicondutor tipo p em acordo com (CHENG, 1998). Para um semicondutor tipo p , o nível aceitador (E_A) é dado por $E_A = 2E_a$ (CHENG, 1998), então temos que o nível de defeitos produzidos nos filmes é $E_A = 0,445$ eV.

Em temperaturas mais baixas, é observada uma mudança da curva da condutividade com a perda do comportamento linear. Isso pode estar indicando uma transição para o estado de condução localizado. Nesta região, o valor estimado da energia de ativação é $0,0426$ eV. A variação da condutividade do Co_3O_4 na região

da temperatura de Néel foi analisada por (ILIEV, 1982), onde o autor observou uma diminuição expressiva da energia de ativação nessa faixa de temperatura.

A figura 44 mostra o gráfico de $\ln(\sigma)$ versus $T^{-1/4}$, onde é observada uma relação aproximadamente linear, característica de um transporte via *hopping*.

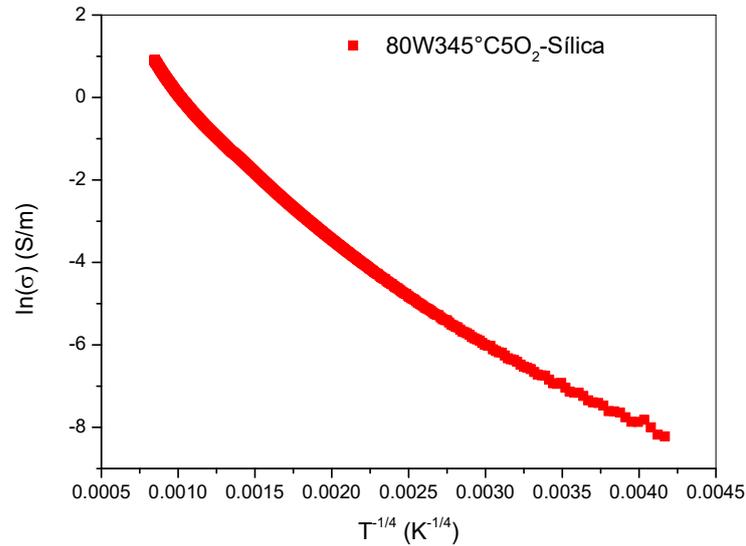


Figura 44: Condutividade em função da temperatura ($T^{-1/4}$) do filme de Co_3O_4 (80W345°C-Sílica).

O espectro de transmitância dos filmes de Co_3O_4 indicou que o material apresenta forte absorção na região do visível, portanto sua resposta fotocondutiva foi analisada em temperatura ambiente e 10 K usando excitação 405 nm e 532 nm. O resultado da fotoresposta em temperatura ambiente é mostrado na figura 45.

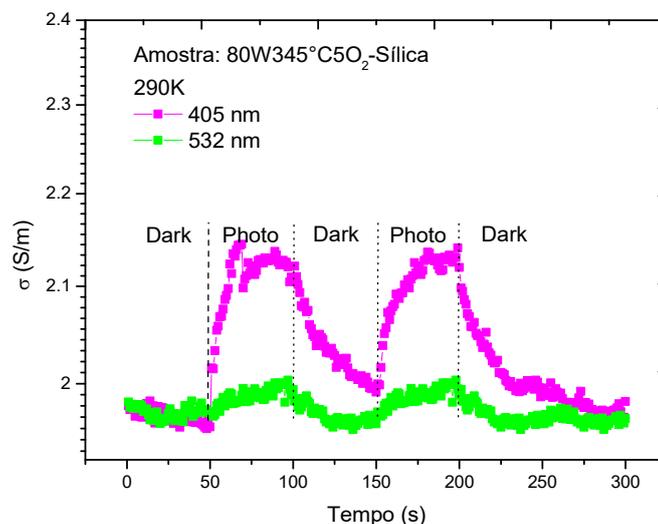


Figura 45: Medida de fotocondutividade em temperatura ambiente do Co_3O_4 (80W345°C5O₂-Sílica).

O filme apresentou uma fraca fotoresposta em temperatura ambiente, considerando a razão entre ($\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}} = 1,08$) para excitação com $\lambda = 405$ nm. O valor da energia de ativação térmica calculada através da figura 43, pode estar relacionado com a fraca fotoresposta em temperatura ambiente sendo associada com grande densidade de portadores termicamente ativados. A figura 46 apresenta as medidas de fotocondutividade em 10 K.

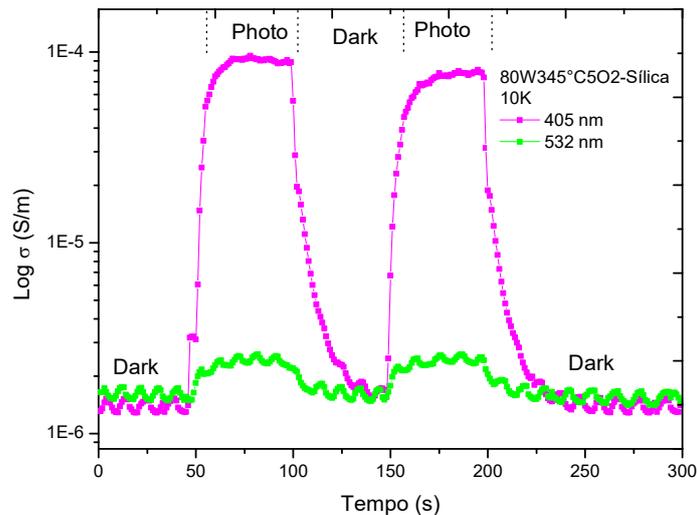


Figura 46: Fotoresposta do Co_3O_4 (80W345°C-Sílica) em 10 K.

