

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

**HELOÁ RODRIGUES FLAESCHEN OLIVEIRA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO –  
UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO-2018

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

**HELOÁ RODRIGUES FLAESCHEN OLIVEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO-2018

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

23/2018

Oliveira, Heloá Rodrigues Flaeschen

Produção e caracterização de filme  $Ni_xZn_{1-x}O$  depositados por spray-pirólise / Heloá Rodrigues flaeschen Oliveira. – Campos dos Goytacazes, 2018. ix, 99 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2017.

Orientador: Herval Ramos Paes Junior.

Area de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 95-99.

1. SPRAY-PIRÓLISE 2. FILMES FINOS 3. CÉLULA SOLAR 4. ÓXIDO DE NIQUEL 5. CAMADA ABSORVEDORA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 530.4275

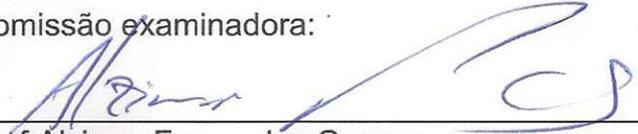
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $Ni_xZn_{1-x}O$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

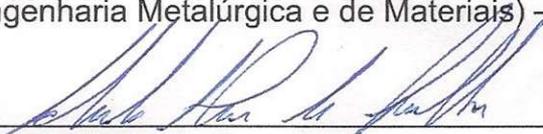
**HELOÁ RODRIGUES FLAESCHEN OLIVEIRA**

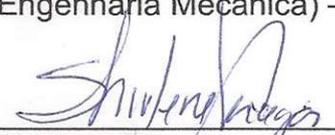
“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovada em 28 de fevereiro de 2018

Comissão examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Alzimar Fernandes Gomes  
(DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – FAETEC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Eduardo Atem de Carvalho  
(PhD. Engenharia Mecânica) – UENF/CCT/LAMAV

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Shirlene Chagas  
(D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) - UNIFLU

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Herval Ramos Paes Júnior  
(Dsc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF/CCT/LAMAV  
(orientador)

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE**

**HELOÁ RODRIGUES FLAESCHEN OLIVEIRA**

FEVEREIRO DE 2018

**Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

No presente trabalho, foram produzidos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , com x variando de 1, 2, 5, e 10% at. por spray-pirólise em substrato de vidro visando a aplicação como camada absorvedora em célula solar. Foram investigados os efeitos dos parâmetros de deposição como temperatura de substrato (350, 400 e 450 °C), tempo de deposição (5, 10, 15 e 30 min.), fluxo da solução (0,5 e 1,0 mL/min), molaridade da solução (0,10 e 0,03 M) e concentração de dopante nas propriedades morfológicas, elétricas e óticas dos filmes. As micrografias da superfície dos filmes obtidas por microscopia confocal indicaram que estes apresentaram um aspecto contínuo, aderentes ao substrato e sem trincas. Na caracterização elétrica os filmes depositados apresentaram energia de ativação variando entre 0,37 e 0,52 eV de acordo com os parâmetros utilizados. Os filmes apresentaram coeficiente de absorção variando entre 5,61 a  $1,65 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e banda gap entre 3,16 a 4,1eV para diferentes concentrações de dopantes e temperaturas de deposição. Analisando os aspectos óticos e a resistividade elétrica dos filmes notou-se que o filme F8, que foi depositado com temperatura de substrato de 450 °C, fluxo de solução 0,5 mL/min, tempo de deposição de 10min, concentração de dopante de 1%at. é o mais adequado para ser utilizado como camada absorvedora em células solares por apresentar coeficiente de absorção  $4,73 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , banda gap 3,48 eV, resistividade de 0,741  $\Omega\text{m}$ .

Abstract of the dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  FILMS  
DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS**

**HELOÁ RODRIGUES FLAESCHEN OLIVEIRA**

FEVEREIRO DE 2018

**Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

In the present work,  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  films were produced, with x ranging from 1. 2. 5, and 10% at. by spray-pyrolysis in glass substrate for the application as absorber layer in solar cell. The effects of the deposition parameters as substrate temperature (350, 400 and 450 °C), deposition time (5, 10, 15 and 30 min), flow (0.5 and 1.0 mL/min), solution molarity (0.10 and 0.03 M) and dopant concentration in the morphological, electrical and optical properties of the films were investigated. The surface micrographs of the films obtained by confocal microscopy indicated that they presented a continuous appearance, adherent to the substrate and without cracks. In the electric characterization the deposited films had activation energy varying between 0.37 and 0.52 eV according to the parameters used. The films had an absorption coefficient ranging from 5.61 to  $1.65 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  and gap band from 3.16 to 4.1 eV for different concentrations of dopants and deposition temperatures. Analyzing the optical aspects and the electrical resistivity of the films, it was observed that the film F8, which was deposited with a substrate temperature of 450 °C, solution flow 0.5 mL/min, deposition time of 10min, concentration of dopant of 1% at. is the most suitable to be used as absorber layer in solar cells because it presents absorption coefficient  $4.73 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , band gap 3.48 eV, resistivity 0.741  $\Omega\text{m}$ .

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>IX</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos	2
1.2- Justificativas	2
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 Célula solar	4
2.2 Semicondutores	7
2.3 Óxido de Níquel	12
2.4 Óxido de Zinco	13
2.5 Métodos de deposição	15
2.5.1 <i>Sputtering</i>	16
2.5.2 Sol-gel	17
2.5.3 Spray-pirólise	19
2.6 Propriedades do $Ni_xZn_{1-x}O$	21
2.6.1 Propriedades estruturais	22
2.6.2 Propriedades morfológicas	30
2.6.3 Propriedades elétricas	34
2.6.4 Propriedades óticas	37
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA</b>	<b>44</b>
3.1- Metodologia	44
3.1.1 Preparação e limpeza do substrato	45
3.1.2 Preparação da solução precursora	45
3.1.3 Deposição de filmes	46
3.1.4 Parâmetros de deposição	48

3.2 – Caracterização dos filmes	49
3.2.1 – Caracterização morfológica	49
3.2.2- Caracterização elétrica	50
3.2.3- Caracterização ótica	53
3.2.4- Número de mérito	54
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>56</b>
4.1- Considerações iniciais	56
4.2- Propriedades morfológicas dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$	57
4.2.1- Efeito da temperatura de deposição em filmes NiO 0,1M	58
4.2.2- Efeito da temperatura de deposição em filmes NiO 0,03M.	59
4.2.3- Efeito da concentração de dopagem em filmes $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 450°C	60
4.2.4- Efeito da concentração de dopagem em filmes $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 400°C	63
4.3- Efeito dos parâmetros de deposição na espessura dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$	65
4.3.1- Efeito da temperatura de deposição na espessura de filmes NiO	66
4.3.2- Efeito da temperatura de deposição na espessura de filmes $Ni_xZn_{1-x}O$	67
4.4- Propriedades elétricas de filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$	69
4.4.1- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades elétricas dos filmes de NiO 0,10 M	70
4.4.2- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades elétricas dos filmes de NiO 0,03 M	71
4.4.3- Efeito da concentração de dopante nas propriedades elétricas dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 450°C	73
4.4.4- Efeito da concentração de dopantes nas propriedades elétricas dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 400°C	75
4.4.5 – Resistência de Folha	77

4.4.5.1- Variação da resistência de folha em função da temperatura de deposição para filmes NiO 0,1M.	77
4.4.5.2- Variação da resistência de folha em função da temperatura de deposição para filmes de NiO 0,03M.	77
4.4.5.3- Resistência de folha dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 450°C	78
4.4.5.4- Resistência de folha dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 400°C	79
4.5- Propriedades óticas de filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$	80
4.5.1- Efeito da temperatura nas propriedades óticas filmes NiO 0,1M	80
4.5.2- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades óticas filmes NiO 0,03M	81
4.5.3- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades óticas filmes $Ni_xZn_{1-x}O$	84
4.6- Número de mérito	89
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de uma célula solar (Ghensev, 2006). .....	5
Figura 2 - Esquema de uma célula solar de filmes finos (Adaptado de Green, 2000). .....	6
Figura 3- Representação das bandas de energia de materiais (a) isolante (b) condutor (c) semicondutor com $T=0K$ e (d) semicondutor com $T > 0K$ (Callister,2002). .....	8
Figura 4- Níveis de energia de semicondutor extrínseco. ....	9
Figura 5- Circuito equivalente de uma célula solar (Pinho e Galdino,2014). .....	10
Figura 6- Curva I-V de célula no escuro e iluminado (Adaptado de Dhankhar et al., 2014) .....	11
Figura 7- Estrutura cúbica do NiO (Ferreira,1998) .....	13
Figura 8- Representação do ZnO do tipo wurtzita, onde os átomos pretos são zinco e os cinzas oxigênio (Wang et al., 2006). ....	14
Figura 9- Sistema de deposição de <i>sputtering</i> .....	16
Figura 10- Representação esquemática do método de deposição por sol-gel <i>dip-coating</i> (Nassar et al., 2003). ....	18
Figura 11- Representação esquemática do método de deposição por sol-gel <i>spin-coating</i> (Nassar et al., 2003) .....	18
Figura 12-Esquema do método de deposição por spray-pirólise (Adaptado de Beckel, et al., 2006). ....	20
Figura 13- Difractogramas de raios X para filmes de NiO depositados com soluções de diferentes molaridades (Adaptada de Mahmoud et al., 2002).....	23
Figura 14- Difractogramas de raios X para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ (a) como depositado (b) tratados termicamente (Adaptado de Shama et. al., 2016). ....	24
Figura 15- Difractogramas de raios X de filmes de NiO e ZnO depositados com diferentes temperaturas do substrato (Adaptado de Herissi et al., 2015). ....	25
Figura 16- Difractogramas de raios X para diferentes composições de filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados por spray pirólise (Adaptado de Herissi et al., 2015).....	26
Figura 17- Difractogramas de raios X para uma composição de Zn de 5% at. para diferentes temperaturas de recozimento (Noonuruk et al., 2012). ....	27

Figura 18- Difratoogramas de raios X para filmes de óxido de níquel dopados com diferentes teores de zinco e com temperatura de recozimento de 800°C (Adaptado de Park e Kim, 2003).	28
Figura 19- Difratoogramas de raios X para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados por <i>magnetron sputtering</i> (Adaptado de Manouchehri et al.,2016).	29
Figura 20- Micrografias obtidas por microscopia de força atômica para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ com diferentes teores de Zn, sendo (a) $x= 0$ , (b) $x = 0,01$ , (c) $x=0,05$ e (d) $x=0,1$ (Sharma et al.,2016).	31
Figura 21-Morfologia dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ com 10% de Zn para diferentes temperaturas de recozimento (a) 300 °C, (a) 350 °C(a) 400 °C(a) 450 °C (Noonuruk et al.,2012).	32
Figura 22- Micrografias obtidas por MEV da morfologia dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ , do menor para maior teor de Ni (Dogan et al., 2011).	33
Figura 23- Filmes depositados pelo método de <i>sputtering</i> analisados por microscopia de força atômica (Monouchehri et al.,2016).	34
Figura 24- Variação da resistência de folha com a molaridade dos filmes de NiO depositados por spray-pirólise (Adaptada de Mahmoud et al., 2002).	35
Figura 25 - Resistência por unidade de comprimento pela temperatura de filmes (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico (Adaptado de Sharma et al.,2016).	36
Figura 26- Variação da condutividade elétrica pela variação de x em filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados por spray-pirólise (Adaptado de Herissi et al., 2015).	36
Figura 27- Variação da transmitância para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ com e sem tratamento térmico para diferentes teores de Zn (Adaptado de Sharma et. al.,2016).	38
Figura 28- Variação do coeficiente de absorção para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ com diferentes teores de Zinco (Adaptado de Sharma et. al.,2016).	38
Figura 29 - Relação entre composição de zinco, banda de gap e energia de ativação para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ (Adaptado de Sharma et. al.,2016).	39
Figura 30- Gráfico da variação da transmitância pelo comprimento de onda para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ preparados a 400°C (Adaptado de Herissi et al.,2015).	40
Figura 31- Transmitância ótica para os filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ em função do valor de x (Adapatado de Dogan et al., 2011).	40

Figura 32- Transmitância para diferentes concentrações de dopantes nos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ (Adaptado de Manouchehri et al., 2016). .....	41
Figura 33- Transmitância e banda de gap para $x= 0.05$ para filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ tratados a diferentes temperaturas de recozimento. (Noonuruk et al., 2012). ....	42
Figura 34- Transmitância de filmes de NiO dopados com diferentes teores de Cd. (Adaptado de Alshahrie et al., 2016).....	43
Figura 35- Fluxograma da metodologia empregada na deposição de caracterização dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ . .....	44
Figura 36- Esquema do sistema de deposição de spray-pirólise automatizado disponível no prédio das oficinas UENF/LAMAV (Rocha, 2017).....	46
Figura 37- Partes eletromecânicas do sistema de deposição spray-pirólise automatizado (Rocha, 2017).....	48
Figura 38- Quatro pontas para medir a resistividade dos filmes. A letra "S" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida. (Giroto, E.M., 2002).....	51
Figura 39 - Circuito elétrico esquematizado para medição da $R_{sh}$ e resistividade elétrica dos filmes. ....	52
Figura 40- Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas no MC da superfície das amostras F1 a F4 para diferentes temperaturas de deposição....	58
Figura 41- Micrografias de topo com aumento de 430X, obtidas no MC da superfície das amostras F5, F6 e F7 para diferentes temperaturas de deposição e molaridade de 0,03M. ....	60
Figura 42- Micrografias de topo com aumento de 430X obtidas no MC da superfície das amostras (a) F8, (b) F9 (c) F10 e (d) F11. ....	61
Figura 43- Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas no MC da superfície das amostras (a) F8, (b) F9, (c) F10 e (d) F11. ....	62
Figura 44- Micrografias de topo com aumento de 430X, obtidas no MC da superfície das amostras (a) F12, (b) F13, (c) F14 e (d) F15. ....	63
Figura 45- Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas no MC da superfície das amostras (a) F12, (b) F13, (c) F14 e (d) F15. ....	64
Figura 46- Micrografia obtida por MC da seção transversal de filme intrínseco depositado com fluxo de solução de 0,5 mL/min, tempo de 10 minutos e temperatura do substrato de 450°C. ....	65

Figura 47- Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para filmes depositados com molaridade de 0,10 e 0,03M.....	67
Figura 48- Gráfico da variação da espessura dos filmes $Ni_xZn_{1-x}O$ com diferentes temperaturas de deposição.....	68
Figura 49-Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de NiO depositados a 350, 400 e 450°C com molaridade de 0,10 M .....	70
Figura 50-Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de NiO 0,03M depositados a 350, 400 e 450°C.....	72
Figura 51-Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ , para diferentes teores de dopantes e depositados a 450°C. ....	74
Figura 52- Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ , para diferentes concentrações de dopantes e depositados a 400°C. ....	75
Figura 53- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para amostras F1, F2 e F4.....	80
Figura 54- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para as amostras F5, F6 e F7.....	82
Figura 55- Gráfico de $(hv)^2$ versus energia do fóton, $hv$ , para cálculo do gap ótico dos filmes F5, F6 e F7, depositados a diferentes temperaturas.....	83
Figura 56- Gráfico banda gap e coeficiente de absorção pela temperatura de deposição de filmes intrínsecos de NiO .....	84
Figura 57- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para amostras F7, F8, F9, F10 e F11 depositadas a 450°C. ....	85
Figura 58- Gráfico da banda gap e coeficiente de absorção para filmes com diferentes concentrações de dopante depositados com temperatura de 450°C. ....	86
Figura 59- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para amostras F6, F12, F13, F14 e F15 depositadas a 400°C. ....	87
Figura 60-Gráfico da banda gap e coeficiente de absorção para filmes com diferentes concentrações de dopante depositados com temperatura de 450°C. ....	88

Figura 61- Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de  $\lambda=550\text{nm}$  dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  depositados a  $400^\circ\text{C}$  para diferentes graus de dopagem.

.....91

Figura 62-Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de  $\lambda=550\text{nm}$  dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  depositados a  $450^\circ\text{C}$  para diferentes graus de dopagem.

.....91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros para a deposição de filmes de NiO por Spray-pirólise.....	49
Tabela 2- Parâmetros utilizados na deposição de filmes de NiO e $Ni_xZn_{1-x}O$ .....	57
Tabela 3- Espessuras dos filmes de NiO 0,10 M para diferentes temperaturas de deposição.....	66
Tabela 4- Espessuras dos filmes de NiO 0,03M para diferentes temperaturas de deposição.....	66
Tabela 5- Espessuras dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 450°C.....	68
Tabela 6- Espessuras dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 400°C.....	68
Tabela 7- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F1, F2 e F4.....	71
Tabela 8- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F5, F6 e F7.....	72
Tabela 9- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F7, F8, F9, F10 e F11.....	74
Tabela 10- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F6, F12, F13, F14 e F15.....	76
Tabela 11-Valores médios da resistência de folha, resistividade elétrica e espessura das amostras F1, F2 e F4.....	77
Tabela 12- Valores médios da resistência de folha, espessura e resistividade das amostras F5, F6 e F7.....	78
Tabela 13- Resistência de folha média, espessura e resistividade de filmes para diferentes porcentagens de dopante depositados a 450°C.....	78
Tabela 14-Resistência de folha média, espessura e resistividade de filmes para diferentes porcentagens de dopante depositados a 400°C.....	79
Tabela 15- Tabela dos valores de coeficiente de absorção e banda gap para filmes F5, F6 e F7 de NiO 0,03M depositados a diferentes temperaturas.....	83
Tabela 16-Coeficientes de absorção das amostras F7, F8, F9, F10, F11 e F12 depositadas a 450°C.....	86
Tabela 17- Coeficientes de absorção das amostras F6, F12, F13, F14 e F15, depositadas a 400°C.....	88
Tabela 18- Número de mérito de filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ com fluxo de 0,5mL/min, tempo de deposição de 10 minutos, temperatura do substrato 400°C.....	90

Tabela 19- Figura de mérito de filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com fluxo de 0,5mL/min, tempo de deposição de 10 minutos, temperatura do substrato 450°C.....90

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A energia solar tem se tornado cada vez mais importante por ser uma das fontes de energia sustentáveis mais promissoras, podendo se tornar uma das principais fontes de energia usadas no futuro. No passado, a tecnologia da célula voltaica era unicamente baseada no silício, porém, atualmente, tem se progredido no estudo de células produzidas com filmes finos. O desenvolvimento desse tipo de tecnologia tem como objetivo produzir dispositivos de menor custo devido a diminuição do uso material para sua fabricação. O domínio dessa tecnologia pode gerar um aumento da competitividade desse tipo de dispositivo, diminuindo o preço da energia elétrica gerada (Huen e Daoud,2017).

O óxido de níquel é um semicondutor do tipo p que tem atraído atenção por suas propriedades elétricas, magnéticas e óticas tornando-o um candidato a ser utilizado em diversas aplicações como, por exemplo, em pilha a combustível, eletrodos, sensores e células solares. Esse material ainda tem demonstrado um grande potencial na fotodeteção da luz ultravioleta (UV) quando combinado com o óxido de zinco, tipo n (Kim et al.,2016). Filmes de NiO dopados com Zn já foram produzidos pelo método do *magnetron sputtering*, sol-gel e spray-pirólise. Sendo que este último método oferece fabricação de filmes a um menor custo, mais seguro e mais simples (Sharma et al., 2014).

Dessa forma, esse trabalho terá como principal objetivo a preparação de filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  pelo método de spray-pirólise, sua caracterização estrutural, morfológica, elétrica e ótica. Ainda será avaliada a influência dos parâmetros de deposição nas características dos filmes de modo a analisar sua aplicabilidade como camada absorvedora em células fotovoltaicas.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a preparação de filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  através do método de deposição spray-pirólise utilizando substratos de vidro e parâmetros de deposição escolhidos de acordo com literatura e característica do material com a finalidade de aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a morfologia dos filmes com o microscópio confocal (MC), onde foram analisados o aspecto do filme, sua homogeneidade e a presença de trincas.
- Realizar a caracterização elétrica dos filmes medindo a variação da condutividade elétrica com temperatura, de forma a se obter a energia de ativação do processo de condução elétrica bem como a medida da resistividade elétrica na temperatura ambiente pelo método das quatro pontas colineares.
- Analisar parâmetros óticos dos filmes através da medida da transmitância dos filmes em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ), banda gap e coeficiente de absorção.

## 1.2- Justificativas

O advento da preocupação ambiental e o interesse em utilizar fontes de energia renováveis e de baixo impacto ambiental tem feito crescer a necessidade do uso de novas tecnologias na geração de energia. A energia solar é uma das candidatas a produzir energia de forma sustentável, sem emissão de poluentes no seu uso e com facilidade de instalação em diversos ambientes, como zona rural e urbana (Sampaio e González, 2017). Dessa forma, o trabalho se justifica, pois, teve como objetivo investigar aplicação de filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  em células solares de modo a produzir tecnologia ambientalmente correta.

Em adição, poucos estudos foram realizados caracterizando filmes de óxido de níquel dopados com zinco, sendo necessário maior investigação do efeito da dopagem sobre esse óxido e sua possível utilização na aplicação pretendida (Noonuruk et al., 2012).

Além disso, o método de deposição por spray-pirólise é considerado uma forma de deposição mais simples e de menor custo e com elevada eficiência.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Célula solar

A busca por fontes renováveis de energia é intensa desde a década de 70 quando os combustíveis fósseis mostraram sua vulnerabilidade, pois esses recursos além de finitos, são responsáveis por uma série de problemas ambientais como poluição atmosférica e chuva ácida. Devido a isso, ocorreu a necessidade de se procurar novas fontes de energia, uma delas foi a célula solar (Sampaio e González, 2017).

A energia solar é abundante, sustentável e renovável, considerada uma forma de energia alternativa de grande potencial em substituição aos recursos utilizados atualmente como gás natural, petróleo, carvão (Nguyen et al., 2014).

Para a conversão da energia solar em energia elétrica são usadas células fotovoltaicas, também chamada de célula solar como mostra a figura 1. Esse tipo de dispositivo é baseado no efeito fotovoltaico que foi descoberto em 1839 por A.E. Becquerel, porém a primeira célula com junção p-n só foi desenvolvida em 1954. Ao longo dos anos a tecnologia vem sendo desenvolvida para se conseguir produzir células mais eficientes e de menor custo (Huen e Daoud, 2017).

Os principais dispositivos utilizados na conversão fotovoltaica são classificados em três gerações: a primeira geração são as células de silício monocristalino e policristalino. Esse tipo de célula é a mais frequentemente encontrada, sendo de 85% sua representação no mercado. As células de segunda geração são de filmes finos e são divididas em célula de silício amorfo, disseleneto de cobre e índio (CIS), disseleneto de cobre e índio e gálio (CIGS) ou Telureto de Cádmio (CdTe) (Pinho e Galdino, 2014).

As células monocristalinas possuem eficiência entre 16-22%, as policristalinas entre 14-18% e as células de filmes eficiência entre 7 -12% (Lacerda e Bergh, 2016).

A terceira geração desses dispositivos ainda estão em fase de testes e pesquisa e são as células de multijunção, célula sensibilizada por corante, células

orgânicas ou poliméricas e célula fotovoltaica de concentração (Pinho e Galdino, 2014).

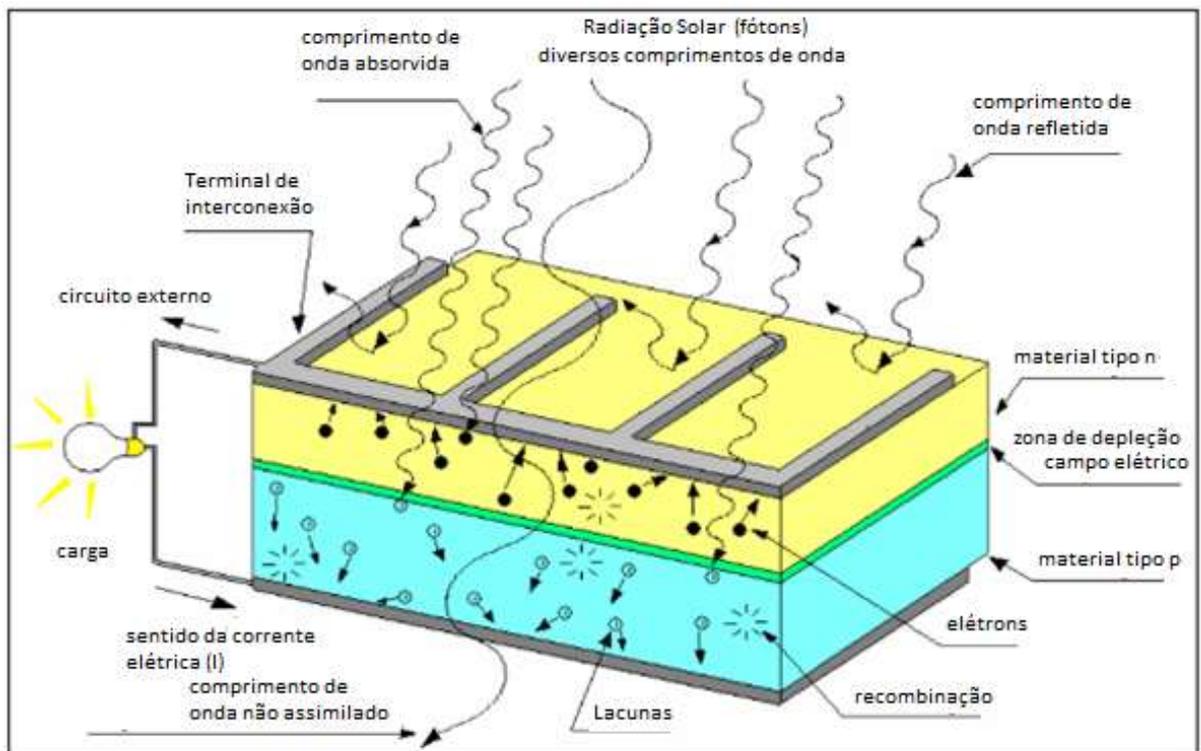


Figura 1- Esquema de uma célula solar (Ghensev, 2006).