Podemos observar que a resposta fotocondutiva do material é bem maior do que na ambiente. A razão entre ($\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}} = \sim 60$) para excitação com $\lambda = 405$ nm. Usando a equação 3.14 foi estimado a fotossensibilidade do material ($\mu\tau$). Para uma excitação com $\lambda = 532$ nm, o produto $\mu\tau$ é $5,2 \times 10^{-6}$ (cm^2V^{-1}) e para $\lambda = 405$ nm ocorre um aumento do $\mu\tau$ para $2,5 \times 10^{-4}$ (cm^2V^{-1}). O resultado mostra que a excitação com 405 nm produz qualitativamente um aumento do produto $\mu\tau$. Essa diferença pode ser atribuída a transições de estados rasos e profundos da banda de condução do material. Assumindo uma mobilidade constante similar a obtida por (CHENG, 1998), $\mu_p = 0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, o tempo de vida do portador para uma excitação com 532 nm é de 10 μs enquanto que para excitação com 405 nm o tempo de vida é 0,5 ms.

5.10 Testes Preliminares Fotocatalíticos

Os testes iniciais da aplicação do Co_3O_4 como um fotocatalizador foram realizados utilizando diferentes comprimentos de onda como apresentado na figura 47.

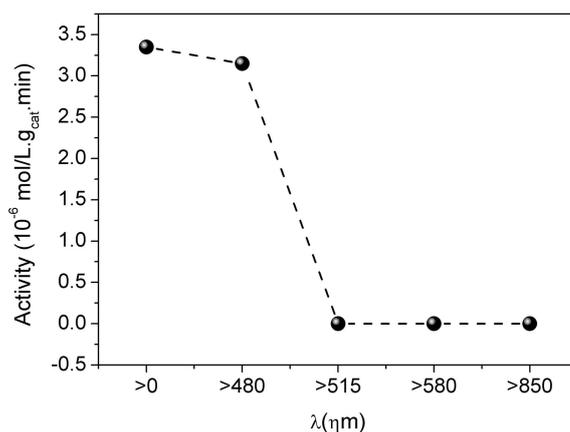


Figura 47: Resposta fotocatalítica do Co_3O_4 (80W345°C5O₂-Sílica) usando filtros *long pass*.

O filme não apresentou atividade fotocatalítica na faixa de 515-850 nm. Porém para excitação na região de 480 nm é observado uma resposta fotocatalítica. O fato do filme apresentar ou não atividade fotocatalítica pode estar relacionado com base na relação de eletronegatividade de *Mulliken* (LONG, 2006), onde é possível fazer uma estimativa dos potenciais das bandas de valência e condução do semiconductor (equações 3.20 e 3.21). O cálculo da estimativa desses potenciais mostram que quando o Co_3O_4 é excitado com energia abaixo de 2,40 eV ($\lambda = 515 \text{ nm}$), as bandas de valência e condução não criam potenciais que sejam possíveis de formar radicais hidroxila (OH^\bullet) e de superóxido ($\text{O}^{2-\bullet}$) que são as espécies que participam do mecanismo de degradação do corante. Para uma excitação igual a $\lambda = 450 \text{ nm}$, o material cria potenciais na banda de valência e de condução iguais a $E_{\text{BV}} = 2,80 \text{ eV}$ e $E_{\text{BC}} = 0,01 \text{ eV}$, cujo valores são próximos aos potenciais de formação de hidroxila ($\text{OH}^\bullet = 2,27 \text{ eV}$) e superóxido ($\text{O}^{2-\bullet} = -0,28 \text{ eV}$) ativando o fotocatalizador. Porém a atividade catalítica apresentada pelo filme não se comparam à materiais como TiO_2 provavelmente devido a energia da banda de condução (E_{BC}) não atingir o valor necessário para produção do $\text{O}^{2-\bullet}$. Desta maneira, a degradação fotocatalítica seria realizada somente pelos radicais hidroxilas formados.

As medidas de fotocondutividade indicaram que a estimativa do tempo de vida do portador para excitação com 532 nm é menor do que com excitação de 405 nm, sugerindo uma redução da eficiência da geração dos pares de elétron-buraco que são importantes no processo fotocatalítico. Apesar disso, o filme apresentou atividade na região do visível e até o momento não existem relatos sobre aplicação de filmes finos depositados por *sputtering* para degradação de corantes. Existem relatos sobre atividade fotocatalítica do Co_3O_4 com excitação no visível, porém com filmes preparados com a técnica de *spray pyrolysis* (RAVI, 2017). Apesar da pequena atividade fotocatalítica, existe uma possibilidade da aplicação destes, pois os filmes depositados por *sputtering* tem como uma das características boa aderência eliminando a etapa de centrifugação da solução após o processo de fotodegradação.

6. Discussão

6.1 Otimização do crescimento do óxido de cobalto por *sputtering* reativo

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático sobre a influência da potência de deposição e do fluxo de oxigênio no controle da estequiometria do óxido de cobalto, visando contribuir para deixar a técnica de *sputtering* ainda mais versátil para crescer este óxido. As mudanças de estequiometria nos filmes mostrou uma forte dependência com a potência de deposição e fluxo de oxigênio. Tais parâmetros mostram uma influência muito significativa para o chaveamento entre os regimes metálico e “envenenado” descritos nos modelos de Berg e Depla. De acordo com Berg, a densidade de corrente também é influenciada pelo regime de deposição (BERG, 2005). A figura 48 mostra a relação entre a densidade de corrente iônica calculada (equação 3.3) em função da potência de deposição.