As células de filmes finos, figura 2, têm se tornado uma alternativa as tradicionais células de silício e Lacerda e Bergh (2016) listaram algumas de suas vantagens como a redução de custo de sua fabricação pelo menor uso de material, menor consumo de energia, processamento feito em menos etapas e a possibilidade do uso de substratos flexíveis. Porém, apesar dessas vantagens, esse tipo de dispositivos apresenta menores taxas de eficiência, menor estabilidade e durabilidade.

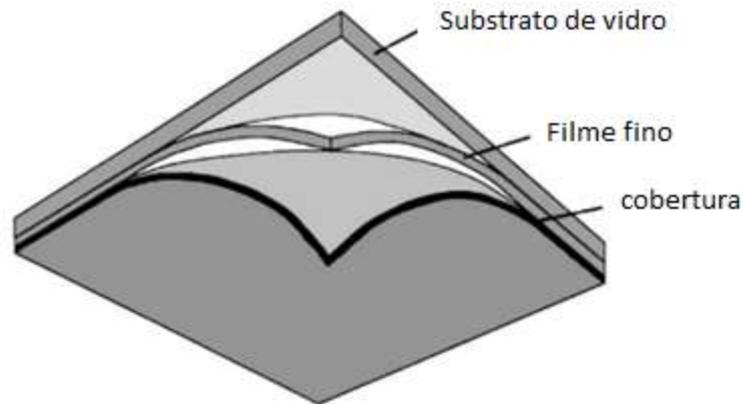


Figura 2 - Esquema de uma célula solar de filmes finos (Adaptado de Green, 2000).

O material absorvedor usado nas células pode ser um semicondutor, corante orgânico ou inorgânico, pode ainda ser amorfo, nanocristalino ou policristalino. Essa camada absorvedora deve possuir banda gap coincidente com o espectro solar para desempenhar sua função de absorver a luz solar, sendo a estrutura eletrônica e a morfologia do material fatores que influenciam nos mecanismos de absorção de luz e separação das cargas. Um dos materiais que apresentam essas características é o Telureto de Cádmio, porém, devido à toxicidade desse composto, outras alternativas estão sendo estudadas (Róz et al., 2015).

Nem todo semicondutor é apropriado para ser utilizado em aplicações óticas pois são necessárias uma série de requisitos para torná-los aptos a esse fim. Dhankhar et al. (2014) listaram diversas propriedades óticas que são necessárias que os materiais tenham para serem empregados em células solares.

Determinados fótons não são absorvidos pela célula pois alguns deles não apresentam energia necessária para formar pares elétron-buraco e passam pela célula sem qualquer alteração no dispositivo. Os fótons que apresentam energia maior que a banda gap têm parte de sua energia absorvida, mas o resto é perdido como calor. Como na luz solar os fótons apresentam diversas faixas de energia é necessário que o material utilizado possua banda gap compatível com a faixa de energia que o fóton possui (Dhankhar et al., 2014).

A maior eficiência são bandas gap com valores entre 1-2 eV, porém, materiais com banda gap superiores podem ser usados após processo de dopagem onde níveis discretos de energia são criados entre a banda de valência e condução, tornando possível sua utilização na conversão fotovoltaica (Rezende, 2004).

Além disso, o coeficiente de absorção deve ter valor elevado para que o material seja capaz de absorver os fótons e excitar os elétrons para banda de condução, por isso, o valor desse coeficiente deve estar entre  $10^4$  e  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  e quanto ao índice de refração das diferentes camadas de filmes na célula estes devem ter valores próximos (Dhankhar et al., 2014).

A espessura do material usado como absorvedor também é um parâmetro crítico na eficiência das células, pois este parâmetro está diretamente relacionado com o coeficiente de absorção do material e o comprimento de onda que ele é capaz de absorver. Por isso, para ser absorvido, o comprimento de onda do fóton deve ser muito próximo coeficiente de absorção do material. Assim, a espessura do absorvedor tem que ser o inverso do coeficiente de absorção do material (Dhankhar et al., 2014).

Os filmes devem possuir elevada mobilidade eletrônica e baixa resistividade para favorecer o transporte de cargas no material e reduzir o efeito de recombinação que irá reduzir a eficiência da conversão fotovoltaica (Li et al., 2012).

Dhankhar et al. (2014) também citaram características que os filmes devem possuir além das óticas citadas anteriormente. São elas: estabilidade, capacidade de durar entre 20 e 30 anos, facilidade de ser obtido e fabricado, o filme não pode ser tóxico e não deve possuir alto custo.

## 2.2 Semicondutores

Os materiais sólidos de acordo com suas propriedades de condução elétrica podem ser divididos em condutores, isolantes e semicondutores, figura 3. Os materiais condutores são os que apresentam uma sobreposição das bandas de valência e banda de condução, ou seja, nesses materiais existem elétrons com níveis de energia de condução. Dessa forma, quando aplicado um campo elétrico

esses elétrons se deslocam facilmente pelo condutor, gerando uma corrente elétrica. (Callister, 2002).

Os isolantes são materiais que possuem a banda de valência completamente preenchida e banda de condução vazia e são separados por uma banda gap maior que 5eV. Assim, para o elétron se tornar livre, passar da banda de valência para banda de condução, são necessários altos níveis de energia, logo praticamente não existem elétrons livres no material impossibilitando a origem de corrente elétrica. (Callister, 2002).

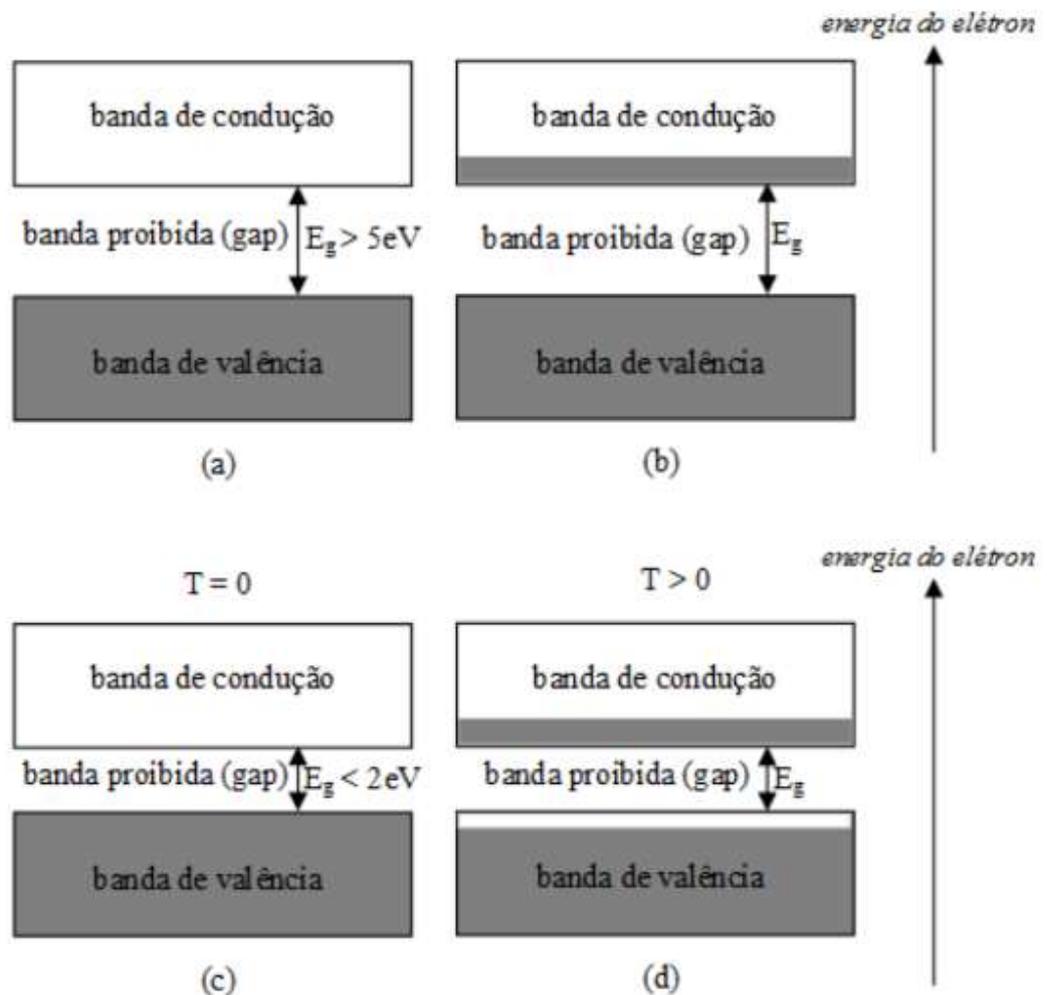


Figura 3- Representação das bandas de energia de materiais (a) isolante (b) condutor (c) semicondutor com  $T=0\text{K}$  e (d) semicondutor com  $T > 0\text{K}$  (Callister,2002).

Assim como nos isolantes, os semicondutores apresentam banda de valência preenchida e banda de condução vazia, isso a uma temperatura  $T=0K$ . Entretanto, eles possuem uma banda gap menor. Quando são expostos à temperatura, permite a excitação de elétrons para estados de banda de condução, sendo a condutividade desse material dependente desta temperatura. Por conta dessa dependência os semicondutores puros, intrínsecos, não são muito empregados. A solução para esse problema é a utilização da dopagem, com adição controlada de impurezas nos semicondutores, pois essas também são capazes de aumentar a condutividade do material. Esses semicondutores são chamados de extrínsecos (Rezende, 2004).

Quando os elétrons passam da banda de valência para banda de condução eles deixam espaços que são comparados a cargas positivas, chamadas de buracos. A dopagem faz com que exista um maior número de elétrons ou buracos no semicondutor. Nos materiais onde existem mais elétrons que buracos são chamados de semicondutores tipo n. Nesse tipo de dopagem são criados estados dentro da banda gap ou banda proibida, próximos à banda de condução. Já quando existe maior concentração de buracos são chamados de semicondutores do tipo p e esses por sua vez criam estados próximos a banda de valência, como mostrado na figura 4.

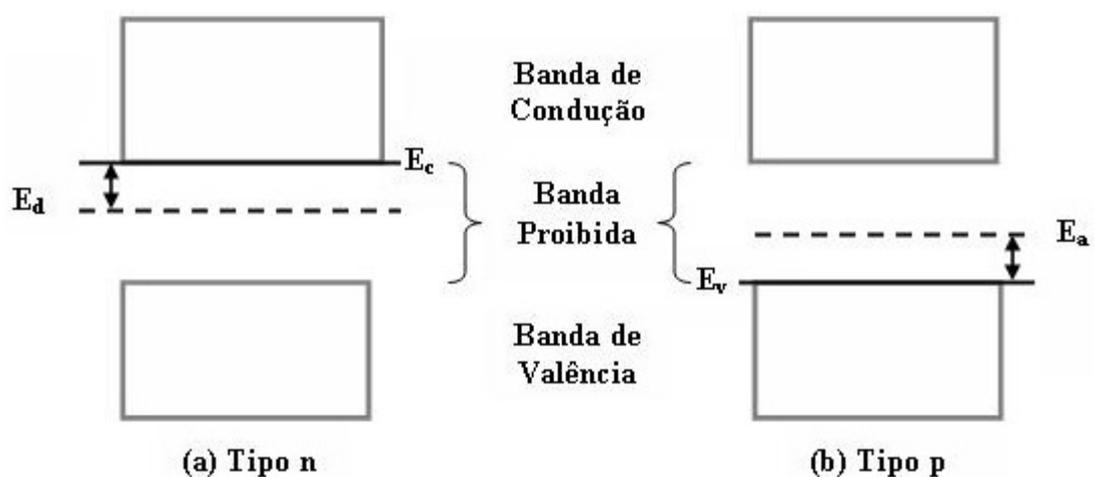


Figura 4- Níveis de energia de semicondutor extrínseco.

A célula solar consiste em uma junção p-n com dois contatos elétricos, sendo um deles transparente.

A junção p-n é formada por dois semicondutores, um do tipo p e outro do tipo n separados por uma fina camada de transição. O lado n apresenta uma maior quantidade de elétrons e o lado p uma maior quantidade de cargas positiva. Por difusão, os elétrons passam para o lado de menor concentração, lado p, e os buracos passam para o lado n pela mesma razão. Esse processo difusivo gera duas camadas de cargas que criam um campo elétrico do lado n para o lado p. Este campo elétrico leva os buracos de volta ao lado p e os elétrons de volta para o lado n através de uma corrente de deriva de portadores minoritários que se opõe a difusão, anulando-a e fazendo o sistema atingir o equilíbrio (Rezende, 2004).

Quando a célula é exposta ao sol, a luz incide na célula e é absorvida gerando pares elétron-buracos que são separados por conta do campo elétrico da junção p-n que atraem os elétrons e buracos para diferentes extremidades do dispositivo, fazendo surgir uma diferença de potencial entre as extremidades (Huen e Daoud, 2017).

Quando um campo elétrico aplicado tem sentido do lado n para o lado p, os buracos se movem no sentido n para p e os elétrons no sentido p para n, gerando uma corrente no sentido reverso da corrente da junção ( Rezende, 2004).

O circuito equivalente de uma célula solar pode ser representado como uma fonte de corrente em paralelo com um diodo, como está representado na figura 5, onde D é diodo,  $R_s$  e  $R_p$  são resistência em série e paralelo, respectivamente.

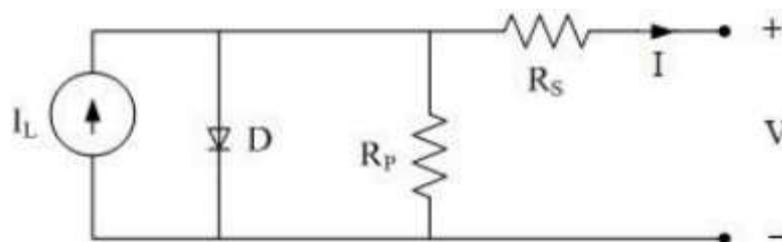


Figura 5- Circuito equivalente de uma célula solar (Pinho e Galdino,2014).

A corrente  $I$  no circuito pode ser definida como  $I = I_L - I_e$ , sendo  $I_L$  a corrente fotogerada e  $I_e$  a corrente no escuro e a corrente total é dada pela seguinte equação (Dhankhar et al., 2014):

$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (\text{eq.2.1})$$

Onde  $I$  é a corrente total no circuito,  $I_0$  é a corrente de saturação reversa,  $q$  é o valor da carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K) e  $T$  a temperatura absoluta (K).

A corrente no circuito em função da tensão ( $V$ ) é dada pela curva  $I$ - $V$ , representada na figura 6. Quando a célula está no escuro, existe apenas a corrente de saturação  $I_0$  fazendo com que ela funcione com um diodo.

Quando o dispositivo é iluminado ele pode se apresentar no modo fotocondutivo onde opera em curto circuito,  $V=0$  e  $I_{cc} = -I_L$  e nesse caso a corrente flui no sentido reverso. Também é possível a operação em modo fotovoltaico onde o diodo opera em circuito aberto,  $I=0$  e neste caso é criada uma tensão no seu terminal.

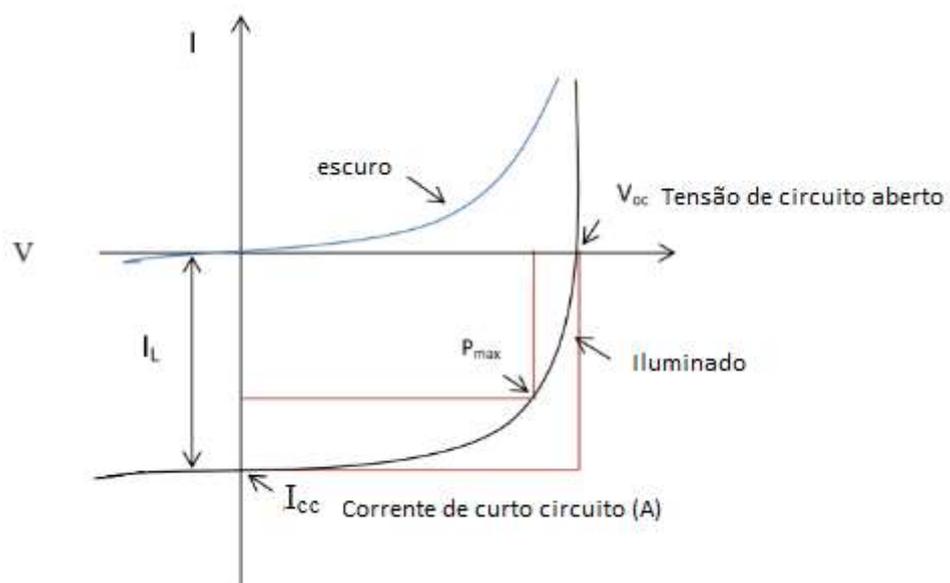


Figura 6- Curva  $I$ - $V$  de célula no escuro e iluminado (Adaptado de Dhankhar et al., 2014)

A tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) é a tensão nos terminais da célula quando a corrente é igual a zero e representa a tensão máxima que o dispositivo pode produzir. Por outro lado, a corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) é a máxima corrente que a célula pode apresentar e é medida quando a tensão nos terminais é igual a zero. Além disso com a curva I-V é possível determinar a potência máxima do dispositivo, representado na curva por  $P_{max}$  (Pinho e Galdino, 2014).

### 2.3 Óxido de Níquel

O óxido de Níquel puro é um composto estequiométrico que apresenta estrutura cristalina romboédrica para temperaturas de 20°C e estrutura cúbica de face centrada (CFC), igual a estrutura do NaCl, para temperaturas acima de 200°C (Ferreira, 1998). A estrutura apresenta parâmetro de rede de 0,4195 nm. Esse óxido possui uma coloração verde claro e sua estequiometria é grosseiramente indicada pela sua coloração, já que essa característica é sensível ao estado de valência do Níquel. O óxido apresenta variação nas propriedades magnética, ótica e eletrônica dependendo do seu processo de síntese e da sua estrutura de defeitos (Desai et al., 2006).

Esse material na sua forma estequiométrica é isolante, com resistividade elétrica de  $10^{13}\Omega\text{cm}$  em temperatura ambiente. Essa resistividade, entretanto, pode ser reduzida com o aumento de íons de  $\text{Ni}^{+3}$ , resultante de vacâncias de níquel formadas pela incorporação de átomos monovalentes, como o Lítio, por exemplo (Jang et al., 2010).

O NiO tem atraído atenção pois apresenta importantes aplicações como em eletrodos para baterias de Lítio, sensores, mostradores de painel, células solares. Como semicondutor, o NiO é do tipo p e como óxidos esse tipo de material são raros, o NiO é um dos óxidos de metal transição mais investigado para esse tipo de aplicação (Sharma et al., 2014).

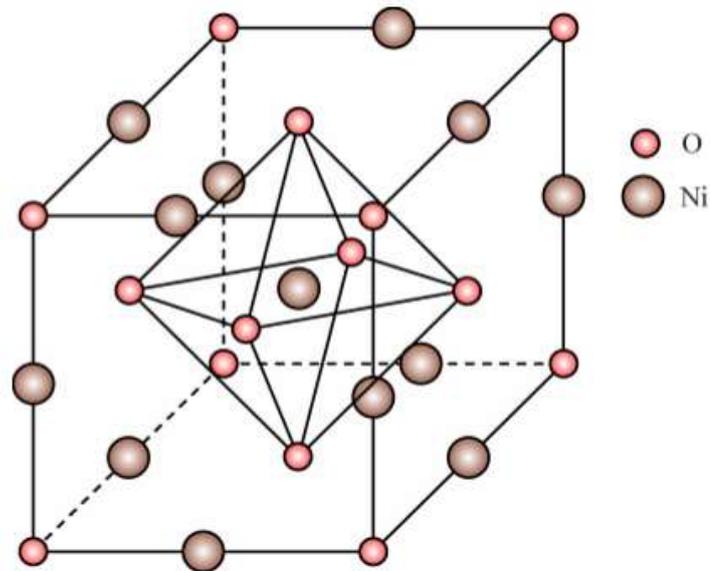


Figura 7- Estrutura cúbica do NiO (Ferreira,1998)

#### 2.4 Óxido de Zinco

O óxido de zinco possui três tipos de estruturas possíveis: as estruturas cúbicas *zinc-blend* e a *rocksalt*, mais rara, e a temperatura ambiente possui estrutura hexagonal da wurtzita, representada na figura 8, onde os átomos de Zn são cercados por átomos de oxigênio, ou vice-versa, dispostos de maneira tetraédrica (Coleman, 2006). Ele possui parâmetros de rede de  $a=3,25 \text{ \AA}$  e  $c= 5,12 \text{ \AA}$ , uma densidade de  $5.606 \text{ g/cm}^3$  e ponto de fusão de  $1975^\circ\text{C}$  (Norton et al., 2004).

Muitos estudos já foram realizados utilizando esse óxido devido suas propriedades elétricas, óticas e mecânicas, por ser um material de baixo custo e precisar de baixas temperaturas para o processo de deposição. Ele pode ser utilizado, por exemplo, em dispositivos opto-eletrônicos e como óxido condutor transparente (Dogan et al, 2010).

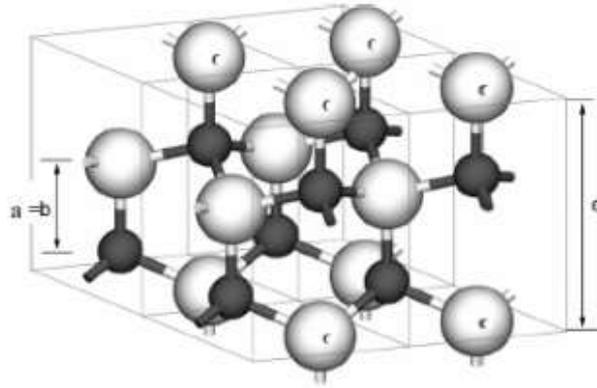


Figura 8- Representação do ZnO do tipo wurtzita, onde os átomos pretos são zinco e os cinzas oxigênio (Wang et al., 2006).

O ZnO é um semicondutor e suas propriedades elétricas são controladas pela sua estrutura de defeitos como átomos de oxigênio ou zinco intersticial, deformações na rede, substituição de átomos de zinco e oxigênio por outros menores e lacunas de oxigênio. O óxido de zinco, na presença de zinco intersticial e vacâncias de oxigênio, se torna um semicondutor tipo n (Sabino,2007). Sua banda gap é de aproximadamente 3,4 eV, mas esse valor pode ser alterado por dopantes, por exemplo, o Cd que faz a banda gap mudar para 3,0 eV e o Mg para 4,0 eV (Norton et al., 2004).

A resistividade elétrica do óxido de zinco é aproximadamente  $10^{-3}\Omega\text{cm}$ , mas esse valor pode chegar a  $10^{-5}\Omega\text{cm}$  através de dopagem e tratamento térmico. Além disso, as propriedades estruturais e óticas são afetadas pela temperatura de deposição, molaridade do precursor, dopagem e tempo de deposição (Benramache et al., 2013).

Os filmes de ZnO já foram depositados por diversas técnicas como: laser pulsado, sol-gel, evaporação reativa, *magnetron sputtering*, deposição química em fase vapor, deposição eletroquímica e spray-pirólise (Benramache et al., 2013).

Os óxidos de ZnO e NiO foram estudados por diversos grupos de pesquisa, porém poucos trabalhos foram realizados usando o ZnO como dopante do NiO. Como esses dois óxidos possuem estruturas complexas, um dos fatores críticos da dopagem é a quantidade do dopante, já que de acordo com a quantidade utilizada

a estrutura cristalina muda da Cúbica (NiO) para a Wurtzita (ZnO) (Dogan et al.,2010).

## 2.5 Métodos de deposição

Os filmes finos são fabricados pela deposição gradual de um material em uma superfície, chamada de substrato. Existem diversos métodos de deposição e Seshan (2002) os classificou em:

- Processo de deposição por evaporação – Esse é um dos tipos de deposição mais antigos. Um material é evaporado ou sublimado para formação da fase vapor que é transportado e condensado na superfície do substrato, formando o filme. São exemplos desse tipo de método de deposição a evaporação por feixe de elétrons e evaporação reativa.
- Processo de deposição por descarga luminescente – São processos onde filmes são depositados pela interação entre fase vapor e descarga luminescente. O *sputtering* é exemplo desse tipo de método de deposição.
- Processo de deposição química fase vapor – Nesse tipo de processo de deposição os constituintes da fase vapor reagem quimicamente na superfície do substrato para formação dos filmes.
- Processo de deposição química fase líquida - Os filmes nesse tipo de deposição são formados a partir de reações químicas a partir de líquidos. Exemplos desse tipo de deposição são o spray-pirólise e a anodização eletrolítica.

Filmes de óxido de Níquel vem sendo depositados por diversas técnicas, sendo a técnica de *sputtering* a mais utilizada (Manoucheri et al.,2016). O método de deposição influencia nas propriedades do filme criado, pois, a partir deles, podem ser controlados a espessura do filme, temperatura de deposição e concentração da solução precursora e o substrato utilizado. Na fabricação de filmes

de NiO dopados com Zn, se destacam os métodos de deposição por *magnetron sputtering*, sol gel e spray-pirólise.

### 2.5.1 Sputtering

No *sputtering* ou pulverização catódica um substrato é colocado dentro da câmara que será realizada a pulverização, onde também estão eletrodos que são feitos do material do filme que se deseja obter, como mostra a figura 9. Esse processo ocorre no vácuo e o sistema está exposto a um gás que pode ser gás argônio. Os eletrodos são submetidos a um campo elétrico que gera um plasma de descarga luminescente que ioniza as moléculas do argônio pela colisão com elétrons livres. Com isso, esses íons bombardeiam a superfície do eletrodo, transferindo sua energia para ele fazendo com que o material do eletrodo seja ejetado e se deposite no substrato (Ohring, 1991).

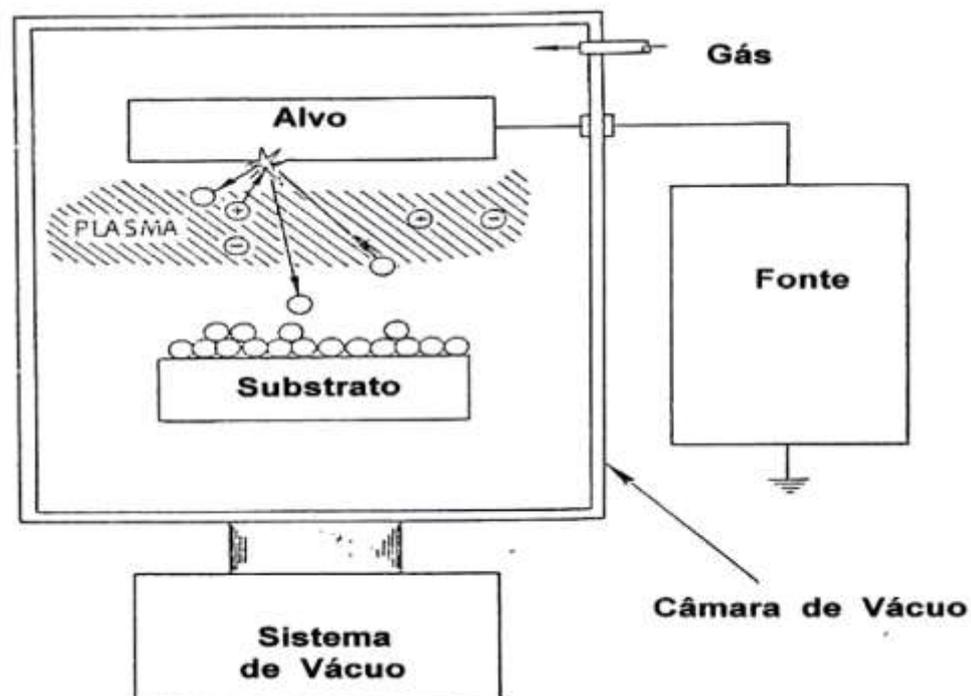


Figura 9- Sistema de deposição de *sputtering*

O *Magnetron* é uma das variantes do método do *sputtering* que utiliza ímãs para criar campos magnéticos transversais ao campo elétrico presente na

superfície do alvo para que os elétrons secundários fiquem presos em trajetórias cíclicas próxima a ele, contribuindo para aumentar a eficiência do processo (Seshan, 2002).

Monouchehri et al., (2016), realizaram experimento depositando filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  por *magnetron sputtering* com um alvo de Ni de 5mm de espessura com pequenos chips de zinco de  $3 \times 6 \text{ mm}^2$ . O substrato utilizado foi o vidro, que antes do procedimento foi limpo no ultrassom com água deionizada e etanol. Foram produzidos filmes com 0, 2, 4, 6 e 8% at. de Zn. O gás utilizado foi uma combinação de  $\text{O}_2$  e argônio. A deposição ocorreu por 10 min com pressão de 3 Pa e potência de 100W. A distância entre o alvo e o substrato foi de 60 mm. As propriedades destes filmes serão apresentadas no item 2.6.

### 2.5.2 Sol-gel

O método de deposição por sol-gel é um método de deposição muito explorado pois possibilita a deposição de filmes utilizando baixas temperaturas de deposição e não são necessários grandes custos em sua instalação (Hiratsuka et.al., 1995).

A solução precursora se encontra na forma de sol e é depositada sobre um substrato. Esse conjunto é seco por alguns minutos para formação do gel sobre o substrato.

O sol-gel pode ser dividido em duas formas, *spin-coating* e *dip-coating*. Nesse primeiro caso, o substrato é imerso na solução precursora e retirado logo em seguida. O substrato é colocado para secar naturalmente e durante esse processo ocorrem reações químicas, formando um gel sobre o substrato, como mostra a figura 10. Para melhor aderência do filme, o substrato sofre aquecimento entre  $100 - 400^\circ\text{C}$ .

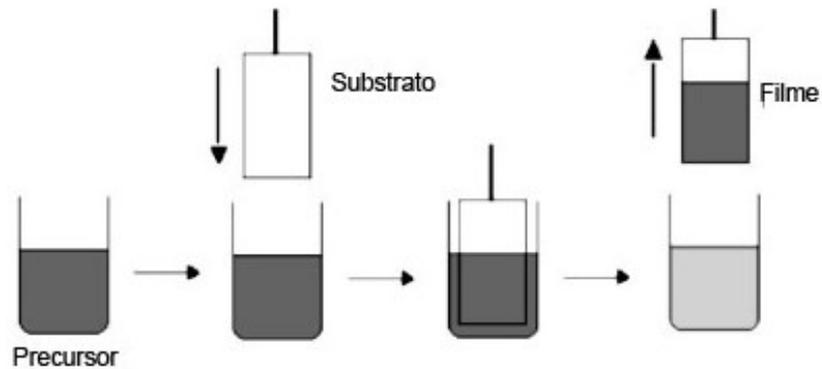


Figura 10- Representação esquemática do método de deposição por sol-gel *dip-coating* (Nassar et al., 2003).

Na técnica de sol-gel *spin-coating*, representada na figura 11, o filme é depositado pelo espalhamento do sol sobre o substrato. Ele é rotacionado em velocidade angular rápida de forma que o excesso de líquido flua para fora do substrato em finas camadas. Após esta etapa, a camada que restou no substrato é reduzida pela evaporação do solvente (Hiratsuka et.al, 1995).

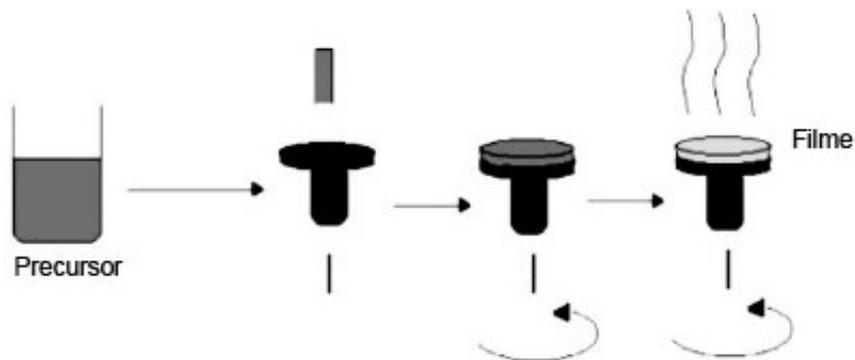


Figura 11- Representação esquemática do método de deposição por sol-gel *spin-coating* (Nassar et al., 2003)

Noonuruk et al. (2012), utilizaram esse método de deposição e valores de  $x$  de 0, 0,05, 0,1 e 0,2. As soluções utilizadas foram de acetato de níquel e acetato de zinco 0,3M. Como parâmetros de deposição foram utilizados aquecimento da solução a 70°C por 2h, rotação de 2500 rpm por 50 s seguido por aquecimento a 100°C, o processo que foi repetido de 6 a 8 vezes, de acordo com a espessura do filme desejada. Utilizando esse processo, a espessura média dos filmes encontrados foi 200nm.

Park e Kim (2003) também depositaram filmes de óxido de níquel e zinco pelo método de sol-gel *spin-coating*. As soluções foram aquecidas por 4h a 70°C, o substrato usado foi de alumina e ele foi rotacionado com 3000 rpm por 20 s a temperatura ambiente e posteriormente aquecidos a 200°C por 10 min. A espessura dos filmes obtidos foram de aproximadamente 300nm.

O método de deposição por sol-gel *spin-coating* também foi o método escolhido por Dogan et al. (2010) para analisar características estruturais, morfológicas e óticas dos filmes de óxido de zinco e níquel, variando a concentração dos óxidos nos filmes. Foram depositados filmes de ZnO e NiO intrínsecos e filmes contendo 25, 50, 75% de NiO. Os parâmetros de deposição foram: Aquecimento da solução a 60°C, deposição a uma rotação de 3000 por min durante 30 s e secagem a 300°C por 10min.

As propriedades destes filmes serão apresentadas no item 2.6.

### 2.5.3 Spray-pirólise

Na técnica de deposição por spray-pirólise, a solução precursora é colocada em uma cuba de deposição que apresenta uma válvula para controle do fluxo da solução. O líquido passa pelo bico atomizador acoplado a válvula e recebe o impacto de um fluxo de gás de que vem da linha de gás comprimido, como mostra a figura 12.

Ao receber esse gás de arraste em alta velocidade, a solução sai pela extremidade do bico atomizador em forma de spray cônico formado por pequenas gotículas da solução que atingem o substrato.

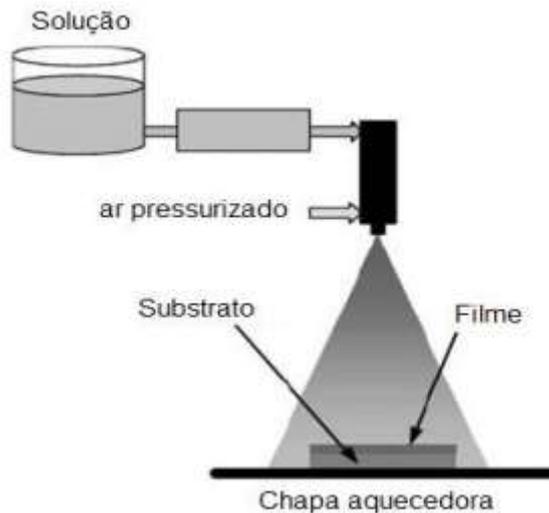


Figura 12-Esquema do método de deposição por spray-pirólise (Adaptado de Beckel, et al., 2006).

Para que ocorra a reação de pirólise é necessário o fornecimento de calor, por isso o substrato é mantido aquecido durante o processo de deposição. Esse aquecimento ocorre colocando o substrato sobre uma chapa de aço que é aquecido através de resistor.

Quando a solução é depositada ocorrem reações químicas próximas a superfície do substrato que volatizam uma parte do produto da reação, fazendo com que o filme do material desejado seja depositado.

Os parâmetros de deposição que devem ser controlados de acordo com as características do filme que se deseja obter, sendo eles:

- Temperatura do substrato (°C)
- Fluxo da solução (ml/min)
- Pressão do gás de arraste ( $\text{kgf/cm}^3$ )
- Tempo de deposição (min)
- Distância entre o bico atomizador e o substrato (cm)
- Composição da solução (%)

Entre as vantagens desse método é possível destacar o uso de equipamentos mais simplificados no processo de deposição se comparado a outros métodos e a possibilidade de utilização do método de deposição em larga escala. Ainda é possível identificar a facilidade de dopagem dos filmes, já que é necessário apenas misturar o dopante na solução que será depositada. O uso de sistema de vácuo, necessários em outros métodos de deposição, não é necessário no spray-pirólise, sendo essa mais uma de suas vantagens. Em adição, pode-se destacar que o a espessura e taxa de deposição são fáceis de serem controlados e com a mudança da solução é possível serem criadas diversas camadas de diferentes materiais (Patil, 1999).

## 2.6 Propriedades do $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

As propriedades desse tipo de filmes estão diretamente relacionadas aos parâmetros de deposição utilizados e de defeito em sua estrutura. Esses defeitos criam vacâncias de  $\text{Ni}^{+2}$  ou oxigênio intersticial que resultam em íons  $\text{Ni}^{+3}$  na estrutura cristalina do NiO. A técnica de deposição do NiO por spray-pirólise tem se mostrado vantajosa por conta de sua simplicidade, baixo custo e grande efetividade, sem a necessidade de aparato de vácuo para deposição. Além disso, esse método permite o controle dos parâmetros de deposição necessários para determinação das propriedades do filme (Sharma et al., 2014).

Outro fator de influência nas propriedades dos filmes de NiO são os dopantes utilizados. Foram relatados estudos utilizando lítio, cádmio, ferro, magnésio e tungstênio, potássio (Loukil et al., 2016). Além desses elementos, o Zinco tem se mostrado promissor como dopante do NiO devido à proximidade de raio atômico entre esses elementos (Sharma et al., 2016).

Como os parâmetros de deposição influenciam no resultado dos filmes obtidos, Cattin et al. (2008) analisaram a influência da solução precursora no processo de deposição do NiO. Foram utilizados como precursor o cloreto de níquel hexa hidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de níquel hexa hidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de níquel hexa hidratado ( $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato de níquel tetra hidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), todos foram dissolvidos em água destilada.

O experimento foi realizado utilizando um atomizador de perfume. As soluções foram utilizadas com molaridade de 0,1 e 0,3 M e com temperatura de deposição de 350°C. Posteriormente os filmes foram submetidos a tratamento térmico por 3h a temperatura de 425°C sem e com vácuo.

Um outro estudo que verifica a influência dos parâmetros de deposição nos filmes de óxido de níquel foi realizado por Sharma et al. (2014) e foi analisada a influência do tempo de deposição nas propriedades estruturais, morfológicas e óticas dos filmes. Os tempos utilizados foram 5, 10 e 15 min de deposição para solução de 0.1 M de cloreto de níquel com fluxo de 2 ml/min.

Mahmoud et al. (2002) avaliaram a influencia que a molaridade da solução exerce sobre a estrutura e as propriedades elétricas e óticas dos filmes de NiO. O grupo depositou filmes usando como precursor o cloreto de níquel com temperatura de deposição de 350°C e tempo de deposição de 40s a um fluxo de 15 cm<sup>3</sup>/min e o substrato usado foi o vidro. A molaridade da solução variou entre 0,05-0,30M.

### 2.6.1 Propriedades estruturais

Ao avaliar a influência da molaridade na deposição de filmes intrínsecos de NiO, Mahmoud et al. (2002) relataram que uma maior molaridade produziu filmes com maior espessura devido a quantidade de material nessas soluções ser maior, aumentando a quantidade de material depositado. Os difratogramas de raios X, figura 13, mostraram que com molaridade de 0,05M foram formados filmes amorfos e as outras molaridades produziram filmes cristalinos e apresentaram os picos (111) e (200), cujas intensidades aumentaram de acordo com o aumento da molaridade do filme. Os autores atribuíram esse comportamento ao crescimento de grão associado com a maior espessura do filme ou a maior cristalinidade dos filmes depositados com soluções de maior molaridade.

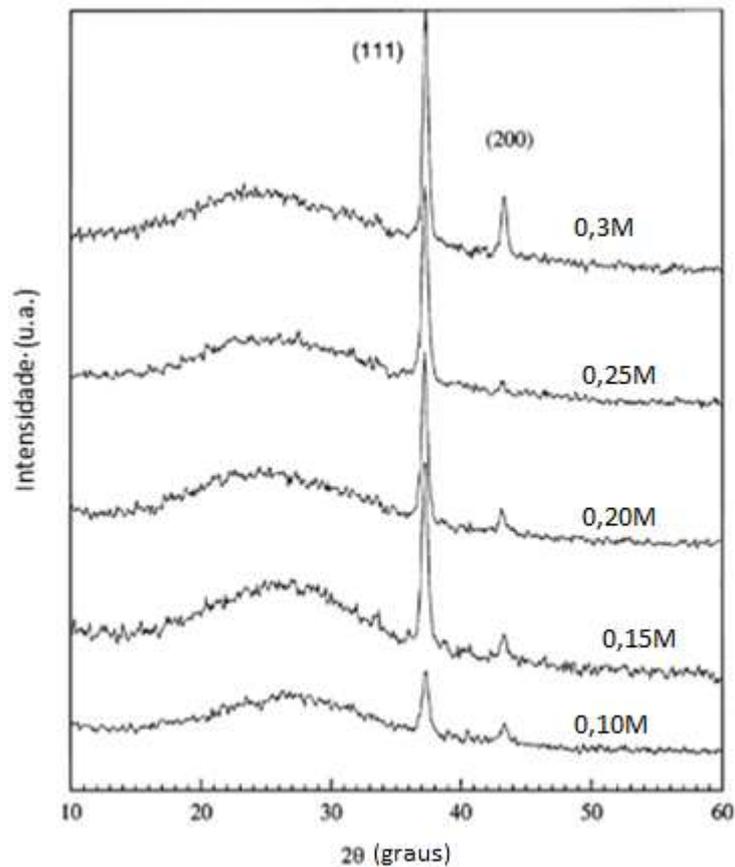


Figura 13- Difractogramas de raios X para filmes de NiO depositados com soluções de diferentes molaridades (Adaptada de Mahmoud et al., 2002).

Shama, et. al. (2016) realizaram estudos com filmes, depositados por spray-pirólise, de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com  $x = 0, 0,01, 0,05$  e  $0,1$ . A temperatura de deposição utilizada foi  $350^\circ\text{C}$  por período de 15 minutos, o bico atomizador foi colocado a uma distância de 27 cm do substrato e o fluxo foi de 1ml/min. Foram usados nesse experimento o cloreto de níquel como solução precursora e nitrato de zinco como solução dopante, ambos a 0,1M. Os filmes foram posteriormente tratados termicamente a  $350^\circ\text{C}$ . A partir das deposições foram obtidos filmes com espessuras variando entre 280 e 240nm para os filmes sem e com recozimento. O grupo de pesquisadores encontrou, com o método de difração de raios X, picos principais (111), (200) e (220) que demonstraram a formação de uma estrutura cúbica do NiO. Os filmes foram recozidos a  $350^\circ\text{C}$  e os mesmos picos foram encontrados, como demonstram as figuras 14 a e b, porém, apresentando maior intensidade no pico (111) em relação aos não tratados termicamente, demonstrando que, após o tratamento, os filmes obtiveram uma melhor

cristalinidade com a diminuição dos defeitos como oxigênio intersticial e vacâncias de níquel.

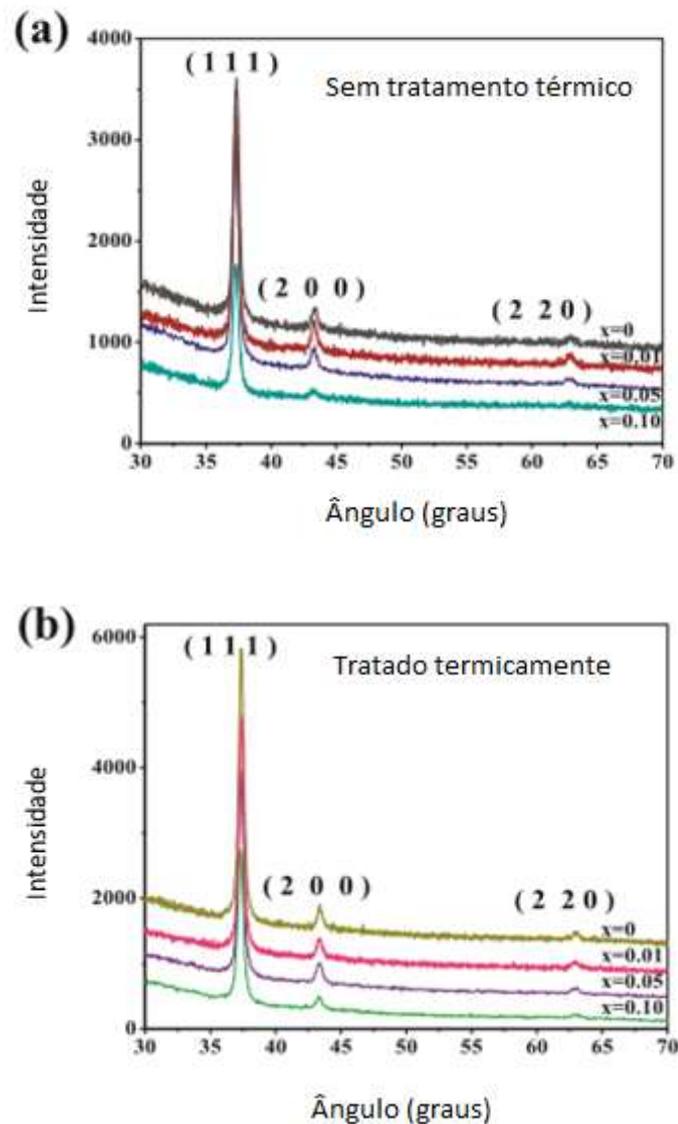


Figura 14- Difratoogramas de raios X para filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  (a) como depositado (b) tratados termicamente (Adaptado de Shama et. al., 2016).

No experimento também foram calculados o tamanho dos cristalitos dos filmes. Foram encontrados para os filmes sem tratamento valores entre 18,75-18,24nm de acordo com o aumento da porcentagem de Zn no filme. Para os filmes tratados termicamente foram encontrados cristalitos de tamanho entre 20,58-18,98 nm. Logo, pode ser observado que a cristalinidade dos filmes foi deteriorada com o aumento do teor de dopante, o que indicou que uma maior quantidade de Zn na estrutura pode criar distorções na estrutura cristalina do material.

Herissi et al (2015), também conduziram experimento utilizando mesmo método, entretanto, adotando  $x= 0, 0,25, 0,50$  e  $0,75$  e  $1$ . Os parâmetros utilizados na deposição foram: fluxo de  $9$  ml/min, distância do bico  $30$  cm, temperatura de deposição a  $400^{\circ}\text{C}$  com o objetivo de obter filmes com  $0,3$   $\mu\text{m}$ . A concentração da solução foi de  $0,05$  mol/L.

Foram analisados filmes de ZnO e NiO intrínsecos em temperaturas de substrato de  $400$  e  $450^{\circ}\text{C}$  e foi observado que os filmes de óxido de zinco não têm a estrutura alterada pela temperatura, já os filmes de NiO são degradados pelo aumento da temperatura do substrato e, como mostra a figura 15, houve uma diminuição da intensidade do pico (111) com aumento da temperatura de substrato, por conta dessa característica.

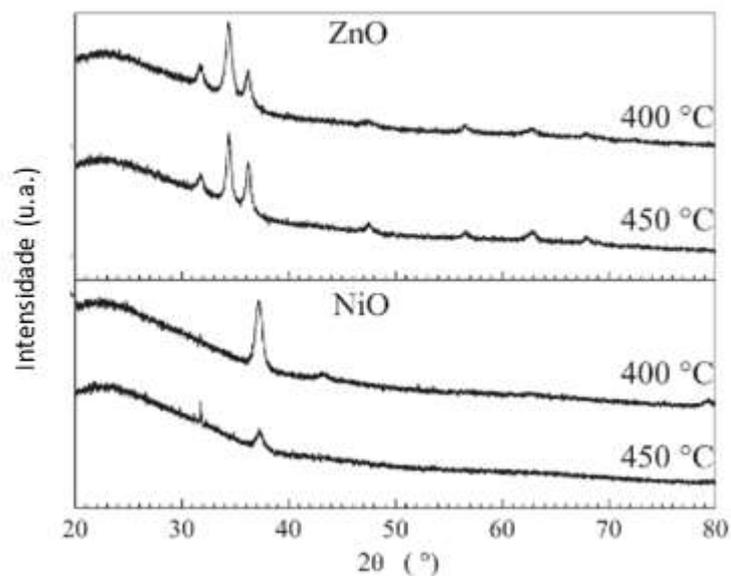


Figura 15- Difractogramas de raios X de filmes de NiO e ZnO depositados com diferentes temperaturas do substrato (Adaptado de Herissi et al., 2015).