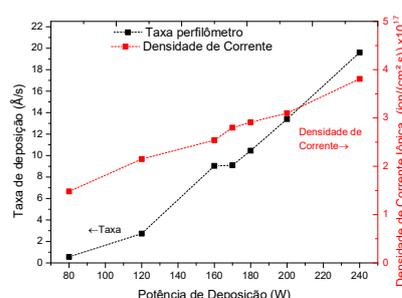


Figura 48: Taxa de deposição medida com o perfilômetro e a estimativa da densidade de corrente iônica calculada usando os parâmetros de deposição.

Como podemos observar na figura 48, o aumento da potência resulta numa maior densidade de corrente iônica contribuindo para uma maior oferta de Co, devido a maior taxa de erosão do alvo. Outro fator que contribuiu para a mudança de estequiometria dos filmes é a relação entre regime envenenado ou não. Na superfície do alvo com baixa fração de óxido (regime metálico), o *sputtering yield* do metal (Co) é maior que do óxido levando a um aumento da ejeção de Co durante a deposição e como temos baixa pressão parcial de oxigênio dentro da câmara, o filme tende a crescer com a fase menos rica em oxigênio. Existem vários trabalhos onde relatam o aparecimento da histerese nas curvas da simulação de pressão parcial do gás reativo em função do fluxo. Como mostrado na seção de resultados, as curva de pressão parcial de oxigênio vs fluxo de O₂ (figuras 18b e 20) não apresentaram efeito de histerese. Sarhammar e colaboradores analisaram o efeito de histerese em diversos alvos (Ti, Al, Mg e Y) e sugeriram que o não aparecimento da histerese está relacionado com os valores de pressão de Ar e a reatividade entre o gás reativo e o alvo, indicando que estes são parâmetros dominantes para efeito da histerese (SÄRHAMMAR, 2013).

Nas medidas de difração de raios X, as amostras com fase Co₃O₄, apresentaram um valor de *strain* maior do que os filmes com fase CoO. Uma parcela deste *strain* pode ser devido ao fato de que o processo de *sputtering* é altamente energético. Dentre as espécies presentes no plasma da descarga reativa, os íons de O⁻ são mais preocupantes. Esses íons de O⁻ podem ser acelerados pelo campo elétrico com a mesma energia da tensão de *bias* e colidir com o filme que esta sendo depositado. Com o objetivo de obter uma estimativa do dano causado pela colisão íon-filme, foram realizadas simulações usando o programa SRIM. O *range* de penetração dos íons de oxigênio no Co₃O₄ é mostrado na figura 49.

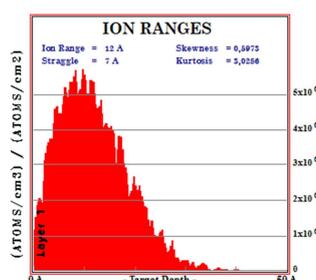


Figura 49: Simulação usando SRIM da colisão do íon de oxigênio com energia de 312 eV (energia da ordem da tensão de *bias*) no alvo de Co₃O₄. Podemos observar uma distribuição dos íons *range* com um pico de máximo em aproximadamente 10 Å.

Como podemos observar na figura 49, o *range* dos íons O implantados é da ordem de 1,2 nm, valor ligeiramente maior que o parâmetro de rede do Co_3O_4 ($a = 0,8083$ nm). Esse resultado sugere que os íons implantados nas subcamadas do filme podem ficar “aprisionados” durante o processo de crescimento da amostra resultando em *strain* positivo nos filmes crescidos com baixa potência de deposição, podendo gerar defeitos do tipo Frenkel (SCHILLING, 1994). Os deslocamentos atômicos devido à colisão dos íons de O no alvo (filme de Co_3O_4) é mostrado na figura 50.

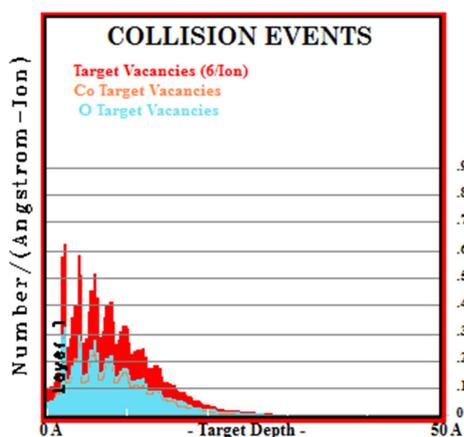


Figura 50: Simulação do número de átomos de Co e O deslocados por íon incidente de oxigênio com energia de 312 eV.

Os cálculos do SRIM também indicaram que a colisão de íons oxigênio criam defeitos tanto nos sítios de cobalto como de oxigênio. Porém o SRIM apenas mostra que ocorreu uma geração de deslocamentos. Podendo existir também a possibilidade dos deslocamentos não serem causados pelos íons incidentes, mas por recuo dos átomos do “alvo”, que neste caso é o próprio filme em formação.

Além das espécies negativas presentes no plasma, existem relatos sobre a presença de íons O^+ e Ar^+ detectados com altas energias usando espectrometria de massas (WELZEL, 2011). Uma possível explicação para as altas energias desses íons positivos são as reflexões destes após colidir com o alvo, entretanto esse efeito é mais significativo em alvos cuja massa é muito maior que do íon incidente.

É possível estimar o máximo de energia refletida por um íon relacionando um fator de energia cinética (k) e o máximo de energia refletida (E_r) dados por (WELZEL, 2011):

$$k = \frac{(m_t - m_i)^2}{(m_t + m_i)^2}$$

$$E_r = kE_i$$

Onde m_t é a massa do alvo, m_i a massa do íon e E_i a energia do íon incidente.

Considerando uma energia média de 330 eV para os íons de Ar e 165 eV para os íons de O, foi calculado os valores do fator de energia cinética (k) e o máximo de energia refletida (E_r) em colisões contra um alvo de Co. O resultado é apresentado na tabela 16.

Tabela 16- Valores do fator cinético (k) e o máximo de energia refletida (E_r) da colisão dos íons Ar^+ e O^+ com o alvo de cobalto.

Íon	Energia do íon	k	E_r (eV)
Ar	330	0,04	13,2
O	165	0,32	52,8

Como apresentado na tabela 16, o fator cinético para o Ar é muito baixo ($k = 0,04$), resultando num baixo valor de energia refletida. Isso mostra que neste trabalho, os íons de Ar^+ não são espécies majoritárias que podem produzir danos nos filmes de óxido de cobalto. Devido ao menor valor de massa, os íons de oxigênio apresentam um maior valor de $E_r = \sim 52,8$ eV. Apenas por comparação, se considerarmos um íon de argônio com a mesma energia (330 eV) colidindo com um alvo de Tântalo o valor do fator cinético seria da ordem de $k = 0,40$ resultando numa energia de reflexão dos íons de Ar^+ de ~ 132 eV.

Uma das consequências do processo de reflexão dos íons positivos, em especial dos O^+ é que após sua colisão com o alvo, o íon pode ser neutralizado e em seguida refletido, podendo então “capturar” um elétron e se tornar um O^- . Um efeito em cadeia deste processo pode contribuir para um fluxo de íons O^- negativos em direção ao substrato.

Em relação à qualidade dos filmes de Co_3O_4 crescidos sobre substratos cristalinos, as simulações contribuíram para escolhermos um conjunto estratégico de

parâmetros para o crescimento do Co_3O_4 . Sendo que as principais condições para o crescimento desta fase foram a potência de 80 W e o fluxo de oxigênio de 5,0 sccm. Sob essas condições, o filme depositado no substrato de safira-c apresentou um crescimento epitaxial na direção [111]. O resultado de crescer uma amostra Co_3O_4 com boa qualidade estrutural utilizando a técnica de *sputtering* reativo está relacionado com a junção de alguns fatores. Entre esses podemos citar, por exemplo, o regime de deposição na condição de alvo “envenenado”, e a temperatura de deposição adequada. O primeiro fator está ligado à pequenas taxas de crescimento, enquanto o segundo permitiu maior mobilidade dos átomos na superfície do substrato. A associação desses dois fatores permitiu que os átomos encontrassem uma posição na rede energeticamente favorável dando origem à formação dos cristais.

6.2 Propriedades ópticas do Co_3O_4

Para melhor investigação experimental das bandas de absorção do Co_3O_4 e uma possível comparação com resultados teóricos, um filme com as mesmas condições da amostra 80W345°C5O₂-Safira-c foi depositado, porém com uma espessura da ordem de 45 nm. A figura 51 compara o espectro de transmitância dos filmes de Co_3O_4 com espessuras de 200 nm e 45 nm.

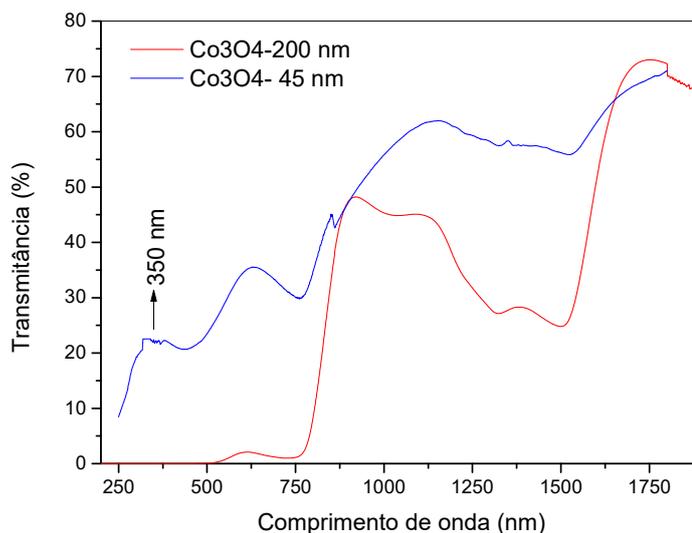


Figura 51: Comparação dos espectros de transmitância do filme Co_3O_4 depositado sobre safira-c com espessura de 200 nm (curva vermelha) e 45 nm (curva azul).

Como conforme apresentado na figura 51, a curva de transmitância na região entre 500 nm e 250 nm das amostras são diferentes. Na amostra mais fina é observado um pico em aproximadamente 350 nm que pode ser atribuído a uma transição do $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ (QIAO,2013).

O resultado das propriedades ópticas da amostra de Co_3O_4 com espessura de 45 nm são apresentados na figura 52.