Comparando os picos de difração, figura 16, para as diferentes composições dos filmes, Herissi et al. (2015) observaram que ocorreu formação dos dois tipos de óxidos, nas composições intermediárias de ( $x=0,25, 0,50$  e  $0,75$ ) e que a intensidade dos picos de NiO diminuíram com o acréscimo de ZnO. Em relação ao tamanho dos grãos, notou-se que os grãos do ZnO foram maiores do que os

encontrados nos filmes de NiO. Isso ocorreu, pois, o ZnO apresenta maior energia de ativação que o NiO. Ainda foi observado diminuição do tamanho dos grãos com o aumento da quantidade de ZnO no filme.

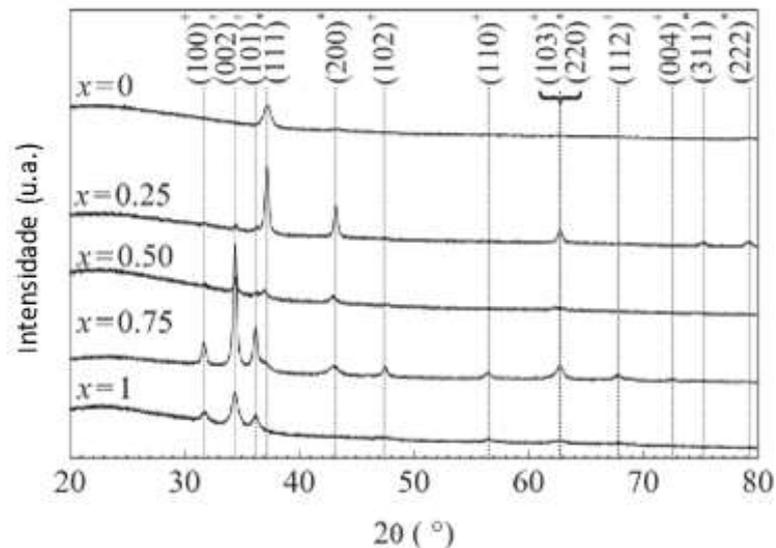


Figura 16- Difractogramas de raios X para diferentes composições de filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  depositados por spray pirólise (Adaptado de Herissi et al., 2015).

Além dos experimentos realizados por spray-pirólise, também foram encontrados na literatura autores que utilizaram outros métodos de deposição para o mesmo material. Noonuruk et al. (2012) utilizaram composições de Zn de  $x=0$ , 0,05, 0,01 e 0,02, preparados pelo método de sol-gel por *spin-coating*. As soluções usadas foram acetato de níquel e zinco, 0,3 M., com posterior tratamento térmico a 300-450°C.

Na análise realizada por difração de raios X, figura 17, foram obtidos como picos principais apenas (111) e (220) correspondentes ao NiO que indicaram que o ZnO foi completamente incorporado na estrutura. Pode-se observar que com o aumento da temperatura de recozimento dos filmes, a sua cristalinidade aumentou. No entanto, os difratogramas relatados apresentaram um nível elevado de ruído.

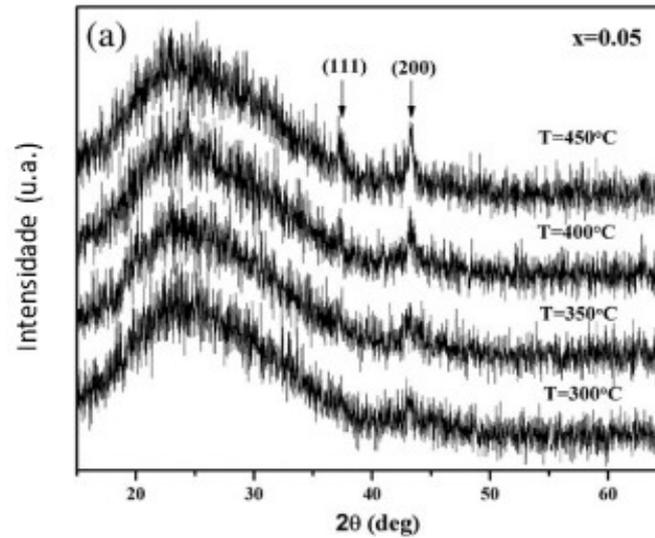


Figura 17- Difratomogramas de raios X para uma composição de Zn de 5% at. para diferentes temperaturas de recozimento (Noonuruk et al., 2012).

Uma solução precursora de acetato de níquel e zinco foi utilizada para deposição por sol-gel realizada por Park e Kim (2003), o teor de zinco variou em 1, 2 e 3% at. Posterior tratamento térmico foi realizado com temperaturas variando de 300-1100°C. A figura 18 mostra a análise feita por DRX desses filmes para os diferentes teores de zinco.

Os filmes formados foram cúbicos e sem a presença de outras fases. Os autores notaram que houve um deslocamento do pico (200) com o aumento da concentração de dopante no filme e esse fenômeno foi atribuído a diferença de raio atômico entre  $\text{Ni}^{+2}$  e o  $\text{Zn}^{+2}$ . Não ocorreu, porém, alteração na largura do pico, indicando que o Ni foi bem substituído pelo Zn. Outro fato revelado no DRX foi a presença de novos picos a partir de 1000°C devido a contaminação que o substrato de alumina causou nos filmes.

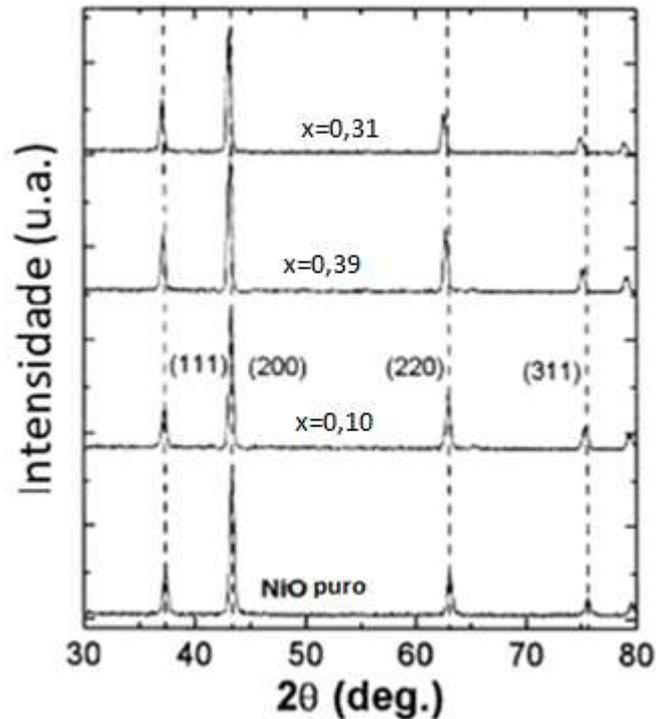


Figura 18- Difractogramas de raios X para filmes de óxido de níquel dopados com diferentes teores de zinco e com temperatura de recozimento de 800°C (Adaptado de Park e Kim, 2003).

Dogan et al. (2011) também depositaram filmes pelo método de sol-gel e avaliaram a evolução da estrutura partindo de filmes 100% de ZnO até NiO puro. Os autores nomearam os filmes de NZO1 NZO2 NZO3 NZO4 NZO5 como sendo os filmes de ZnO, Ni(0,25) Zn(0,75), Ni(0,5)Zn(0,5) Ni(0,75) Zn(0,25) e NiO, respectivamente. Os resultados obtidos na análise com DRX mostraram que os filmes formados eram policristalinos. Com o aumento da quantidade de níquel no filme, ocorreu um aumento do pico (002) e o pico referente ao ZnO foi diminuindo. O filme NZO3 apresentou uma estrutura complexa, cúbica e hexagonal pertencente a ambos os tipos de óxido. O filme NZO4 não apresentou picos referentes ao ZnO, embora no NZO2 ainda pode ser notada a presença de NiO.

O tamanho de cristalito foi avaliado e esse diminui com o aumento do NiO na estrutura, sendo o maior tamanho de cristalito encontrado para o ZnO intrínseco. Os autores justificaram esse comportamento devido ao raio iônico de  $\text{Ni}^{+2}$  ser menor

que o  $Zn^{+2}$ , fazendo com que a substituição de Ni pelo Zn faça diminuir a cristalinidade do filme.

Monoucheri et al. (2016) realizaram deposição de filmes  $Ni_xZn_{1-x}O$  por *magnetron sputtering* em substrato de vidro, com diferentes porcentagens de área Zn/Ni: 0, 2, 4, 6 e 8%. Na análise de DRX, figura 19, foram observados pico de difração de  $2\theta = 39,79^\circ$  correspondente a (111) e um menos intenso em  $2\theta = 42,26^\circ$  correspondente a (200), ambos os picos são característicos do NiO, ocorrendo diminuição do tamanho do pico com aumento da quantidade de Zn.

O grupo também calculou o tamanho de cristalito dos filmes e obtiveram como resultado valores entre 12 – 8.5 nm, considerando menor e maior porcentagem de Zn, respectivamente.

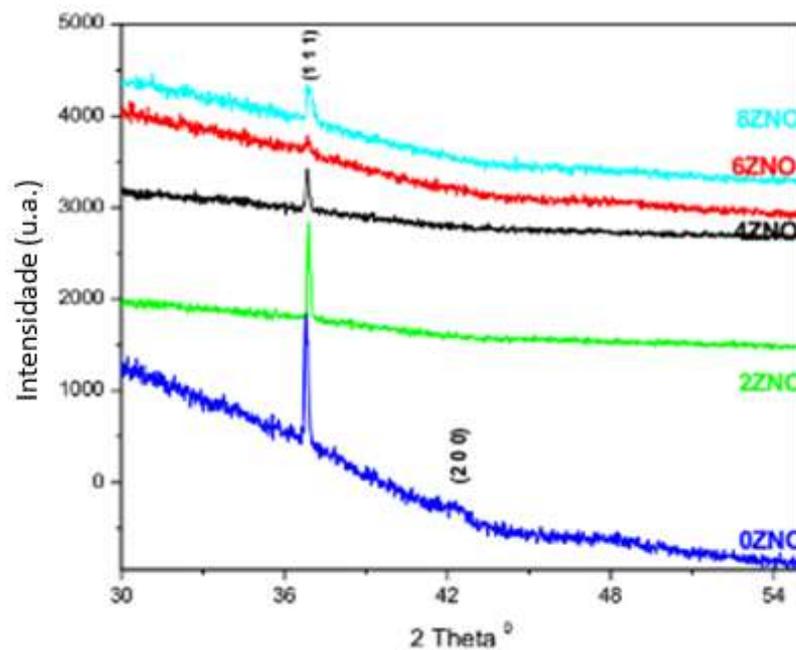


Figura 19- Difratoogramas de raios X para filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  depositados por *magnetron sputtering* (Adaptado de Manouchehri et al.,2016).

### 2.6.2 Propriedades morfológicas

Cattin et al. (2008) determinaram que foi possível obter filmes utilizando  $\text{NiCl}_2$  e o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  e que a morfologia do filme foi mais alterada pelo tipo de precursor utilizado do que pela concentração do mesmo. O filme depositado com o cloreto não apresentou mudanças na morfologia quando realizado com tratamento térmico sem vácuo e com o uso do vácuo a rugosidade do filme aumentou. O tratamento térmico, entretanto, não produziu qualquer modificação nos filmes depositados com nitrato.

Os precursores  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e o  $\text{NiSO}_4$  não formaram filmes estequiométricos, sendo que o primeiro formou filmes com excesso de oxigênio e mesmo com o posterior recozimento dos filmes, onde a proporção Ni/O aumentou, não foi formado óxido de níquel. Com o segundo precursor não ocorreu a reação de pirólise a essa temperatura, mesmo com posterior tratamento térmico.

Sharma et al. (2016) analisaram a morfologia dos filmes através de microscopia de força atômica e encontraram que todos os filmes depositados recobriram bem o substrato e eram homogêneos com grãos uniformemente distribuídos, como mostra figura 20.

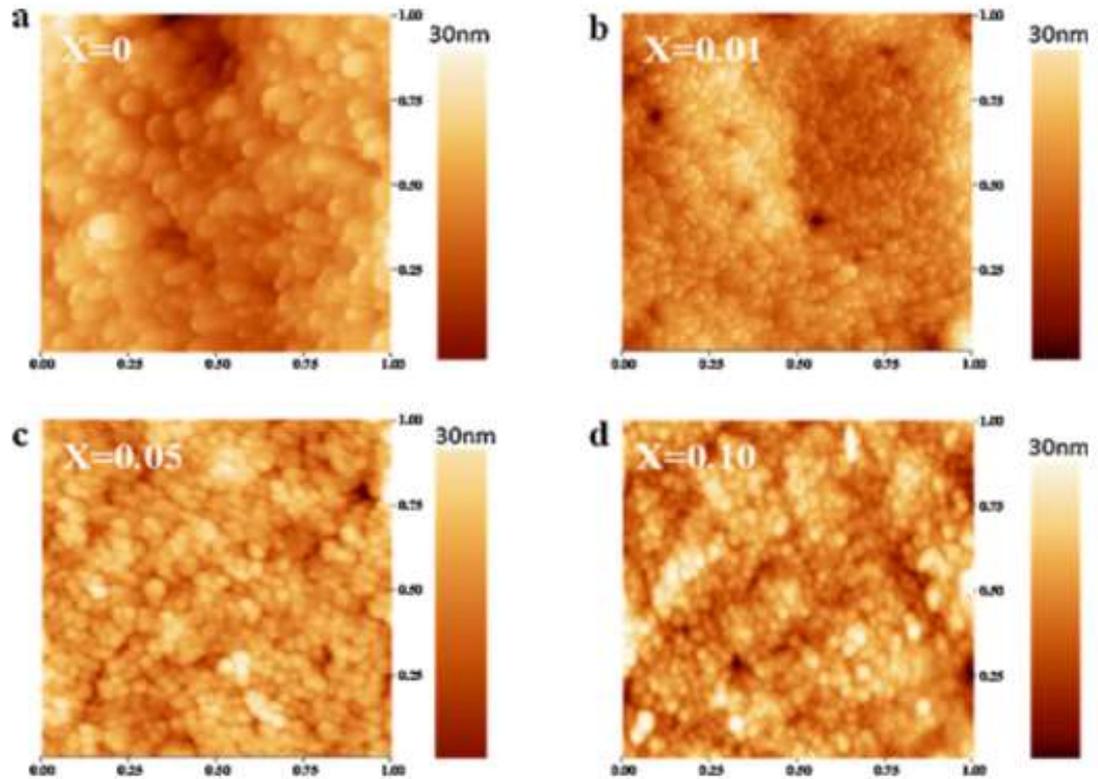


Figura 20- Micrografias obtidas por microscopia de força atômica para filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  com diferentes teores de Zn, sendo (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,01$ , (c)  $x=0,05$  e (d)  $x=0,1$  (Sharma et al.,2016).

Os filmes depositados pelo método de sol-gel também tiveram sua morfologia analisada, entretanto utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), figura 21. Os filmes foram bem depositados, recobrendo toda a superfície do substrato, ocorrendo aumento do tamanho dos grãos com o aumento da temperatura de recozimento aos quais os filmes foram submetidos.

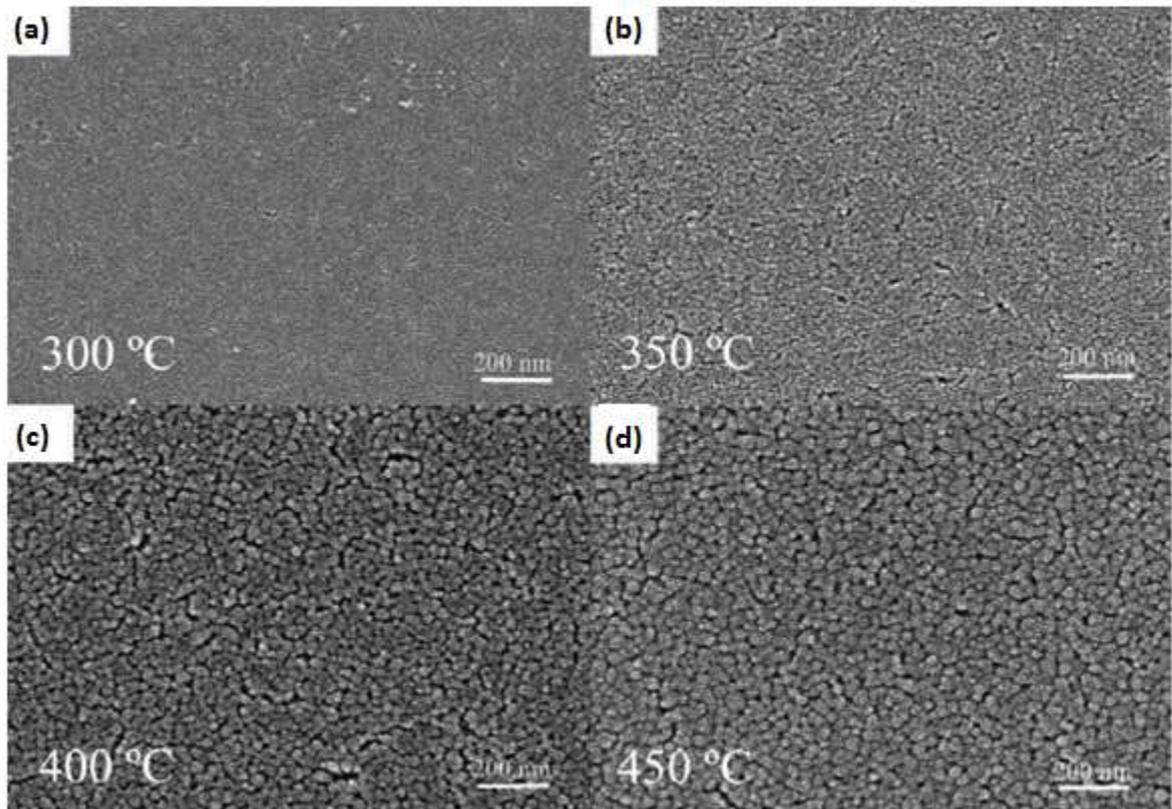


Figura 21-Morfologia dos filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com 10% de Zn para diferentes temperaturas de recozimento (a) 300 °C, (a) 350 °C(a) 400 °C(a) 450 °C (Noonuruk et al.,2012).

Quando avaliada a morfologia dos filmes depositados por Dogan et al. (2011) foi observado que a aparência do filme mudou de acordo com a quantidade de Zn presente no filme. Com a diminuição do zinco ocorreu uma diminuição da cristalinidade e a formação de agregados. Além disso, foram observadas algumas trincas nos filmes com maior teor de Ni, como mostra a figura 22.

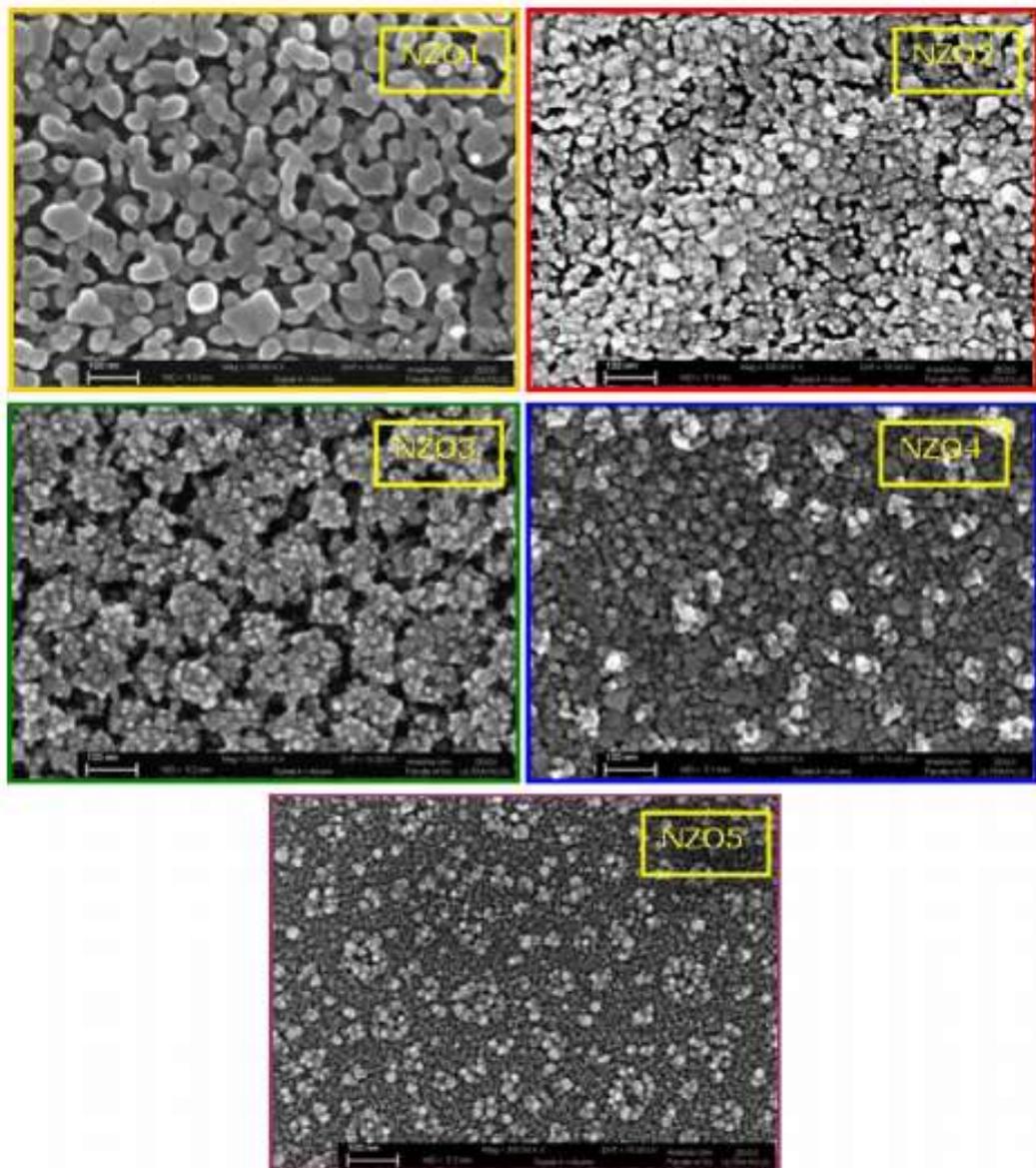


Figura 22- Micrografias obtidas por MEV da morfologia dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , do menor para maior teor de Ni (Dogan et al., 2011).

Monouchehri et al (2016) utilizaram a microscopia de força atômica para analisar os filmes produzidos, figura 23. O método de *sputtering* produziu filmes uniformes. A análise da rugosidade dos filmes mostrou que menores teores de Zn não influenciam nessa característica, porém, em maiores porcentagens, a partir de 6% at., ocorre um aumento da rugosidade dos filmes.

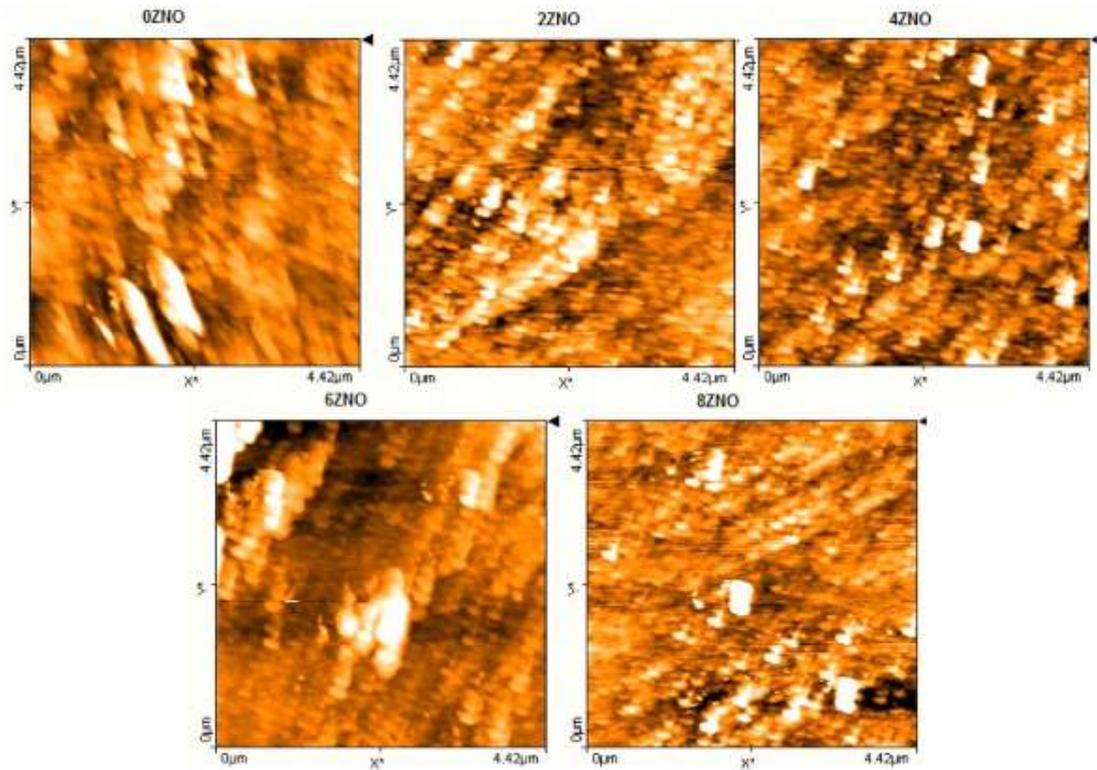


Figura 23- Filmes depositados pelo método de *sputtering* analisados por microscopia de força atômica (Monouchehri et al., 2016).

### 2.6.3 Propriedades elétricas

Algumas propriedades elétricas são importantes para uso de filmes, como a resistividade, mobilidade e concentração de portadores ( $n$  e  $p$ ). A resistividade elétrica é característica intrínseca do material e está relacionada com a dificuldade no transporte de elétrons pela rede do material.

A resistência de folha dos filmes foi avaliada por Mahmoud et al., 2002 e observou-se um grande decréscimo dessa propriedade com o aumento da molaridade do filme, conforme indicado na figura 24. Esse comportamento está associado a espessura do filme e aumenta com o aumento da molaridade. A resistividade dos filmes foi calculada como  $1,1\text{k}\Omega\text{cm}$  e não variou com a espessura dos filmes.

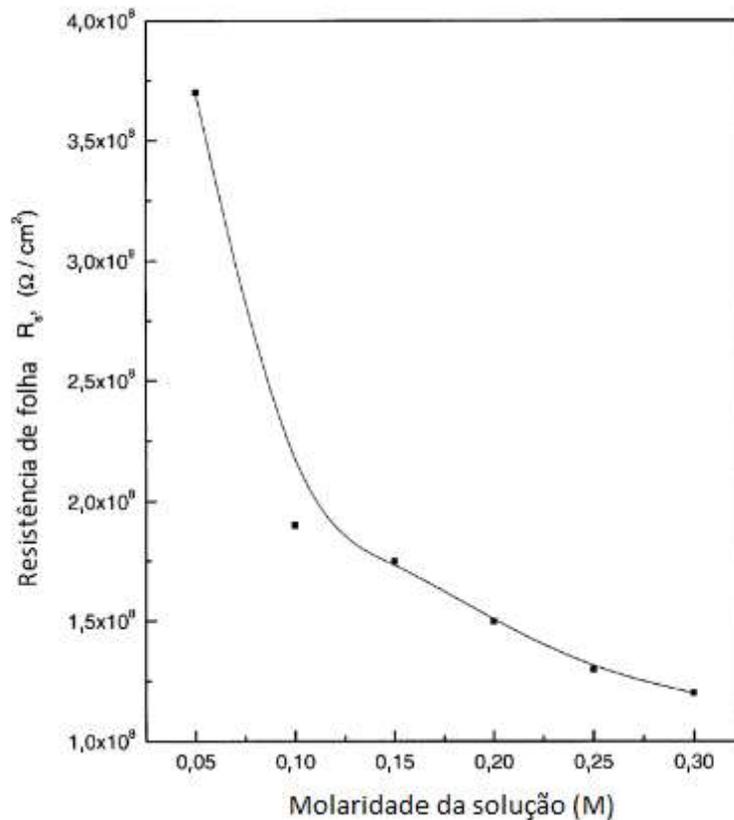


Figura 24- Variação da resistência de folha com a molaridade dos filmes de NiO depositados por spray-pirólise (Adaptada de Mahmoud et al., 2002).

O estudo elétrico foi realizado por Sharma et al. (2016) com temperaturas entre 180 e 330K. Com esse estudo foi encontrado que a resistência por unidade de comprimento diminuiu com aumento da temperatura, demonstrando que os filmes tinham características de semiconductor. A resistência também diminuiu com o aumento do Zn, como mostra a figura 25.

A energia de ativação foi calculada utilizando a equação de Arrhenius. Foi observado uma diminuição da energia de ativação com o aumento da quantidade de Zn nos filmes, causando uma diminuição na banda gap, sugerindo que essa pode ser controlada pela quantidade de dopante. Os valores de energia de ativação variaram entre 0,37-0,33 eV para filmes com  $x=0$  e 0,1, respectivamente. Já com o tratamento térmico, a variação, para os mesmos teores de Zn foi ente 0,41 e 0,29 eV.

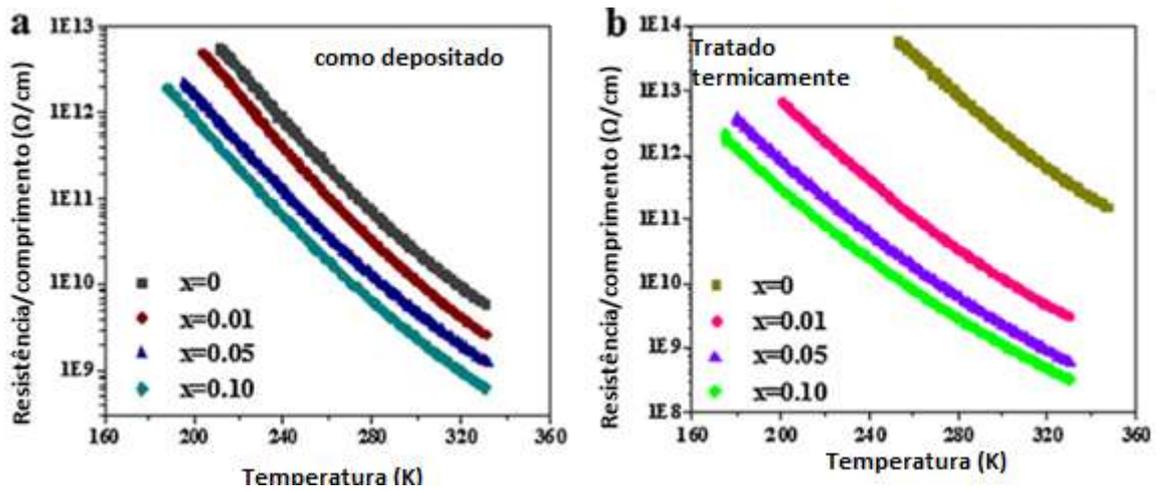


Figura 25 - Resistência por unidade de comprimento pela temperatura de filmes (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico (Adaptado de Sharma et al., 2016)

A condutividade elétrica dos filmes foi medida por Herissi et al. (2015) utilizando método de duas pontas. A figura 26 mostra a variação de condutividade elétrica pela porcentagem de ZnO na estrutura do filme. Os pesquisadores encontraram maiores valores de condutividade na ordem de  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para os filmes intrínsecos de ZnO e o menor valor de condutividade para o NiO  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

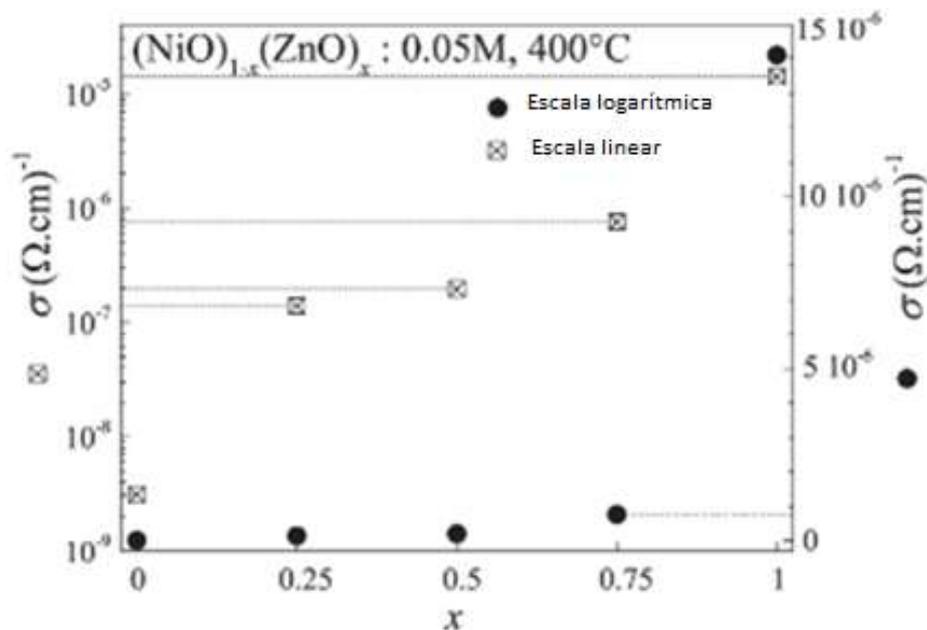


Figura 26- Variação da condutividade elétrica pela variação de x em filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  depositados por spray-pirólise (Adaptado de Herissi et al., 2015).

Sal et al. (2016) realizaram deposição de filmes de NiO dopados com lítio com objetivo de avaliar a influência desse dopante nas propriedades óticas e elétricas. Usando teores de dopante de 2 e 8% at. eles determinaram a resistividade dos filmes e encontraram valores de  $5,61 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  e  $3,57 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ , respectivamente. Foi relatado que a diminuição dessa propriedade com o aumento do teor de dopante ocorreu devido a presença de vacâncias de Ni e oxigênio intersticial presente nos filmes e o a formação de ions de  $\text{Ni}^{+3}$ .

#### 2.6.4 Propriedades óticas

As propriedades óticas dos filmes estão diretamente relacionadas com sua espessura. Devido a isso, avaliar a influência da espessura nas propriedades óticas é importante. Assim, Shama et al. (2014) determinaram a espessuras dos filmes por método de diferença de peso e pela refletância. Os resultados obtidos mostraram uma espessura de 80-110 nm com o aumento do tempo de deposição de 5-15 min. Posteriormente, com tratamento térmico de  $350^\circ\text{C}$  de até 60 min, as espessuras dos filmes foram reduzidas.

A transmitância dos filmes foi avaliada e apresentou valores entre 55-65% na região visível, aumentando 65-85% com o tratamento térmico. Os filmes tratados ou não termicamente revelaram que a transmitância varia inversamente proporcional a espessura do filme, ou seja, filmes mais finos exibem melhor transparência.

Sharma et al. (2016) analisaram a transmitância dos filmes utilizando espectrômetro modelo Pekin Elmer Lambda 950. Os resultados obtidos estão disponíveis na figura 27. A transmitância nos filmes, sem tratamento térmico, foi de 75% a 65%, correspondendo a  $x=0$  e  $x=0.1$ , respectivamente. Os autores observaram que os resultados foram condizentes com os resultados obtidos no DRX, quando foi observado que com aumento do teor de Zn, a microestrutura do filme se deteriora e o filme tem maior rugosidade. Os filmes recozidos, entretanto, obtiveram melhores resultados de transmitância, 85 a 80%, do menor para maior teor de Zn.

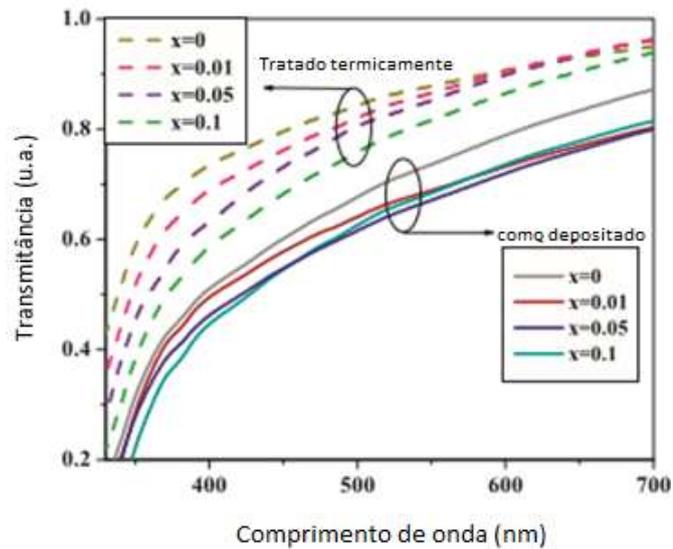


Figura 27- Variação da transmitância para filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com e sem tratamento térmico para diferentes teores de Zn (Adaptado de Sharma et. al.,2016).

O coeficiente de absorção também foi objeto de estudo, sendo o resultado apresentado na figura 28. Pode-se observar que com aumento do teor de zinco ocorreu aumento do coeficiente de absorção dos filmes. Foram calculados e encontrados banda gap para filmes sem tratamento térmico entre 3,48-3,41 eV e para dos recozidos 3,52 -3,42 eV, para Zn de 0 a 10% at. respectivamente, figura 29.

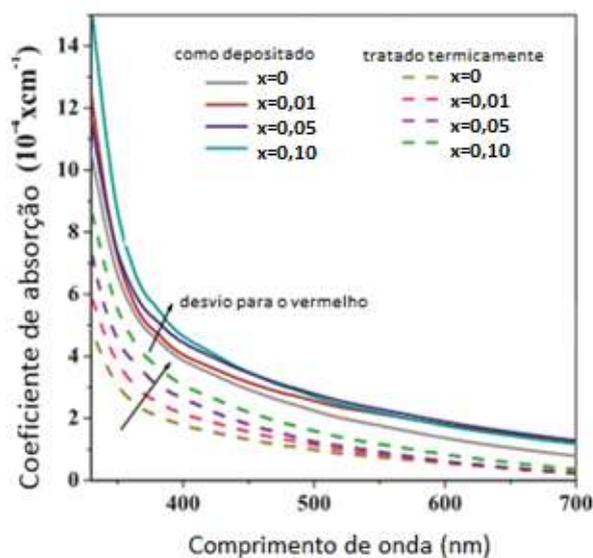


Figura 28- Variação do coeficiente de absorção para filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com diferentes teores de Zinco (Adaptado de Sharma et. al.,2016).

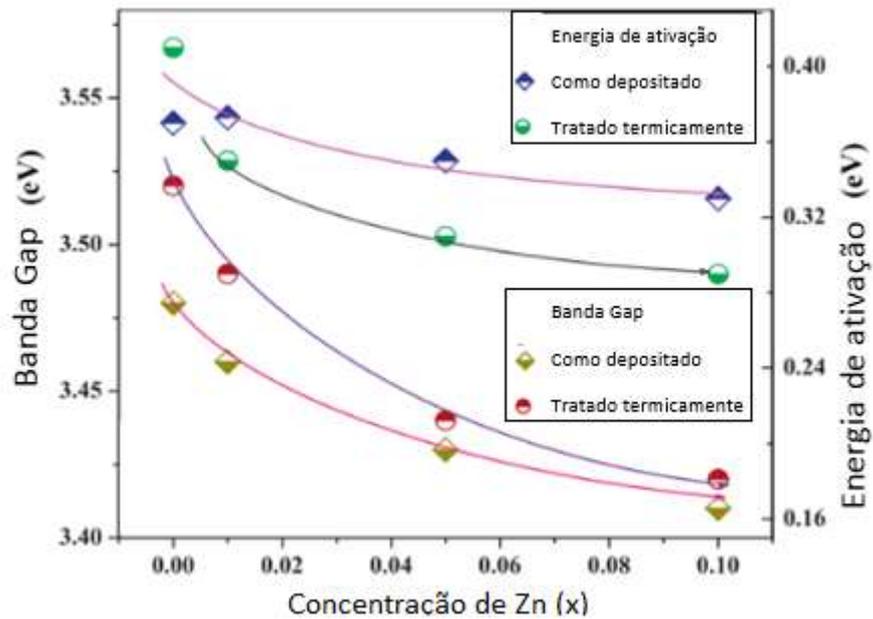


Figura 29 - Relação entre composição de zinco, banda de gap e energia de ativação para filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  (Adaptado de Sharma et. al.,2016).

Os estudos realizados por Herissi et al. (2015) obtiveram filmes com alta transparência na região visível. O maior valor de transmitância foi encontrado para o filme de ZnO intrínseco. Para os filmes com outras composições a melhor transmitância foi entre 60-70% devido ao espalhamento da luz que ocorreu por conta da rugosidade dos filmes. O gráfico de transmitância obtido está exposto na figura 30. Os valores de banda gap encontrados foram 3,3 eV para ZnO e 3,7 eV para o NiO.

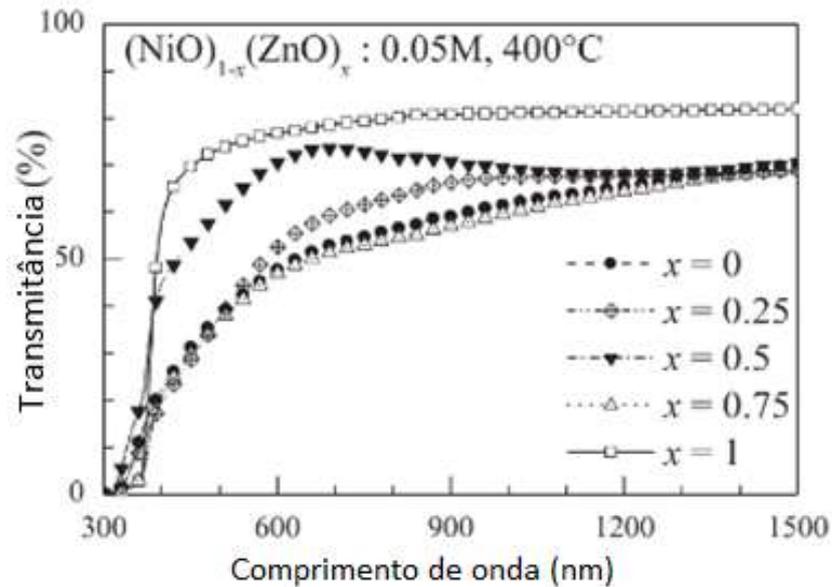


Figura 30- Gráfico da variação da transmitância pelo comprimento de onda para filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  preparados a 400°C (Adaptado de Herissi et al., 2015).

Dogan et al., (2011) avaliaram a transmitância dos filmes no comprimento de onda entre 200-800nm, mostrado na figura 31. O filme intrínseco de ZnO apresentou o maior valor, sendo a sua transmitância de 84%. Com o aumento do teor de níquel no filme ocorreu uma diminuição desse valor, sendo o menor para o NiO intrínseco 58%. Isso ocorreu, pois, os filmes passaram a apresentar uma cor marrom escura com o aumento do óxido de níquel.

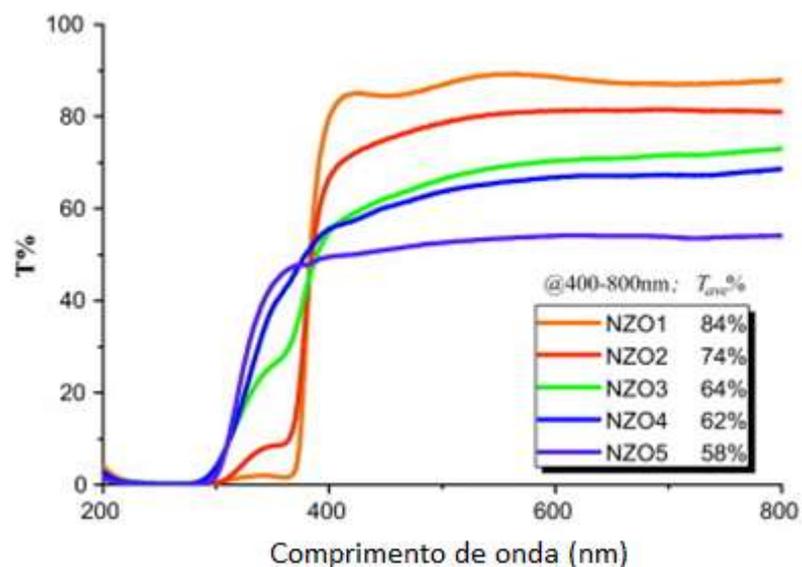


Figura 31- Transmitância óptica para os filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  em função do valor de  $x$  (Adaptado de Dogan et al., 2011).

A figura 32 mostra a transmitância dos filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com diferentes teores de ZnO, análise realizada por Manouchehri et al. (2016). A partir do gráfico foi notado que a transmitância dos filmes apresentou relação direta com o teor de dopante que o filme possui. Para o filme intrínseco a transmitância obtida a 550 nm foi 85%, já para Zn/Ni de 2% at. foi encontrado 64,5%, ficando na faixa dos 30% para os maiores teores. O valor de banda de gap encontrados foram entre 3,58-3,07 eV do menor para o maior teor de Zn nos filmes. Essa diminuição da banda de gap foi atribuída pelos autores como sendo consequência da formação de níveis de energia adicionais no NiO próximo a banda de valência, que resultou na redução da energia associada com a transição da banda de valência para a banda de condução.

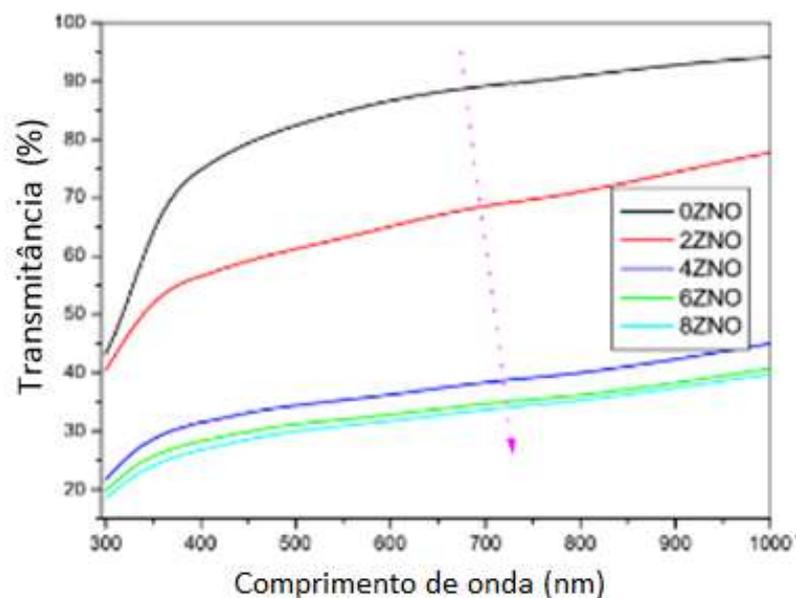


Figura 32- Transmitância para diferentes concentrações de dopantes nos filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  (Adaptado de Manouchehri et al., 2016).

Noonuruk et al. (2012) encontraram filmes transparentes com transmitância entre 80-90% na região visível. Já a banda gap encontrada variou entre 3,74 eV - 3,76eV para diferentes valores de teor de Zn e temperaturas de tratamento térmico, não identificando grande influência do teor de Zinco e temperatura de tratamento térmico nessa grandeza, como mostrado na figura 33.

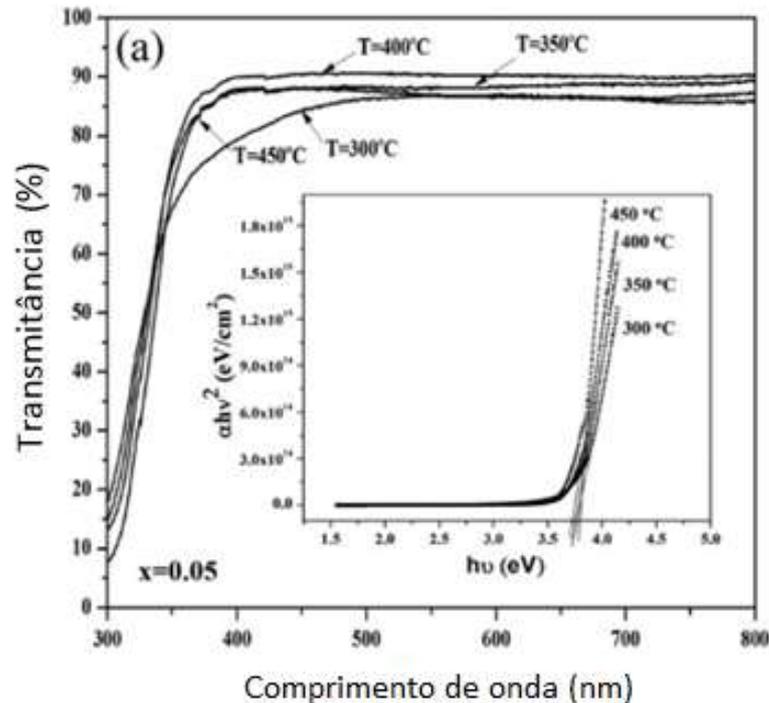


Figura 33- Transmitância e banda de gap para  $x= 0.05$  para filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  tratados a diferentes temperaturas de recozimento. (Noonuruk at al., 2012).