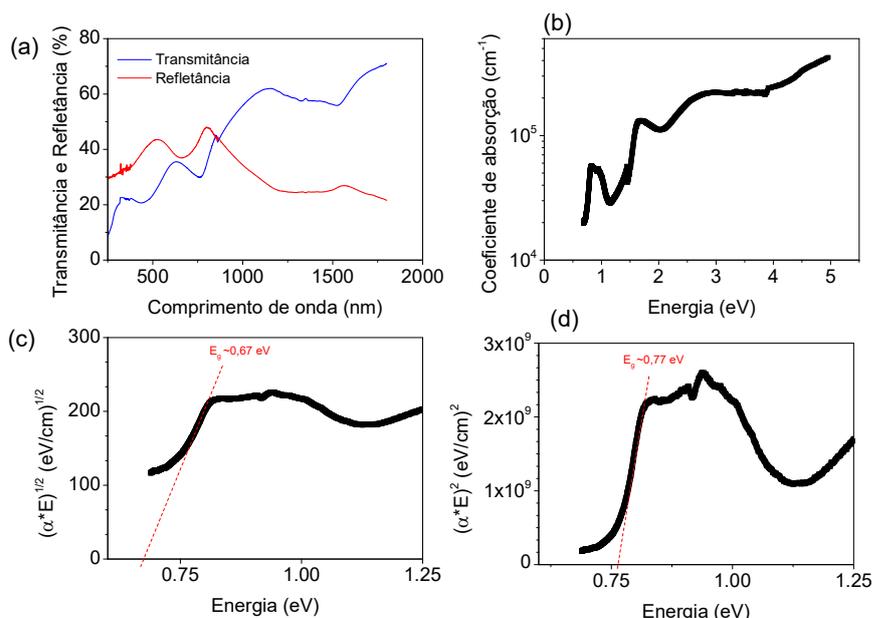


Figura 52: Propriedades de absorção óptica do Co_3O_4 com espessura de ~45 nm depositado sobre safira-c. a) Espectros de transmitância e refletância. b) Coeficiente de absorção. c) Plot de Tauc considerando um *band gap* indireto e d) Plot de Tauc para um *band gap* direto.

O coeficiente de absorção do filme mostrado na figura 52b medido entre 0,6 eV até 5,0 eV mostrou que o material apresenta forte absorção nesta faixa de medida. Fazendo uma extrapolação linear da borda de absorção de menor energia no gráfico de Tauc para o tratamento de $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ assim como $(\alpha \cdot E)^2$, figura 52c-d, encontramos valores entre 0,67 eV e 0,77 eV. De acordo com (QIAO, 2013), filme epitaxial de Co_3O_4 /safira-c com espessura de 17 nm apresentou *band gap* de 0,76 eV. Existe relato que o crescimento epitaxial do Co_3O_4 sobre substrato de $MgAl_2O_4$ apresentou um *band gap* de 0,75 eV (KORMONDY, 2014). Entretanto, valores de *band gap* entre 1,4-2,0 eV já foram reportados (BARRECA, 2001; GARCIA, 2013; MATSUDA, 2015; THOTA, 2009). Com o objetivo de obter melhor compreensão do espectro de absorção óptica do material, vários estudos utilizando Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm sido publicados. Valores de *band gap* entre 0,74-1,96 eV ou até valores acima desses dependendo do funcional usado já foram

reportados (CHEN, 2011; LIMA, 2014; QIAO, 2013). A figura 53 apresenta o gráfico de *plot* de Tauc do Co_3O_4 numa faixa de 1,2 eV até 2,5 eV.

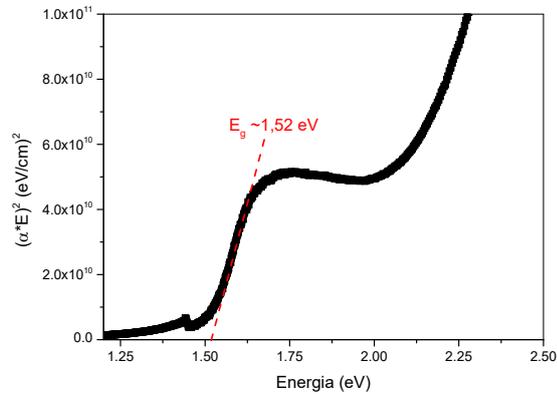


Figura 53: Gráfico *plot* de Tauc para um *gap* direto na faixa de 1,25 eV até 2,5 eV do filme Co_3O_4 depositado sobre safira-c com espessura de aproximadamente 45 nm.

Como observado no gráfico de *plot* de Tauc do Co_3O_4 , é possível fazer a extrapolação linear em outras regiões do gráfico além de ~0,77 eV, possibilitando obter valores de *band gap* próximos aos relatados pelos trabalhos citados acima. A discrepância dos valores de *band gap* podem estar relacionadas com essa possibilidade de múltiplas regiões do espectro que permitem a extrapolação linear. Portanto ainda é necessário um estudo mais aprofundado sobre a estrutura eletrônica e o espectro de absorção óptica do Co_3O_4 para poder definir em qual região do espectro corresponde a transições da banda de valência para a banda de condução.

7. Conclusões

Neste trabalho a combinação entre simulação computacional do processo de *sputtering* reativo e caracterização estrutural dos filmes, foi importante para o melhor entendimento do processo de crescimento do óxido de cobalto. Foram observados interessantes convergências entre os resultados da simulação computacional e os obtidos por meio das técnicas de emissão óptica do plasma, taxa de deposição e propriedades estruturais das amostras.

O crescimento da fase Co_3O_4 ocorre num regime de deposição “envenenado”, onde as principais características são alta pressão parcial de oxigênio e baixa taxa de deposição, enquanto que a fase cúbica CoO se dá num regime metálico com baixa pressão de gás reativo e alta taxa de deposição. Sendo que a potência de deposição e o fluxo de oxigênio foram dois parâmetros fundamentais para o controle desses regimes de deposição e conseqüentemente da estequiometria dos filmes.

A caracterização por difração de raios X de alta resolução, usando radiação síncrotron, dos filmes de Co_3O_4 depositados sobre substratos cristalinos de LaAlO_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$ foram promissores. Os resultados são compatíveis com crescimento epitaxial sobre substrato de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$, e com forte textura nos crescimentos sobre LAO. Neste, um efeito de textura nas direções [400] e [220] é observado, enquanto o crescimento epitaxial sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$ resultou em filmes cuja direção [111] ficou paralela ao eixo c da safira, e perpendicular à superfície desses substratos. Esses resultados são interessantes para aplicações tecnológicas. Entre essas pode-se destacar a área da catálise, onde determinados planos cristalinos do Co_3O_4 estão relacionados com maior atividade catalítica.

O crescimento do CoO sobre substrato cristalino de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c}$ apresentou um efeito de textura na direção [111], entretanto, a caracterização por difração de raios X de alta resolução também indicou a presença da fase Co_3O_4 . Medidas de *rocking curve* mostraram que essa fase minoritária cresceu bem orientada na direção [111].

Testes fotocatalíticos preliminares indicaram que o Co_3O_4 preparado por *sputtering* apresentou uma pequena atividade catalítica na degradação do corante de Rodamina B. Apesar da baixa atividade, a fotodegradação ocorreu também em uma parte da região visível (em comprimentos de onda menores que 480 nm). Com base nos resultados preliminares, futuramente novos testes fotocatalíticos usando filmes de Co_3O_4 crescidos sobre diferentes substratos e condições devem ser realizados com o objetivo de buscar uma melhor resposta fotocatalítica.

8. Referências

- ABADIAS, G. e colab. **Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 5, 2013.
- ALLEMAND CD. **Depolarization Ratio Measurements in Raman Spectrometry**. *Applied Spectroscopy*, v. 24, n. 3, p. 348–353, 1970.
- ASHCROFT, N W e MERMIN, N D. **Solid State Physics**. 1. ed. Bosto: CENGAGE LEARNING, 1976.
- AZEVEDO NETO, Nilton Francelosi. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo**. 2014. 73 f. UNESP, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/115988>>.
- BARNA, P. B. e ADAMIK, M. **Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models**. *Thin Solid Films*, v. 317, n. 1–2, p. 27–33, 1998.
- BARRECA, Davide e colab. **Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition**. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 2, p. 588–593, 2001.
- BERG, S. e NYBERG, T. **Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes**. *Thin Solid Films*, v. 476, n. 2, p. 215–230, 2005.
- BIERSACK, J. P. e ECKSTEIN, W. **Sputtering studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP**. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, v. 34, n. 2, p. 73–94, 1984.
- BIRKHOLZ, Mario. **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH, 2006.
- BRABERS, V. A.M. e BROEMME, A. D.D. **Low-spin-high-spin transition in the Co₃O₄ spinel**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 104–107, n. PART 1, p. 405–406, 1992.
- BRANDT, I.S. e colab. **Influence of substrate on the structure of predominantly anatase TiO₂ films grown by reactive sputtering**. *RSC Advances*, v. 8, n. 13, p. 7062–7071, 2018.
- BUBE, Richard H. **Photoelectronic Properties of Semiconductors**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1992.
- CHAPMAN, Brian. **Glow Discharge Processes**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CHEN, Chuncheng e MA, Wanhong e ZHAO, Jincai. **Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation**. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 11, p. 4206–4219, 2010.
- CHEN, Jia e WU, Xifan e SELLONI, Annabella. **Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure**. *Physical Review B*, v. 83, n. 24, p. 245204, 2011.
- CHENG, Chun-Shen e colab. **Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 53, n. 3, p. 225–230, 1998.
- CISNEROS, J I. **Ondas Eletromagneticas: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.
- CISNEROS, J I. **Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data**. *Applied optics*, v. 37, n. 22, p. 5262–5270, 1998.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Londres: Pearson Education, 1978.

- De Wolf, Ingrid. **Micro-Raman Spectroscopy to Study Local Mechanical Stress in Silicon Integrated Circuits**. *Semiconductor Science and Technology*, v. 11, n. 2, p. 139–154, 1996.
- DEPLA, D. e colab. **Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 7, p. 1957–1965, 2007.
- DEPLA, Diederik. **Magnetrons, reactive gases and sputtering**. Morrisveli: Lulu, 2015.
- GALLANT, Danick e PÉZOLET, Michel e SIMARD, Stéphan. **Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 13, p. 6871–6880, 2006.
- GARCIA, Hans A. e colab. **Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide thin films at 800 nm**. *Applied Physics B*, v. 111, n. 2, p. 313–321, 2013.
- GRÜGER, H. e colab. **High quality r.f. sputtered metal oxides (Ta₂O₅, HfO₂) and their properties after annealing**. *Thin Solid Films*, v. 447–448, p. 509–515, 2004.
- HACHIGO, Akihiro e colab. **Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering**. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 20, p. 2556–2558, 1994.
- HADJIEV, V. G. e ILIEV, M. N. e VERGILOV, I. V. **The Raman spectra of Co₃O₄**. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 21, n. 7, p. L199–L201, 1988.
- HAYWARD, S. A. e colab. **Transformation processes in LaAl O₃: Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies**. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 72, n. 5, p. 1–17, 2005.
- HOSNY, Nasser Mohammed. **Single crystalline Co₃O₄: Synthesis and optical properties**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 144, n. 3, p. 247–251, 2014.
- HUANG, Jiarui e colab. **Controlled synthesis of porous Co₃O₄ micro/nanostructures and their photocatalysis property**. *Superlattices and Microstructures*, v. 75, p. 843–856, 2014.
- ILIEV, M. **Critical Behavior of Co₃O₄ Conductivity near the Antiferromagnetic Phase Transition**. *Phys. Stat. Sol.* v. 627, 1982.
- IVANOVA, Anna A. e colab. **Structural evolution and growth mechanisms of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films on the basis of unified principles**. *Applied Surface Science*, v. 425, p. 497–506, 2017.
- JUNG, Yeon Sik e colab. **Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film**. *Thin Solid Films*, v. 445, n. 1, p. 63–71, 2003.
- KLEPPER, K. B. e NILSEN, O. e FJELLVÅG, H. **Epitaxial growth of cobalt oxide by atomic layer deposition**. *Journal of Crystal Growth*, v. 307, n. 2, p. 457–465, 2007.
- KORMONDY, Kristy J. e colab. **Epitaxy of polar semiconductor Co₃O₄ (110): Growth, structure, and characterization**. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 24, p. 243708, 2014.
- KRAMIDA, A, RALCHENKO, YU, READER, J, NIST ASD Team. **NIST Atomic Spectra Database**.
- KROUMOVA, E e colab. **Bilbao Crystallographic Server : Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies**. *Phase Transitions*, doi: 10.1080/0141159031000076110, v. 76, n. 1–2, p. 155–170, 1 Jan 2003.