A dopagem de filmes de NiO dopados com Li e depositados pelo método de sol-gel foi estudada por Sta et al. (2015). As propriedades óticas desses filmes foram determinadas através do ensaio de transmitância. Esses continham alta transparência na região visível, sendo o filme dopado com 2% at. de Li apresentou maior valor de transmitância, chegando a 83,5% nessa faixa de comprimento de onda.

A banda gap também foi calculada e apresentou um aumento de 3.88 eV para 3.97eV com o aumento do teor de dopagem. Os autores relacionaram esse comportamento com o crescimento de grão que ocorreu com durante o processo de deposição de filmes.

Outro elemento que foi utilizado na dopagem de filmes de óxido de níquel foi o Cd. Foram utilizados 1, 5, 10, 20, 30 e 40% de cádmio. No ensaio de transmitância notou-se um decréscimo dessa propriedade para comprimentos de onda na região do UV e um aumento na região do visível. A transmitância média dos filmes dopados, na região do visível, foi de 93%. Na figura 34 pode ser visto a curva de

transmitância por comprimento de onda para diferentes teores de dopante (Alshahrie et al., 2016).

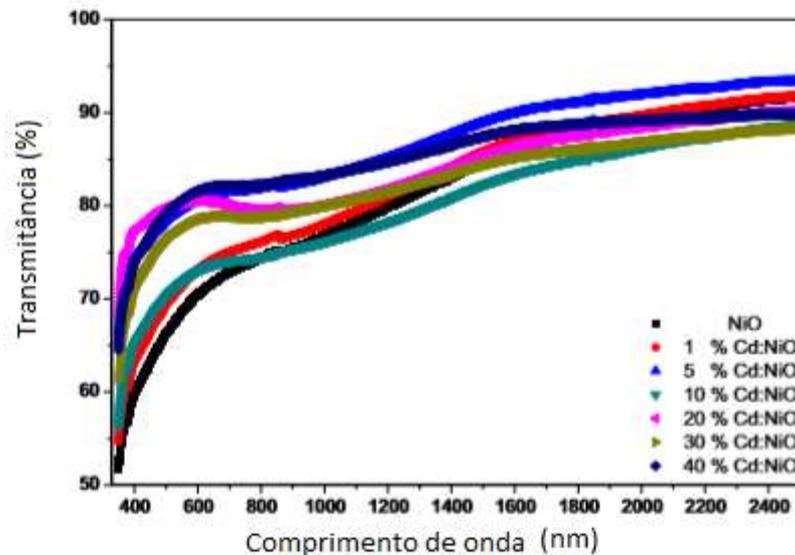


Figura 34- Transmitância de filmes de NiO dopados com diferentes teores de Cd. (Adaptado de Alshahrie et al., 2016)

Dopagens de 1, 2 e 3% at. de magnésio foram realizadas por Amor et al. (2014). Nesse estudo a transmitância dos filmes ficou na faixa de 80 e 95% e a banda gap variou entre 3,56 a 3,62 eV com o aumento do teor de magnésio dos filmes. Esse fenômeno de aumento do gap ótico com a dopagem foi atribuído a diversos fatores como espessura, tamanho de grão e parâmetros estruturais.

A deposição por spray-pirólise é um versátil método de fabricação de filmes por apresentar vantagens já descritas no item 2.5.6 e por essa razão foi escolhido para ser usado na deposição dos filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$ . Durante a revisão bibliográfica foi mostrado o potencial desses filmes já que suas características o tornam candidato para o uso em diversas aplicações, sendo uma delas em células solares.

## CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

### 3.1- Metodologia

Os filmes de óxido de níquel dopados com zinco foram depositados pelo método de spray-pirólise em substratos de vidro. O fluxograma, mostrado na figura 35, apresenta as etapas da metodologia utilizada para deposição e caracterização desses filmes.

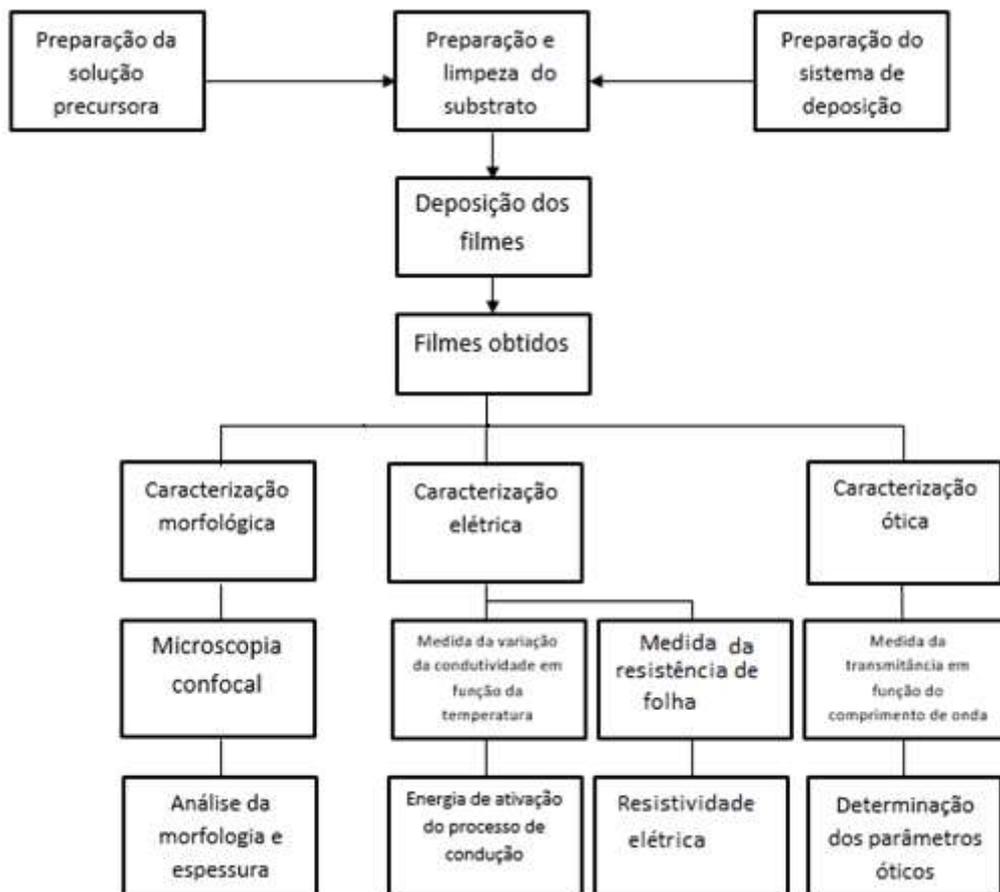


Figura 35- Fluxograma da metodologia empregada na deposição e caracterização dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .

A escolha dos parâmetros usados na deposição como a temperatura do substrato, tempo de deposição, concentração e fluxo da solução precursora, é uma

função das características desejadas dos filmes como homogeneidade e boa aderência ao substrato utilizado.

### 3.1.1 Preparação e limpeza do substrato

Os substratos utilizados na preparação dos filmes foram lâminas de vidro cortadas em um formato retangular com dimensões de 2x1 cm. Antes da deposição é necessário realizar a limpeza do substrato, utilizando o seguinte procedimento:

- Lavagem do substrato em água deionizada e detergente
- Em um recipiente de vidro, o substrato apoiado em dispositivo próprio, é colocado imerso em água deionizada e levado para aquecimento por 30 min após a água começar a ferver.
- Após esse processo, a lâmina resfriada é imersa em álcool etílico e levada para limpeza no ultrassom por 15 minutos.
- Secagem do substrato com sopro de ar comprimido.

### 3.1.2 Preparação da solução precursora

Os sais escolhidos para a deposição dos filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  foram o  $Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O$  e o  $Zn(C_2H_3O_2)_2$  com base nos trabalhos de Sharma et al. (2016) e Herissi et al. (2015).

A solução principal utilizada para deposição dos filmes foi preparada utilizando 23,77g de cloreto de níquel hexa hidratado, dissolvido em 1L de água deionizada, para obtenção de uma solução 0,1M. O dopante, por sua vez, foi preparado a partir de 21,95g de acetato de zinco, dissolvido em 250mL de água deionizada e 750mL de álcool isopropílico, com objetivo de formar uma solução 0,1M. A solução precursora foi uma mistura dessas duas soluções com diferentes porcentagens de dopantes. As porcentagens de dopantes utilizadas foi: 1, 2, 5 e 10% at. e foram escolhidas de acordo com o artigo de Sharma et al. (2016).

Para a preparação da solução principal 0,03M foram dissolvidos 7,13g de cloreto de níquel hexa hidratado em 1L de água deionizada. A solução dopante foi preparada com molaridade de 0,01M misturando 2,19g de acetato de zinco com 250mL de água deionizada e 750mL de álcool isopropílico. Para preparar a solução precursora foram misturadas diferentes proporções das duas soluções para atingir a porcentagem de dopagem requerida.

Com objetivo de depositar um filme com 1% at. de dopante, por exemplo, foram misturados, para obter 102 mL de solução, 99 mL da solução de cloreto de níquel com 3mL, devido a solução possuir 0,01M, da solução de acetato de zinco. Após esse processo a solução foi mantida por constante agitação por no mínimo 30 minutos.

### 3.1.3 Deposição de filmes

Os filmes de NiO dopados com Zn foram depositados utilizando a técnica de spray-pirólise através do sistema de deposição, representado esquematicamente na figura 36, presente na oficina de filmes finos do LAMAV/CCT/UENF.

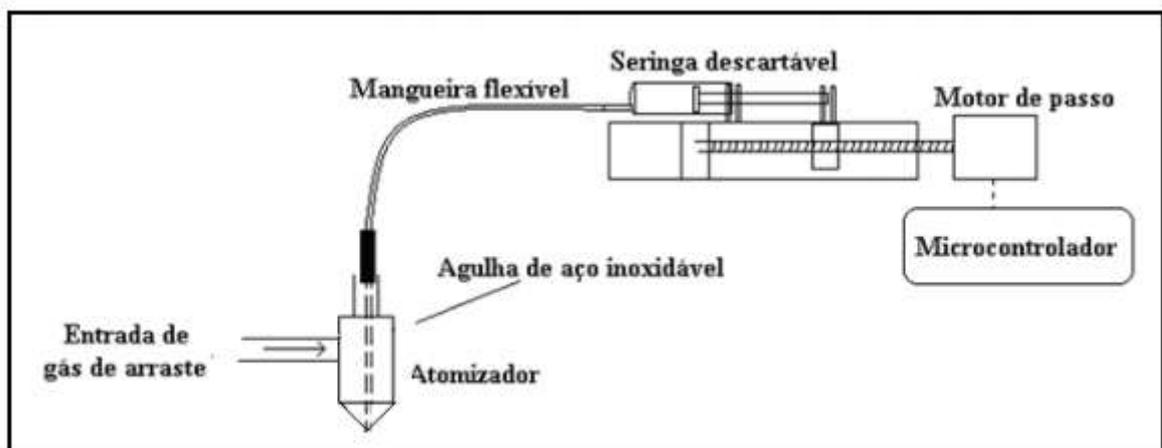


Figura 36- Esquema do sistema de deposição de spray-pirólise automatizado disponível no prédio das oficinas UENF/LAMAV (Rocha, 2017)

A solução foi colocada em uma seringa descartável que é acoplada a um motor de passo de 200 passos por volta, um avanço de 0,00625 mm por passo.

Uma mangueira flexível tem um de seus lados acoplado ao bico da seringa e o outro a uma agulha de aço inoxidável.

O motor empurra a seringa, fazendo a solução passar pela mangueira até chegar agulha onde recebe o impacto de um fluxo de gás comprimido. Ao receber esse gás de arraste em alta velocidade, a solução sai através da extremidade do atomizador em forma de um spray cônico formando pequenas gotículas que atingem o substrato, que está apoiado em sua base aquecedora.

Todo o processo é controlado através por um software instalado em um computador onde é possível escolher a temperatura, distância do bico atomizador, tempo de deposição, fazer um pré tratamento térmico na amostra.

O aquecedor é composto por um fio kanthal A1 (0,912 mm de diâmetro e 20 ohms por metro) que opera com temperatura máxima de 1400°C, formado por liga 22% Cromo, 5,8% Alumínio e 72,2% Ferro. O fio foi colocado sob uma base cerâmica. Nesse esquema a resistência gera no total 12 ohms, potência de 1000 Watts em 127 Volts e taxa de aquecimento 70°C/min.

O centro de controle do processo é feito por um microcontrolador Arduino Mega 2560 ligado a um computador para ajuste dos parâmetros e comandos. Ele é constituído por fonte de alimentação, controlador de temperatura C 704, relé de estado sólido T6665Z, 660V, 65A. Interface (EasyDriver) entre arduino e Driver Ponte H para motores. Módulo Ponte-H L298N para interface com motores. O relé permite o controle da passagem do ar comprimido do compressor para o bico atomizador.

O atomizador se desloca no eixo X e Y através dos parâmetros escolhidos no software. E ao final de cada deposição, ele é recolhido até seu ponto de origem. Uma régua graduada e com regulagem no eixo Z é utilizada para ajustar a distância do bico atomizador, sendo o comando também dado pelo software.

O sistema de movimentação do sistema conta com três motores de passo bipolares (1,2, e 3), figura 37. Também estão representados o atomizador (4), chapa aquecedora (5) e uma válvula de pressão para o gás de arraste (6).

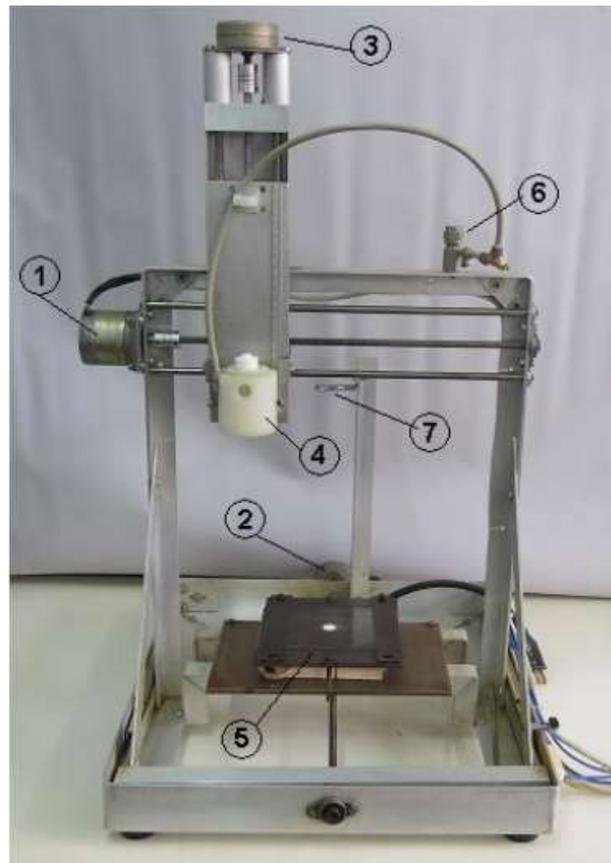


Figura 37- Partes eletromecânicas do sistema de deposição spray-pirólise automatizado (Rocha, 2017)

#### 3.1.4 Parâmetros de deposição

Os parâmetros utilizados para realizar a deposição são decisivos nas características dos filmes depositados. Desta maneira, eles foram escolhidos com base no trabalho de Herissi et al. (2015) e Sharma et al. (2016) que obtiveram resultados satisfatórios na produção dos filmes de NiO dopados com Zn, utilizando o método de spray-pirólise. Os parâmetros que foram utilizados nesse trabalho estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros para a deposição de filmes de NiO por Spray-pirólise

Temperatura do Substrato	350-450 °C
Concentração da solução	0,1- 0,03M
Distância do bico atomizador	25- 30 cm
Pressão do gás	0,5 kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição	10 min
Fluxo da solução	1- 0,5 mL/min

Inicialmente foram depositados filmes intrínsecos de NiO utilizando temperaturas de 350, 400 e 450°C a fim de determinar a melhor temperatura de deposição para os filmes extrínsecos. Nesta etapa, os filmes terão sua morfologia analisada no microscópio confocal.

### 3.2 – Caracterização dos filmes

#### 3.2.1 – Caracterização morfológica

A caracterização morfológica dos filmes de Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O foi utilizada para obter imagens topográficas. Nessa análise foi usado o microscópio confocal, modelo OLS400 da Olympus, disponível no setor de materiais superduros do LAMAV/CCT/UENF.

Essa análise tem como objetivo observar a superfície dos filmes e determinar sua homogeneidade, assim como o surgimento de trincas com o processo de deposição. Com auxílio desse microscópio ainda é possível determinar a espessura da seção do filme, pela análise da sua seção transversal.

### 3.2.2- Caracterização elétrica

A caracterização elétrica teve como objetivo de medir a variação da condutividade elétrica da amostra com a variação da temperatura, com a finalidade de determinar a energia de ativação dos filmes no processo de condução elétrica.

As medidas da condutividade foram realizadas montando um circuito elétrico pelo método de duas pontas, com auxílio de multímetro digital (marca HP Agilent Technologies, modelo 3458A) para medida da resistência, com impedância de entrada maior que  $10G\Omega$ .

A amostra foi posicionada sobre a chapa aquecedora para realização da medição, estabelecendo contato com as ponteiros. As medidas de resistência elétrica foram realizadas a partir da temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  em intervalos decrescentes de  $25^{\circ}\text{C}$  até a temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ . A temperatura foi controlada através de um sistema de controle. A cada temperatura estudada, esperou-se o valor de resistência estabilizar, para descer manualmente até a próxima temperatura de leitura. Esse procedimento foi realizado para toda a faixa de temperatura estudada.

Para melhor isolamento térmico de todo o sistema, foram utilizados tijolos refratários para evitar a perda de calor para o ambiente.

A resistência elétrica de cada filme foi medida três vezes de forma que fosse possível obter um valor de resistência médio. Esse valor foi utilizado para calcular o valor da condutividade elétrica dos filmes a partir da equação:

$$\sigma(T) = \frac{1}{R(T).x} \times \frac{L}{d} \quad (\text{eq.3.1})$$

Onde  $\sigma(T)$  é a condutividade da amostra na temperatura T,  $R(T)$  é a resistência elétrica na temperatura T, L é a distância entre as ponteiros da sonda, e d é a medida do diâmetro das ponteiros. Sendo os valores de L e d constante e valendo  $L=1$  e  $d=0,1$  (Rocha, 2017).

Para determinar a energia de ativação do condutor será necessário utilizar a equação de Arrhenius, equação 3.3, para calcular a condutividade dos filmes.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{eq.3.2})$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade a uma temperatura  $T$ ,  $\sigma_0$  é a condutividade intrínseca do material,  $E_a$  energia de ativação para transporte do elétron para banca de condução,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

Os dados obtidos foram utilizados em uma planilha de um software específico para construção da curva da variação da condutividade pelo inverso da temperatura ( $\ln \sigma \cdot T \times 1/T \times 10^3$ ). A energia de ativação do processo de condução elétrica foi obtida multiplicando o coeficiente angular das curvas obtidas pela constante de Boltzmann ( $k = 8,62 \times 10^5 \text{ eV/átomo.K}$ )

A resistência de folha ( $R_{sh}$ ) dos filmes foi realizada utilizando método das quatro pontas que tem como característica ser um método rápido de medida e apresentada resultados precisos. Contatos pontuais montados em um suporte são dispostos em linha e separados na mesma distância uma das outras, são utilizados para cálculo da corrente e tensão no circuito como mostra a figura 38.

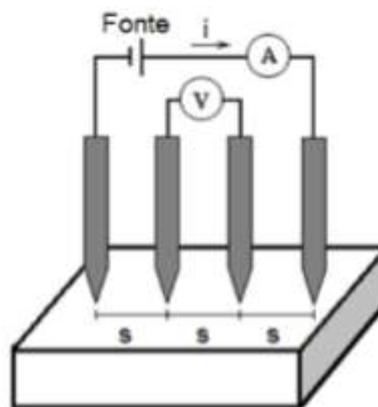


Figura 38- Quatro pontas para medir a resistividade dos filmes. A letra "S" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida. (Giroto, E.M., 2002)

Um circuito elétrico foi montado e ligado ao sistema de quatro pontas para medição da resistividade e resistência de folha. Nesse circuito foram utilizados uma fonte de tensão regulável (Tektronix PS2520G) ligada em série com a amostra que foi ligada em paralelo com um voltímetro (Multímetro Agilent 34420A) e em série com amperímetro (Multímetro HP Agilent Technologie 3458A) e um resistor de proteção. O circuito utilizado está esquematizado na figura 39.

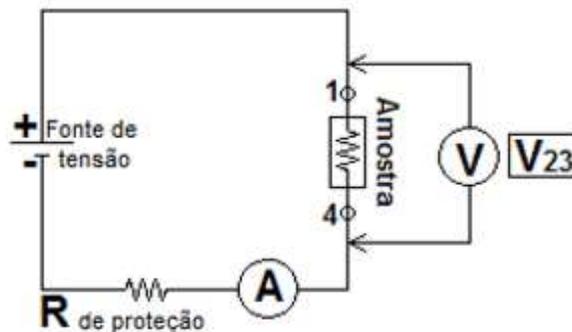


Figura 39 - Circuito elétrico esquematizado para medição da Rsh e resistividade elétrica dos filmes.

Com o circuito montado foram realizadas medições da tensão e corrente e com isso foi possível calcular a Rsh dos filmes. Já a resistividade, como é uma propriedade intrínseca do material foi calculada por método indireto, a partir de equação que relaciona a espessura do filme e sua resistência de folha, conforme a equação 3.4.

$$R = \frac{\rho l}{xb} \quad (\text{eq.3.3})$$

Onde R é a resistência elétrica, l o comprimento, b a largura, x a espessura do filme e  $\rho$  a resistividade. Se for considerado  $l=b$ , R passará a resistência de folha (Rsh) do filme, passando a apresentar equação:

$$Rsh = \frac{\rho}{x} \quad (\text{eq.3.4})$$

Assim, a resistividade elétrica pode ser calculada a partir da equação 3.5.

$$\rho = x \cdot Rsh \quad (\text{eq.3.5})$$

### 3.2.3- Caracterização ótica

A caracterização ótica do filme foi feita pela medida da transmitância ótica em função do comprimento de onda da radiação incidente. O aparelho utilizado para fazer essa medida foi o espectrofotômetro de feixe duplo.

O espectrofotômetro é a junção de um espectrômetro, instrumento que tem sistema ótico que provoca a dispersão da radiação eletromagnética incidente, podendo com isso medir a radiação transmitida em um comprimento de onda, com o fotômetro que mede a magnitude da radiação transmitida em função do comprimento de onda de excitação. O aparelho utilizado na medida foi o espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-1800 disponível no LCQUI/CCT/UENF.

Com os valores obtidos da transmitância foi possível calcular outros parâmetros óticos como os valores de coeficiente de absorção e banda de gap dos filmes (Sharma et al, 2016).

O coeficiente de absorção foi calculado a partir da seguinte equação:

$$T = \frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha x} \quad (\text{eq.3.6})$$

Onde T é a transmitância, I a energia transmitida,  $I_0$  é a energia incidente, R energia refletida,  $\alpha$  energia de absorção e x a espessura do filme.

Desprezando as reflexões na equação anterior, tem-se:

$$T = e^{-\alpha x} \quad (\text{eq.3.7})$$

Dessa forma, o coeficiente de absorção dado por:

$$\alpha = \frac{-\ln T}{x} \quad (\text{eq.3.8})$$

A medida do Gap ótico é obtida utilizando a relação de Tauc (Tauc, 1972), equação 3.9, sendo ela dada por (Tauc, 1972):

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{eq. 3.9})$$

Onde  $E_g$  é a banda gap, C é uma função do índice de refração, massa do elétron e velocidade da luz no vácuo e  $\nu$  é a frequência de transição.

A banda de Gap é calculada extrapolando a região linear do gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  até tocar o eixo da energia ( $h\nu$ ).

#### 3.2.4- Número de mérito

O número de mérito é uma equação que tem como objetivo caracterizar o desempenho de dispositivos ou materiais uns em comparação com os outros. Isso é importante pois é necessária uma boa relação entre propriedades elétricas e óticas para determinar o uso dos materiais em questão.