- KUPFER, Benjamin e colab. **Thin film Co₃O₄/TiO₂ heterojunction solar cells**. *Advanced Energy Materials*, v. 5, n. 1, p. 2–6, 2015.
- LEE, A. E. e colab. **Epitaxially grown sputtered LaAlO₃ films**. *Applied Physics Letters*, v. 57, n. 19, p. 2019–2021, 1990.
- LEI, Pei e colab. **Study on reactive sputtering of yttrium oxide: Process and thin film properties**. *Surface and Coatings Technology*, v. 276, p. 39–46, 2015.
- LIAO, Long e colab. **Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst**. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 1, p. 69–73, 2014.
- LIMA, A F. **Journal of Physics and Chemistry of Solids Interpretation of the optical absorption spectrum of Co₃O₄ with normal spinel structure from first principles calculations**. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, v. 75, n. 1, p. 148–152, 2014.
- LINSEBIGLER, Amy L. e LU, Guangquan. e YATES, John T. **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results**. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- LITTER, Marta I. **Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, n. 2–3, p. 89–114, 1999.
- LIU, Hongcan e colab. **Tuning the Electronic Bandgap: An Efficient Way To Improve the Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Co₃O₄ Nanocrystals for Oxygen Reduction Reactions**. *Chemistry - A European Journal*, v. 23, n. 11, p. 2599–2609, 2017.
- LIU, J. F. e colab. **Wurtzite-to-rocksalt structural transformation in nanocrystalline CoO**. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 43, p. 21588–21592, 2006.
- LOHAUS, C. e colab. **Investigations on RF-magnetron sputtered Co₃O₄ thin films regarding the solar energy conversion properties**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 49, n. 15, 2016.
- LONG, M e colab. **Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 41, p. 20211–20216, 2006.
- MAHIEU, S. e colab. **Biaxial alignment in sputter deposited thin films**. *Thin Solid Films*, v. 515, n. 4, p. 1229–1249, 2006.
- MAHIEU, S. e colab. **Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering**. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 9, 2009.
- MATOUSEK, J e SYCHRA, V. **Atomic Fluorescence Study on Iron Cobalt and Nickel**. *Analytical Chemistry*, v. 41, n. 3, p. 518-, 1969.
- MATSUDA, Akifumi e colab. **Room-temperature Selective Epitaxial Growth of CoO (111) and Co₃O₄ (111) Thin Films with Atomic Steps by Pulsed Laser Deposition**. *Applied Surface Science*, v. 349, p. 78–82, 2015.
- MEIKLEJOHN, W. H. **Exchange Anisotropy—A Review**. *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 3, p. 1328–1335, 1962.
- MIAO, Lei e colab. **Simultaneous epitaxial growth of anatase and rutile TiO₂ thin films by RF helicon magnetron sputtering**. *Journal of Crystal Growth*, v. 254, n. 1, p. 100–106, 2003.

NAGASHIMA, Kazuki e colab. **Resistive switching multistate nonvolatile memory effects in a single cobalt oxide nanowire**. Nano Letters, v. 10, n. 4, p. 1359–1363, 2010.

OLANIPEKUN, Opeyemi e colab. **Epitaxial growth of cobalt oxide phases on Ru(0001) for spintronic device applications**. Semiconductor Science and Technology, v. 32, n. 9, 2017.

ÖZTÜRK, M. e colab. **Exchange bias properties of [Co/CoO]_n multilayers**. Journal of Applied Physics, v. 112, n. 9, p. 93911, 2012.

PATEL, Malkeshkumar e colab. **Reactive sputtering growth of Co₃O₄ thin films for all metal oxide device: a semitransparent and self-powered ultraviolet photodetector**. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 74, p. 74–79, 2018.

QIAO, L. e colab. **Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co₃O₄**. Journal of Materials Chemistry C, v. 1, n. 31, p. 4628, 2013.

RAVI DHAS, C. e colab. **Electrochemical sensing of glucose and photocatalytic performance of porous Co₃O₄ films by nebulizer spray technique**. Materials Chemistry and Physics, v. 186, p. 561–573, 2017.

RAVI DHAS, C. e colab. **Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles**. Ceramics International, v. 41, n. 8, p. 9301–9313, 2015.

RHODERICK, E.H. **Metal-semiconductor contacts**. IEE Proceedings I Solid State and Electron Devices, v. 129, n. 1, p. 1, 1982.

RIVAS-MURIAS, Beatriz e SALGUEIRIÑO, Verónica. **Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 48, n. 6, p. 837–841, 2017.

ROBERTS, G G e APSLEY, N e MUNN, R W. **Temperature dependent electronic conduction in semiconductors**. Physics Reports, v. 60, n. 2, p. 59–150, 1980..

ROTH, W. L. **The magnetic structure of Co₃O₄**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 25, n. 1, p. 1–10, 1964.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Unesp, 2008.

SÄRRHAMMAR, E e colab. **Surface & Coatings Technology A study of the process pressure in fl uence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination**. Surface & Coatings Technology, v. 232, p. 357–361, 2013.

SCHIABER, Ziani S. e colab. **Effects of substrate temperature, substrate orientation, and energetic atomic collisions on the structure of GaN films grown by reactive sputtering**. Journal of Applied Physics, v. 114, n. 18, 2013.

SCHILLING, W. **Properties of Frenkel defects**. Journal of Nuclear Materials, v. 216, n. C, p. 45–48, 1994.

SHALINI, K e colab. **Epitaxial growth of Co₃O₄ films by low temperature, low pressure chemical vapour deposition**. Journal of Crystal Growth, v. 231, p. 242–247, 2001.