Para um óxido condutor transparente (oct), o número de mérito é dada pela seguinte equação:

$$F = \frac{1}{-Rsh \cdot \ln T} \quad (\text{eq. 3.10})$$

Onde T é a transmitância e Rsh a resistência de folha. Porém as propriedades requeridas para um oxido condutor transparente são alta condutividade elétrica e baixa absorção da luz (You, Y. Z., 2008) (Haacke, G. 1997), parâmetros distintos do desejável para filmes que serão usados como camada absorvedora, pois esses devem apresentar baixa resistividade e alto coeficiente de

absorção. Dessa forma adaptou-se a formula 3.11 para relacionar essas propriedades e calcular o número de mérito.

$$F = \frac{\alpha}{\rho} \quad (\text{eq. 3.11})$$

Sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção ótica e  $\rho$  a resistividade elétrica dos filmes.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros utilizados na deposição de filmes influenciam nas suas características. Assim, é necessário realizar testes a fim de se encontrar o melhor conjunto desses parâmetros para se conseguir as propriedades requeridas para a aplicação como material absorvedor.

As primeiras deposições dos filmes foram feitas com o objetivo de testar os melhores parâmetros para obtenção dos filmes.

### 4.1- Considerações iniciais

Nas primeiras deposições de filmes intrínsecos de NiO foram utilizados parâmetros escolhidos com base no trabalho de Sharma et al. (2016), porém como esses parâmetros divergem de acordo com o sistema de deposição utilizado, foi necessário testar qual desses produziram filmes com as melhores propriedades para serem utilizadas na aplicação projetada, na tabela 2 estão resumidos todos os filmes depositados e seus respectivos parâmetros de deposição.

As amostras E1 a E3 produziram filmes muito espessos, sem aderência ao substrato e com aspecto gelatinoso, sendo essas amostras descartadas apenas com análise visual. Devido esse resultado foi necessário reduzir a quantidade de material depositado. Assim, foi feito um teste com temperatura de 350°C com tempos de 5, 10 e 15 minutos, produzindo as amostras E4 a E6.

A amostra E6, depositada por 15 minutos, também apresentou aspecto gelatinoso, então foi decidido testar diferentes temperaturas para um tempo de 10 minutos. Notou-se também a necessidade de as amostras passarem por um pré tratamento térmico após a deposição para ajudar na aderência do filme ao substrato, conforme relatado por Venâncio (2005).

Determinado o tempo de deposição, foi necessário então estabelecer a melhor temperatura para ser utilizada no processo e para uma análise mais detalhada, esses filmes passaram por etapa de caracterização no microscópio

confocal, elétrica e de transmitância, afim de estabelecer o melhor conjunto de parâmetros para ser utilizado nos filmes dopados.

Tabela 2- Parâmetros utilizados na deposição de filmes de NiO e Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O

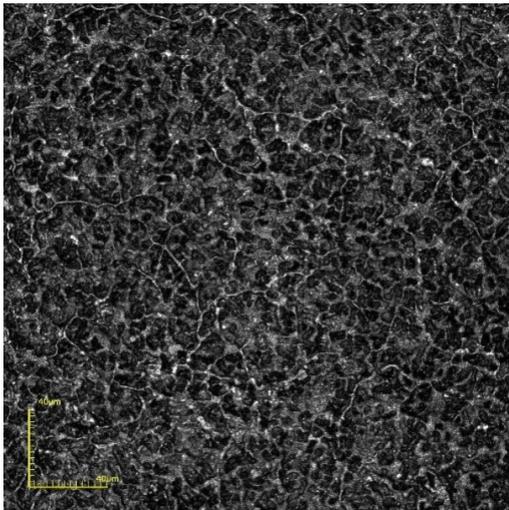
Amostra	Concentração (M)	Fluxo solução (mL/min.)	Tempo deposição (min.)	Temperatura de deposição (°C)	Temperatura pré TT (°C)	Distância do bico (cm)	Dopante (%)	Tempo de pré TT (min)
E1	0,1	1,0	30	350	x	25	X	X
E2				400				
E3				450				
E4	0,1	0,5	5	350	500	25	X	30
E5			10					
E6			15					
F1	0,1	0,5	10	350	450	25	X	30
F2				400				
F3				300				
F4				450				
F5	0,03	0,5	10	350	450	30	X	30
F6				400				
F7				450				
F8	0,03	0,5	10	450	450	30	1	30
F9							2	
F10							5	
F11							10	
F12	0,03	0,5	10	400	450	30	1	30
F13							2	
F14							5	
F15							10	

#### 4.2- Propriedades morfológicas dos filmes de Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O

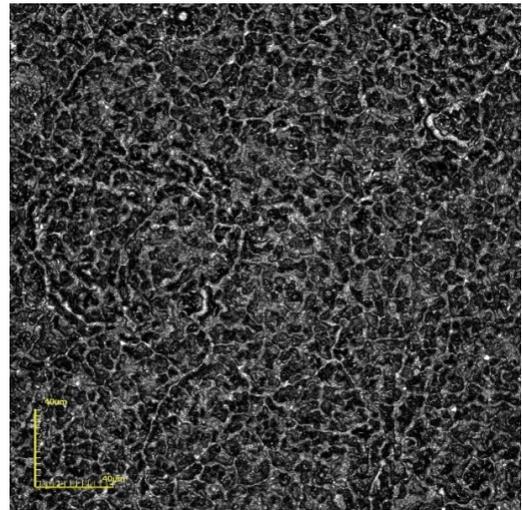
Na caracterização morfológica dos filmes foi utilizada a microscopia confocal (MC) para análise da superfície do filme assim como da sua espessura de acordo com a mudança de parâmetros de deposição como temperatura do substrato, fluxo e molaridade da solução precursora, distância do bico atomizador e porcentagem de dopante. Para isso foram utilizados aumentos de 216X a 4056X para a imagem de topo e 1075X e 2136X para imagem da seção transversal.

#### 4.2.1- Efeito da temperatura de deposição em filmes NiO 0,1M

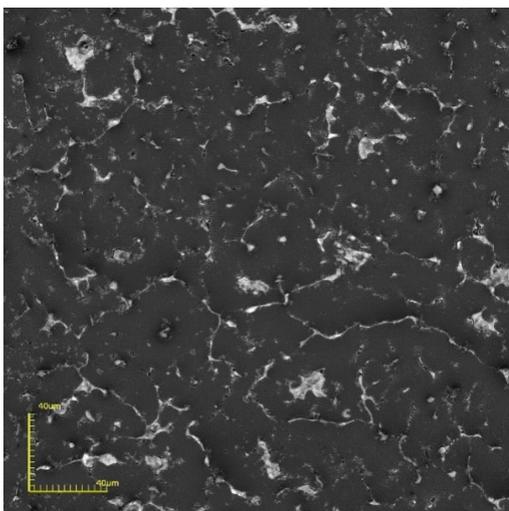
Primeiramente, foram depositados filmes intrínsecos de NiO para temperaturas de deposição, 300, 350, 400 e 450 °C, com molaridade da solução 0,1M, mesma utilizada por Sharma et al. (2016). As micrografias desses filmes com aumento de 1075X estão representadas na figura 40.



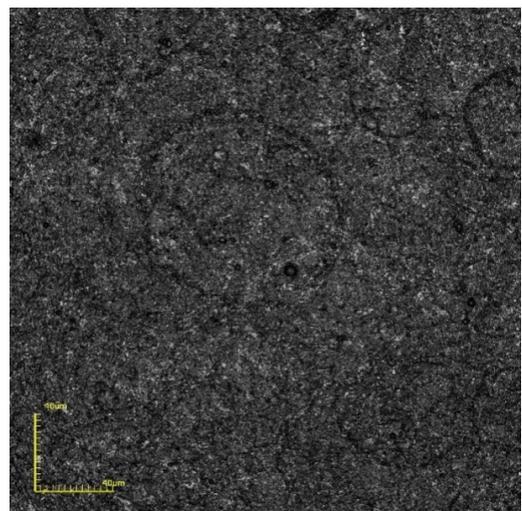
- F1- 350°C



- F2- 400 °C



- F3- 300°C



- F4- 450 °C

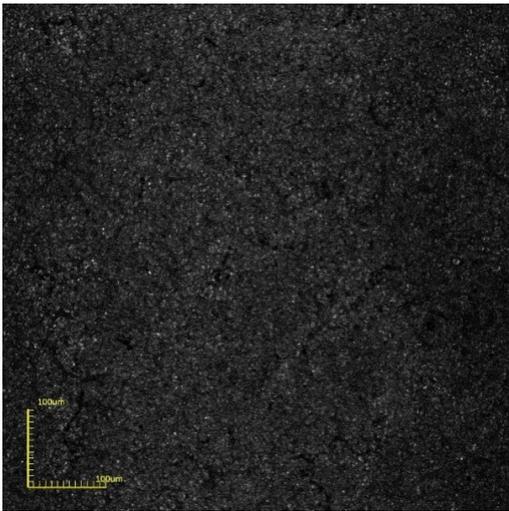
Figura 40- Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas no MC da superfície das amostras F1 a F4 para diferentes temperaturas de deposição.

O filme F3, depositado a 300° apresentou aspecto gelatinoso, sem aderência ao substrato e com aparência distinta das outras amostras, sendo essa temperatura de substrato descartada de futuras análises. Conforme pode ser visto na análise das morfológica dos outros filmes, as amostras apresentaram aspecto uniforme em toda a superfície e sem trincas, porém os filmes F1 e F2 apresentaram um alto grau de rugosidade, sendo esta muito reduzida no filme F4, depositado a 450°C. Esse resultado foi atribuído a grande quantidade de material depositada nos filmes F1 e F2. Além disso os filmes depositados com molaridade de 0,1M apresentaram uma coloração verde escura em toda superfície.

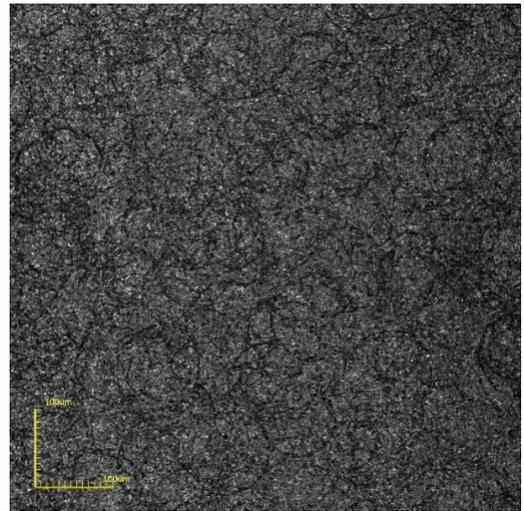
#### 4.2.2- Efeito da temperatura de deposição em filmes NiO 0,03M.

A partir dos resultados obtidos anteriormente, foram feitos novos testes utilizando as mesmas temperaturas de deposição utilizadas nos filmes anteriores, excluindo 300°C, dessa vez diminuindo a concentração da solução precursora para 0,03M e aumentando a distância do bico atomizador de 25 para 30 cm. Os resultados obtidos estão representados na figura 41.

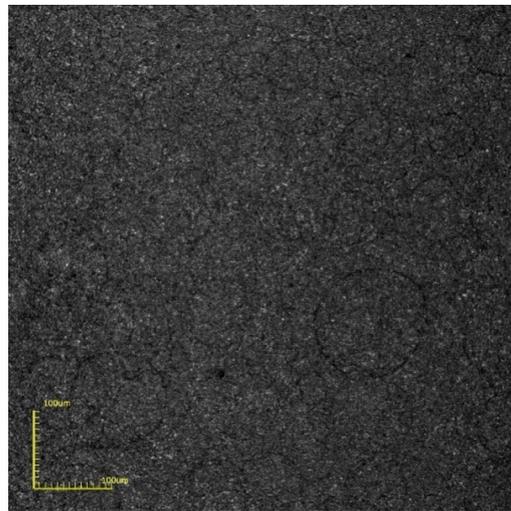
Assim, como nos filmes obtidos no item 4.2.1, os filmes obtidos apresentaram aspecto uniforme e sem a presença de trincas. De acordo com a morfologia dos filmes em adição com os resultados preliminares de caracterização elétrica e transmitância foi definido que a melhores temperaturas de deposição para dopagem dos filmes seria 400 ou 450°C, molaridade de 0,03M e distância do bico atomizador de 30 cm.



F5- 350°C



F6- 400 °C



F7- 450°C

Figura 41- Micrografias de topo com aumento de 430X, obtidas no MC da superfície das amostras F5, F6 e F7 para diferentes temperaturas de deposição e molaridade de 0,03M.

#### 4.2.3- Efeito da concentração de dopagem em filmes $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 450°C

Após a análise dos melhores parâmetros para deposição do filme intrínseco, foram realizadas as deposições dos filmes com diferentes concentrações de dopagem, sendo  $x = 1, 2, 5$  e 10% at. As micrografias obtidas para esses filmes F8,

F9, F10 e F11, com aumento de 430X e 1075X podem ser vistas nas figuras 42 e 43.

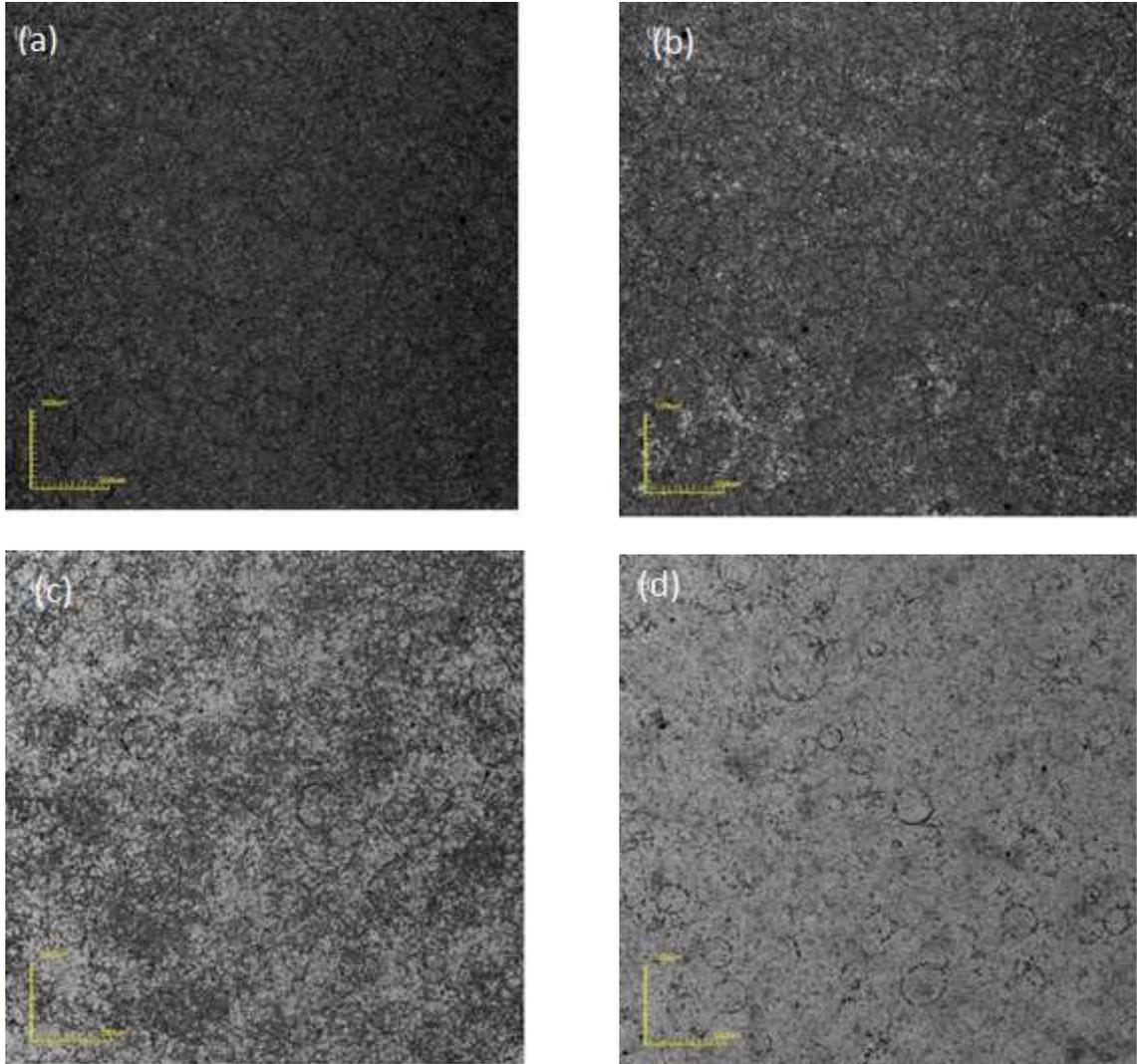


Figura 42- Micrografias de topo com aumento de 430X obtidas no MC da superfície das amostras (a) F8, (b) F9 (c) F10 e (d) F11.

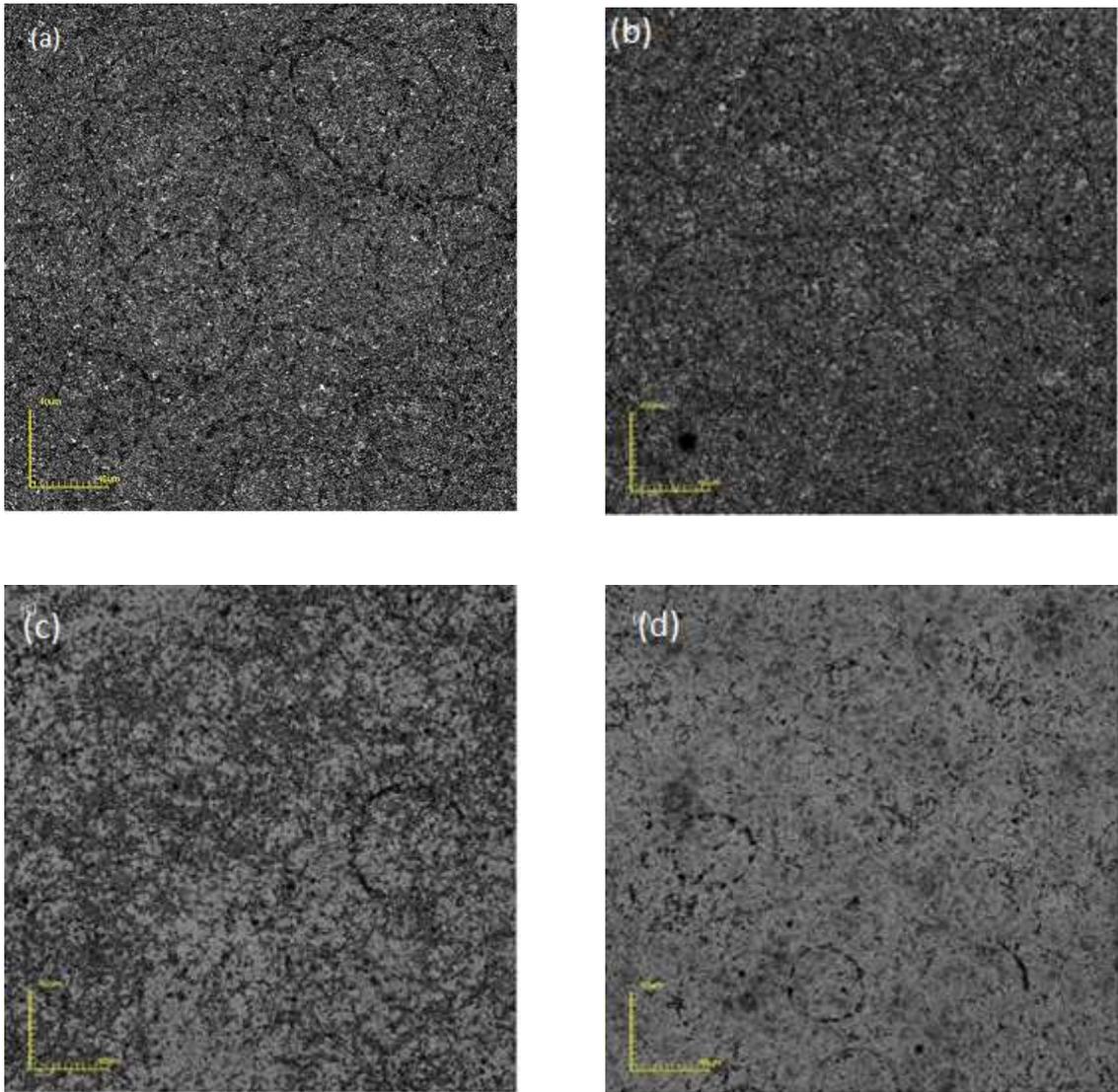


Figura 43- Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas no MC da superfície das amostras (a) F8, (b) F9, (c) F10 e (d) F11.

Todos os filmes apresentaram aspecto uniforme, sem trincas e aderentes ao substrato. Notou-se também que com o aumento da concentração de dopagem, os filmes apresentaram uma mudança no seu aspecto, tornando-se cinza mais claro e aparentando qualitativamente uma diminuição da rugosidade para maiores teores de dopante.

As amostras apresentaram um padrão circular distribuído por toda sua superfície, padrão repetido também nos filmes sem dopagem. Acredita-se isso ocorreu devido a falhas na formação do spray do sistema de deposição utilizado chegando gotas na superfície do substrato formando pequenos círculos distribuídos por toda superfície da amostra. Nos filmes F8 e F9 foi possível observar ainda

alguns pontos escuros no filme que podem estar relacionados a formação de possíveis sais que não foram completamente dissolvidos na solução e precipitaram durante o processo de deposição dos filmes.

#### 4.2.4- Efeito da concentração de dopagem em filmes $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a $400^\circ C$

Além dos filmes depositados a  $450^\circ C$ , também foram depositados filmes com os mesmos teores de dopante, porém dessa vez utilizando temperatura de deposição de  $400^\circ C$ . As micrografias desses filmes estão apresentadas nas figuras 44 e 45, com aumentos de 430 e 1075X.

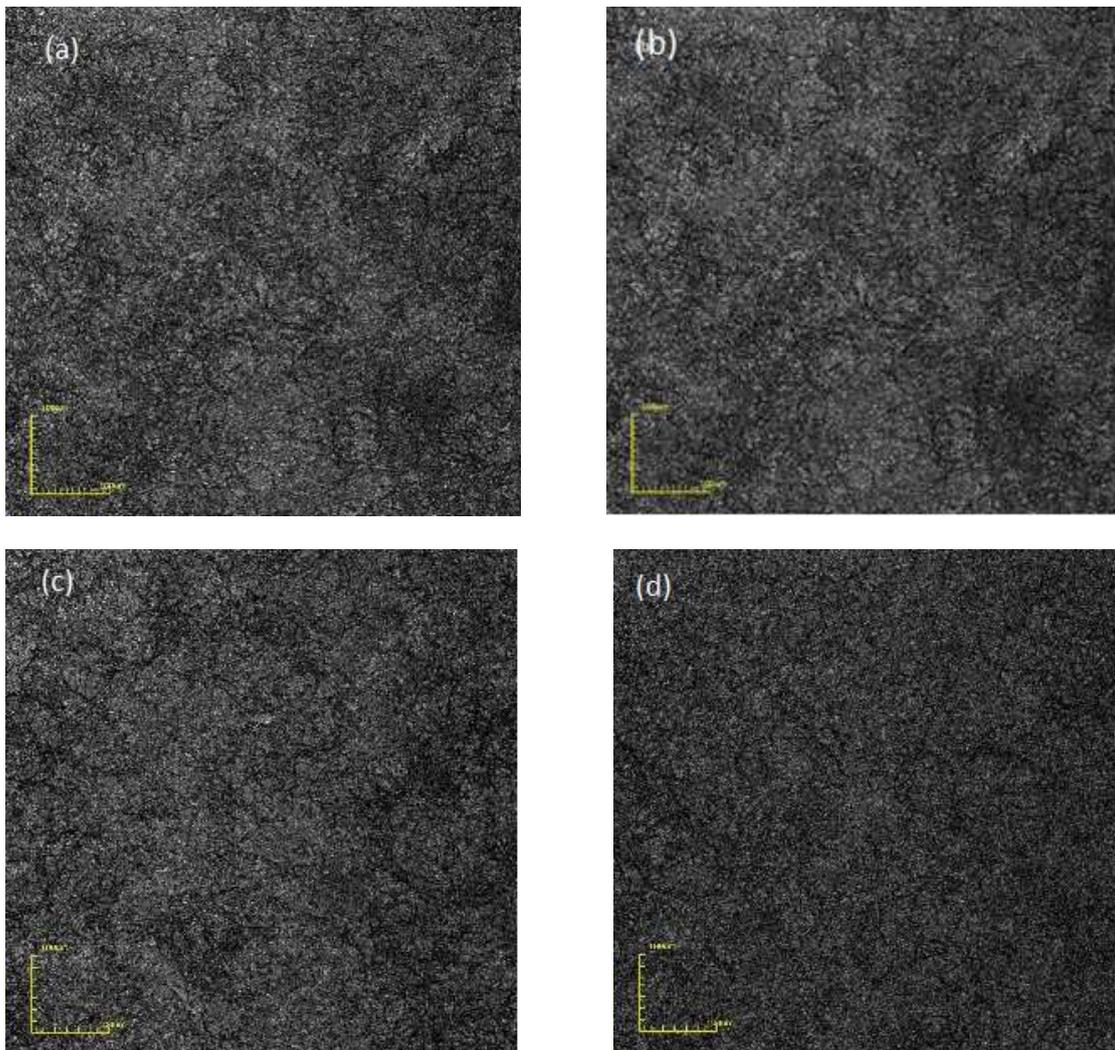


Figura 44- Micrografias de topo com aumento de 430X, obtidas no MC da superfície das amostras (a) F12, (b) F13, (c) F14 e (d) F15.