SMITH, Donald Leonard. **Thin-film deposition: principles and practice**. [S.l.]: McGraw-hill New York etc, 1995. v. 108.

STRIJCKMANS, K. e colab. **Modeling reactive magnetron sputtering: Fixing the parameter set.** *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 17, p. 3666–3675, 2012.

STRIJCKMANS, K. e DEPLA, D. **A time-dependent model for reactive sputter deposition.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 47, n. 23, 2014.

THOTA, Subhash e KUMAR, Ashok e KUMAR, Jitendra. **Optical, electrical and magnetic properties of Co₃O₄ nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates.** *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 164, n. 1, p. 30–37, 2009.

VARGHESE, Binni e colab. **Electrical and photoresponse properties of Co₃O₄ nanowires.** *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 10, 2012.

VAZ, C.A.F. e colab. **Growth and characterization of thin epitaxial Co₃O₄ (111) films.** *Journal of Crystal Growth*, v. 311, n. 9, p. 2648–2654, 2009.

WALKUP, R. E. e SAENGER, K. L. e SELWYN, G. S. **Studies of atomic oxygen in O₂ + CF₄ rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 84, n. 5, p. 2668–2674, 1986.

WELZEL, Th e NAUMOV, S. e ELLMER, K. **Ion distribution measurements to probe target and plasma processes in electronegative magnetron discharges. I. Negative ions.** *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 7, 2011.

WELZEL, Thomas e ELLMER, Klaus. **Negative oxygen ion formation in reactive magnetron sputtering processes for transparent conductive oxides.** *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 30, n. 6, p. 61306, 2012.

WILLMOTT, Philip. **An Introduction to Synchrotron Radiation.** Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

XIAO, Junwu e colab. **Surface Structure Dependent Electrocatalytic Activity of Co₃O₄ Anchored on Graphene Sheets toward Oxygen Reduction Reaction.** *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 2300, 2013.

YAMAMOTO, Hiroki e TANAKA, Shuhei e HIRAO, Kazuyuki. **Effects of substrate temperature on nanostructure and band structure of sputtered Co₃O₄ thin films.** *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 7, p. 4158–4162, 2003.

9. Contribuições

Artigos Publicados

Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells

Autores: Silvia L. Fernandes, Anna C. Véron, Nilton F. A. Neto, Frank A. Nuesch, José Humberto Dias da Silva, Maria A. Zaghete, Carlos F. de O. Graeff.

Materials Letters

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.018>

Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO₂ phases in oral multispecies biofilm

Autores: Heloisa N. Pantaroto, Antonio P. Ricomini-Filho, Martinna M. Bertolini, José Humberto Dias da Silva, Nilton F. A. Neto, Cortino Sukotjo, Elidiane C. Rangel, Valentim A. R. Barão.

Dental Materials

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.03.011>

Artigos Submetidos

The role of the reactive sputtering deposition power on the phase control of cobalt oxide films

Autores: Nilton F. A. Neto, Douglas M. G. Leite, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva
Journal of Vacuum Science & Technology A.

Data submissão: 03/07/2018.

3-Mercaptopropionic Acid Functionalization of Titanium Dioxide Thin Films

Autores: Orisson P. Gomes, Nilton F. A. Neto, Erika S. Bronze-Uhle, Luciana D. Trino, Cassio M. Santos, José H Dias da Silva, Paulo N. Lisboa-Filho.

Materials Chemistry and Physics.

Data submissão: 21/05/2018.

Apresentações (oral e poster)

-Growth of Co_3O_4 films on LaAlO_3 (100) and $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ (0001) by Reactive DC Magnetron Sputtering

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Antonio R. Zanatta, Marcio M. Soares, José H. Dias da Silva

Workshop em Crescimento Epitaxial, Campinas, Brasil.

Data: 27 e 28 de junho de 2018.

-Structural and Vibrational Properties of Co_3O_4 Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Antonio R. Zanatta, Andre L. J. Pereira, Marcio M. Soares, José H. Dias da Silva

27th Annual Users Meeting LNLS/CNPEM, Campinas, Brasil.

Data: 22 a 24 de novembro de 2017.

-Caracterização Estrutural do CoO : Espalhamento Raman e Difração de Raios X

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Marcio M. Soares, José H. Dias da Silva

1º Escola Brasileira de Síncrotron: "Fundamentos e Aplicações", Campinas, Brasil.

Data: 10 a 21 de julho de 2017.

-Experimental and simulation analysis of the influence of the variation of the oxygen flow on the growth of cobalt oxide films by reactive sputtering

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, João C. Angélico, Paulo N. Lisboa-Filho, osé H. Dias da Silva

7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, Brotas, Brasil.

Data: 19 a 22 de março de 2017.

-Structural Properties of Co_3O_4 films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering

Autores: Nilton F. A. Neto, Lucas J. Affonço, João C. Angélico, Kleper O. Rocha, Antonio R. Zanatta, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, Brotas, Brasil

Data: 19 a 22 de março de 2017

-Simulation and Plasma Optical Emission Analysis of the Growth of Cobalt Oxide Films by Reactive Sputtering

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, Kleper O. Rocha, João C. Angélico, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Bauru, Brasil.

Data: 9 a 12 de outubro de 2016.

On the relation between deposition power and phase control of cobalt oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, João C. Angélico, Kleper O. Rocha, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

XV Brazilian MRS Meeting, Campinas, Brasil.

Data: 27 de setembro a 01 de outubro de 2016.

Relação entre potência de deposição e controle de fase de filmes de óxido de cobalto depositados por magnetron sputtering reativo

Autores: Nilton F. A. Neto, Andre L. J. Pereira, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. Dias da Silva

Workshop: A Pós-Graduação em Materiais na Unesp, Bauru, Brasil.

Data: 5 e 6 de outubro de 2015.