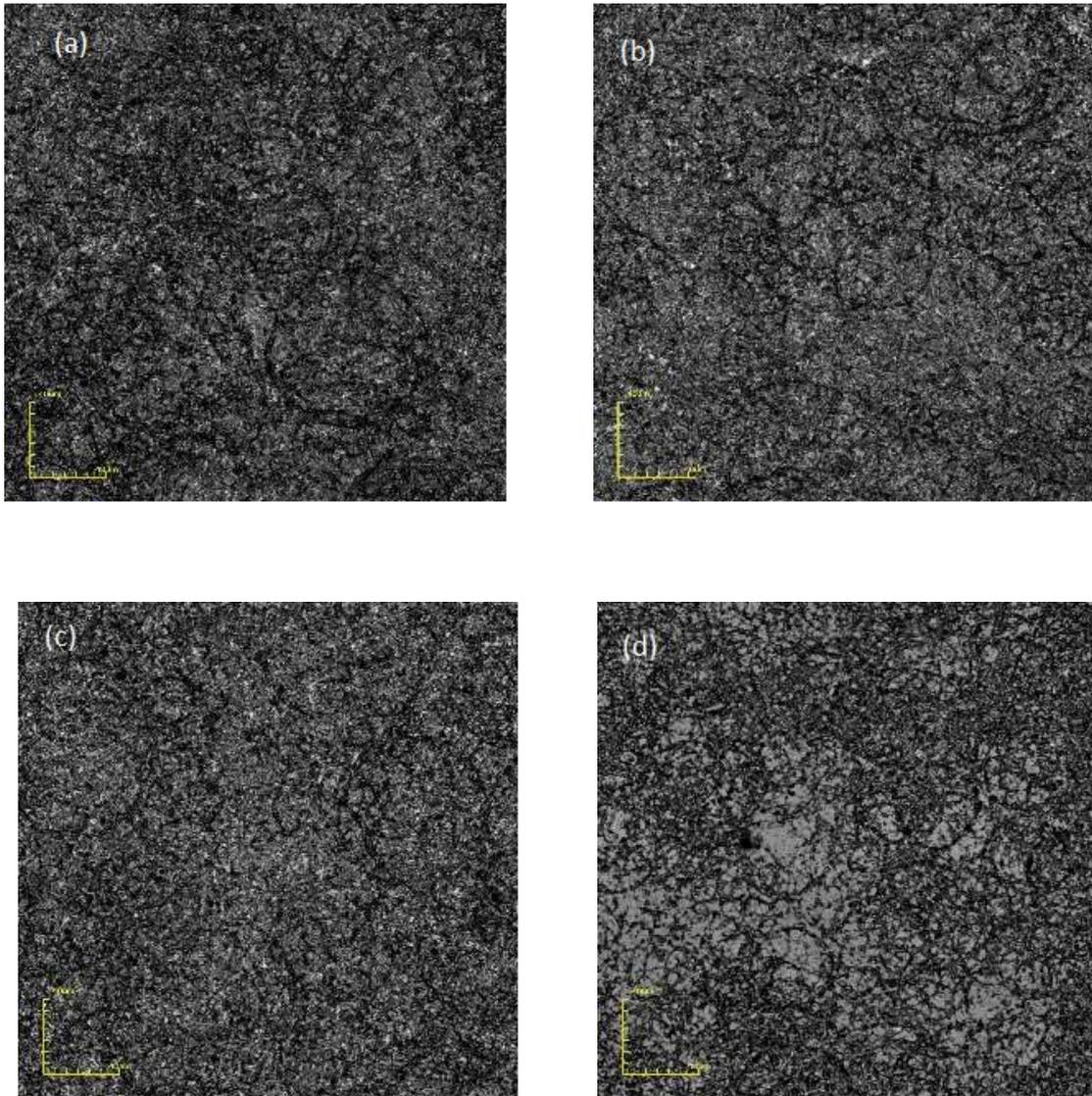


Figura 45- Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas no MC da superfície das amostras (a) F12, (b) F13, (c) F14 e (d) F15.

A deposição dos filmes na temperatura de 400°C gerou filmes aderentes ao substrato, sem trincas e com aspecto uniforme e assim como os filmes depositados a 450°C. Diferentemente de filmes com deposição a 450°C, não foi observada a formação de sais nos filmes.

Comparando os filmes dopados em temperaturas de 400 e 450°C foi possível notar que na temperatura de 450°C fez ocorrer uma grande mudança na morfologia dos filmes dopados com 5 e 10% at. de Zn, principalmente nesse último, passando de filmes com coloração cinza escuro e aspecto mais rugoso para filmes cinza claro com aspecto liso. Nos filmes depositados a 400°C esse comportamento só foi encontrado no filme dopado com 10% de Zn, porém em menor escala que na

temperatura anteriormente citada, já que o filme apresentou apenas algumas regiões de coloração mais clara.

Assim, pode-se afirmar que a temperatura de deposição influencia na morfologia dos filmes, assim como a concentração de dopagem. Sendo essa influência mais acentuada para maiores teores de dopagem como 5 e 10%.

#### 4.3- Efeito dos parâmetros de deposição na espessura dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$

A espessura dos filmes é característica importante na análise de filmes, pois essa influencia as suas propriedades óticas e elétricas. Assim a espessura dos filmes foi obtida utilizando o microscópio confocal para análise da seção transversal dos mesmos. Na figura 46 está apresentado uma seção de um filme intrínseco, depositado a  $450^\circ\text{C}$  com fluxo de  $0,5\text{ mL/min}$  durante 10 min.

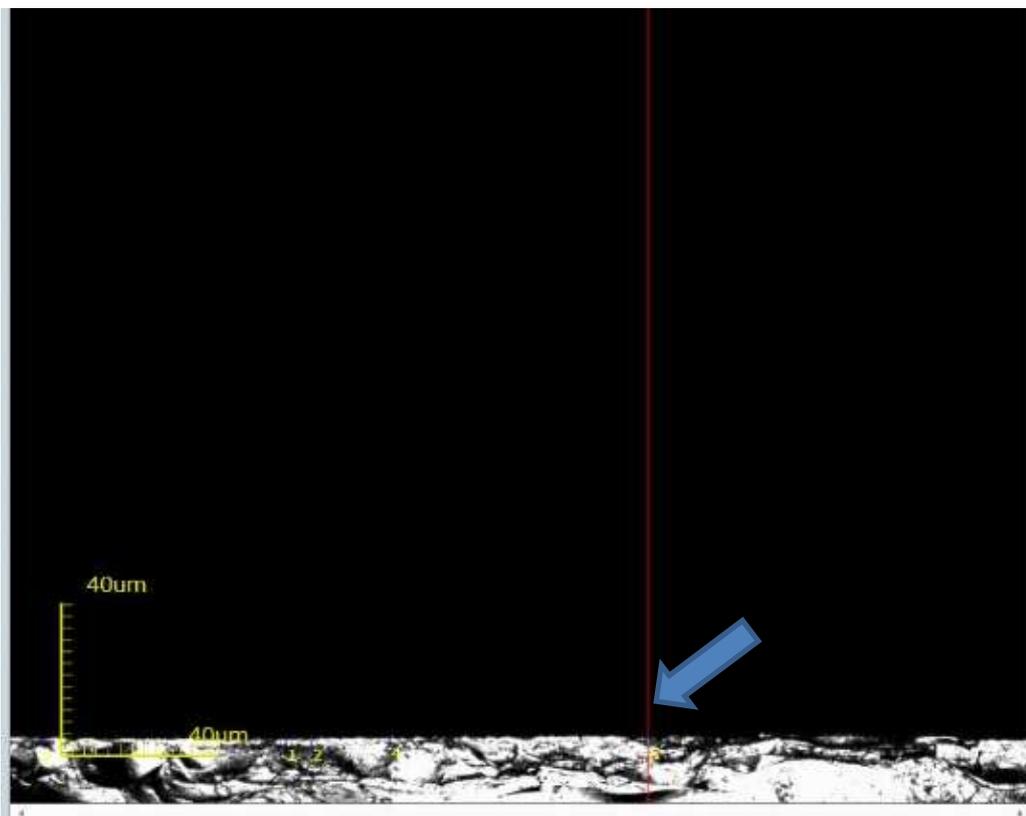


Figura 46- Micrografia obtida por MC da seção transversal de filme intrínseco depositado com fluxo de solução de  $0,5\text{ mL/min}$ , tempo de 10 minutos e temperatura do substrato de  $450^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.1- Efeito da temperatura de deposição na espessura de filmes NiO

Na tabela 3 estão relacionados os valores de espessura de filmes intrínsecos depositados a diferentes temperaturas, com tempo de 10 minutos e fluxo de solução 0,5mL/min e molaridade da solução de 0,1M.

Tabela 3- Espessuras dos filmes de NiO 0,10 M para diferentes temperaturas de deposição.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de deposição (°C)</b>	<b>Tempo de deposição (min)</b>	<b>Fluxo da solução (mL/min)</b>	<b>Espessura dos filmes (µm)</b>
F1	350	10	0,5	12,30
F2	400			4,68
F4	450			2,65

Na tabela 4 estão relacionados os valores de espessura de filmes intrínsecos depositados a diferentes temperaturas, com tempo de 10 min e fluxo de solução 0,5mL/min e molaridade da solução de 0,03M.

Tabela 4- Espessuras dos filmes de NiO 0,03M para diferentes temperaturas de deposição.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de deposição (°C)</b>	<b>Tempo de deposição (min)</b>	<b>Fluxo da solução (mL/min)</b>	<b>Espessura dos filmes (µm)</b>
F5	350	10	0,5	2,68
F6	400			2,02
F7	450			1,86

Uma análise gráfica da relação entre temperatura de deposição para ambas as molaridades de solução utilizadas, ver figura 47.

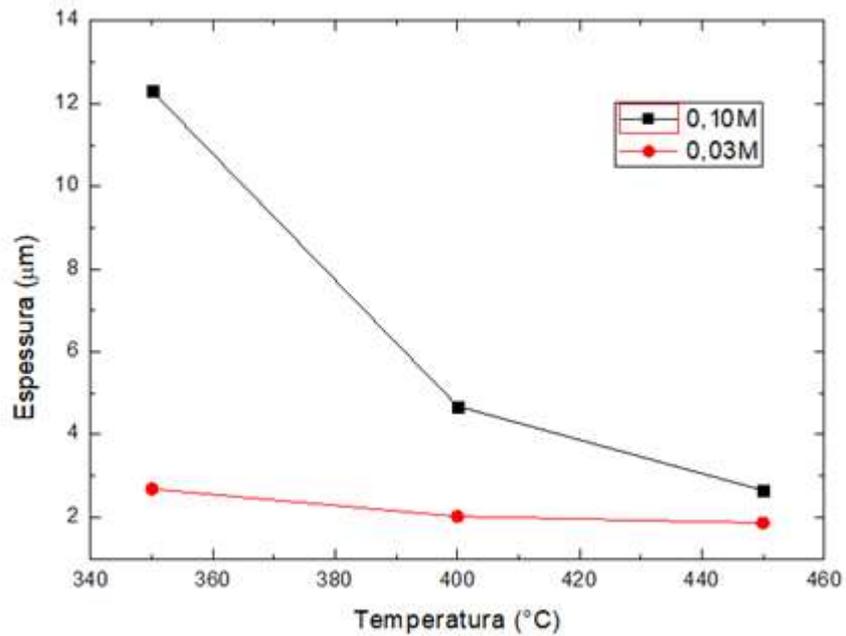


Figura 47- Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para filmes depositados com molaridade de 0,10 e 0,03M

Analisando as tabelas 3 e 4 e a figura 47, nota-se que a espessura dos filmes é dependente tanto da temperatura de deposição quanto da molaridade da solução. Aumentando-se a temperatura e diminuindo a molaridade da solução formam-se filmes mais finos. Isso ocorre pois com menor molaridade, uma menor quantidade de material está presente na solução, reduzindo a quantidade de filme depositado.

#### 4.3.2- Efeito da temperatura de deposição na espessura de filmes $Ni_xZn_{1-x}O$

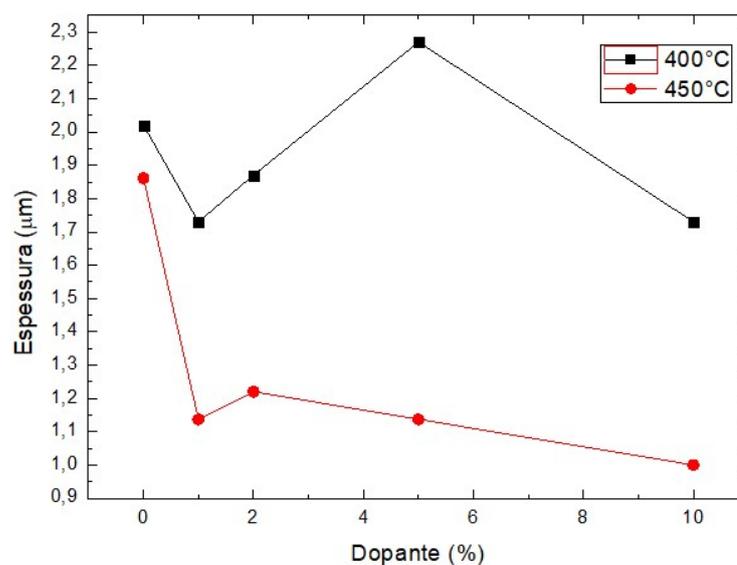
Os filmes dopados com diferentes porcentagens de Zn também tiveram suas espessuras avaliadas e os resultados dessa análise estão dispostos nas tabelas 5 e 6 e a figura 48.

Tabela 5- Espessuras dos filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  depositados a  $450^\circ C$ 

Amostra	Porcentagem de dopante (%)	Temperatura de deposição ( $^\circ C$ )	Tempo de deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes ( $\mu m$ )
F8	1	450	10	0,5	1,14
F9	2				1,22
F10	5				1,24
F11	10				1,00
<b>Média</b>					1,15
<b>Desvio padrão</b>					0,11

Tabela 6- Espessuras dos filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  depositados a  $400^\circ C$ 

Amostra	Porcentagem de dopante (%)	Temperatura de deposição ( $^\circ C$ )	Tempo de deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes ( $\mu m$ )
F12	1	400	10	0,5	1,73
F13	2				1,87
F14	5				2,28
F15	10				1,73
<b>Média</b>					1,90
<b>Desvio padrão</b>					0,26

Figura 48- Gráfico da variação da espessura dos filmes  $Ni_xZn_{1-x}O$  com diferentes temperaturas de deposição.

Conforme pode ser notado, a temperatura de deposição dos filmes interfere na espessura dos filmes, aumentando-a para temperaturas de deposição menores. Entretanto, comparando o efeito da concentração de dopagem na espessura dos filmes, nota-se que os filmes depositados a mesma temperatura não apresentaram grande variação de valores, sendo a média de espessura para os filmes depositados a 450°C foi 1,15 µm e para os depositados a 400°C o valor encontrado foi 1,90 µm.

Sharma et al. (2016) depositaram filmes de óxido de níquel dopados com zinco pelo método do spray-pirólise e encontram espessuras de 280nm para filmes depositados com tempo de 15 minutos e temperatura de deposição de 350°C. Essa baixa espessura se comparada as conseguidas na deposição dos filmes realizadas nesse trabalho podem estar relacionadas ao tipo de sistema de spray-pirólise utilizado por cada grupo que pode influenciar nas características dos filmes produzidos. Esse fenômeno foi relatado por Cattin et al. (2008) que no seu trabalho depositou filmes de spray-pirólise utilizando dois sistemas diferentes e chegou a conclusão que o sistema utilizado pode induzir mudanças nas propriedades de filmes depositados.

Assim, produzir filmes por spray-pirólise com as características requeridas para a aplicação projetada com taxas de deposição mais elevadas é uma vantagem apresentada pelo sistema de deposição automatizado disponível no LAMAV e desenvolvida por Rocha (2017).

#### 4.4- Propriedades elétricas de filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$

A variação da condutividade elétrica dos filmes em função da temperatura foi medida para os filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  para diferentes porcentagens de dopagem e parâmetros de deposição, pelo método das duas pontas e com isso foram obtidos valores da energia de ativação  $E_a$  do processo de condução elétrica.

O método das quatro pontas foi utilizado para calcular a resistência de folha dos filmes. Utilizando a espessura dos filmes foi possível calcular a resistividade elétrica, na temperatura ambiente, das amostras e relacionar essa com os parâmetros de deposição utilizados.

#### 4.4.1- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades elétricas dos filmes de NiO 0,10 M

Na figura 49 são apresentadas as curvas de variação de condutividade elétrica com a temperatura de medida entre 200- 400°C para as amostras F1, F2 e F4, sendo esses filmes depositados a temperaturas de 350, 400 e 450°C, respectivamente. As curvas foram divididas em uma região Ta, 400 a 300°C, e uma região Tb de temperaturas entre 300 a 200°C. Todos os filmes apresentaram comportamento de um semiconductor, ou seja, aumentaram a sua condutividade com o aumento da temperatura de medida. Na tabela 7 são apresentados os valores de energia de ativação e os coeficientes de regressão linear para os filmes citados.

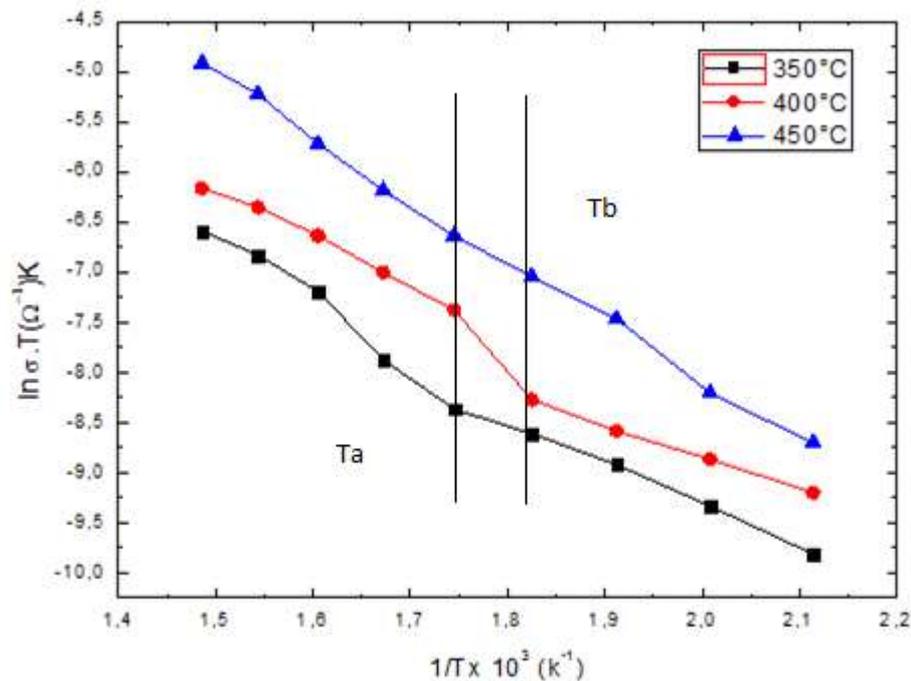


Figura 49-Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de NiO depositados a 350, 400 e 450°C com molaridade de 0,10 M

Tabela 7- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F1, F2 e F4.

<b>Amostra</b>	<b>Energia de ativação <math>E_a</math> (eV) <math>T_a</math></b>	<b>Coeficiente de regressão linear (R) <math>T_a</math></b>	<b>Energia de ativação <math>E_a</math> (eV) <math>T_b</math></b>	<b>Coeficiente de regressão linear (R) <math>T_b</math></b>
F1 (350°C)	0,43	0,9598	0,33	0,9940
F2 (400°C)	0,39	0,9884	0,27	0,9884
F4 (450°C)	0,59	0,9954	0,50	0,9900
<b>Média</b>	0,47	X	0,37	X
<b>Desvio Padrão</b>	0,10	X	0,12	X

Conforme mostra a figura 49 pode-se notar que a condutividade elétrica das amostras aumentou com o aumento da temperatura de deposição, sendo o filme de NiO 0,10 M depositado a 450°C o que apresentou maior condutividade. Assim, é possível concluir que esses parâmetros de deposição influenciaram no valor da condutividade elétrica dos filmes.

Os valores de energia de ativação variaram conforme a região estudada, obtendo maiores valores nas regiões de maiores temperaturas, chegando a 0,59 eV para o filme depositado a 450°C.

#### 4.4.2- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades elétricas dos filmes de NiO 0,03 M

Na figura 49 são apresentadas as curvas de variação de condutividade elétrica da temperatura para amostras de NiO depositadas com diferentes temperaturas, para uma menor molaridade de 0,03M. Na tabela 8 estão relacionados os valores de energia de ativação encontrados para essas amostras.

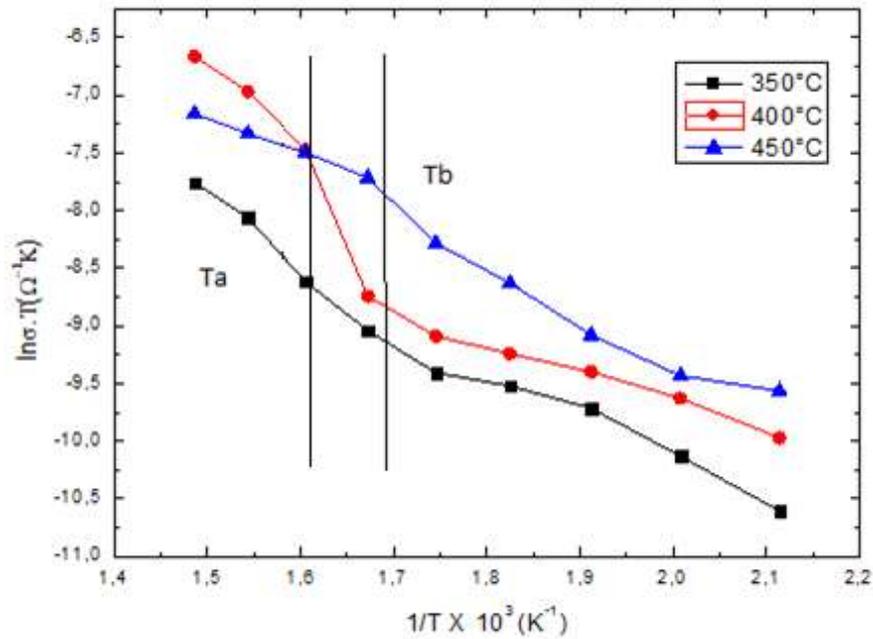


Figura 50-Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de NiO 0,03M depositados a 350, 400 e 450°C.

Tabela 8- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F5, F6 e F7.

Amostra	Energia de ativação $E_a$ (eV) Ta	Coeficiente de regressão linear (R) Ta	Energia de ativação $E_a$ (eV) Tb	Coeficiente de regressão linear (R) Tb
F5(350°C)	0,62	0,9791	0,29	0,9586
F6(400°C)	0,59	0,9854	0,21	0,9838
F7(450°C)	0,24	0,9992	0,32	0,9557
<b>Média</b>	0,48	X	0,27	X
<b>Desvio padrão</b>	0,21	X	0,057	X

Analisando o gráfico, pode-se notar que existem três regiões: uma de temperaturas mais altas (Ta), uma de transição e outra mais baixa (Tb) e as curvas foram analisadas em cada uma dessas regiões.

A condutividade elétrica aumentou com o aumento da temperatura de medida, mostrando comportamento de um semicondutor. Na região Ta de temperaturas entre 400 e 350°C o maior valor de condutividade obtido foi para o filme depositado a 400°C, porém, na região Tb de menores temperaturas, entre 350-200°C a melhor condutividade foi obtida com o filme depositado a 450°C. A

amostra depositada a 350°C apresentou menor condutividade em ambas as regiões.

Comparando a condutividade elétrica dos filmes em relação a molaridade, pode-se notar que os filmes depositados a partir de uma solução 0,10M obtiveram um maior valor dessa grandeza se comparado aos filmes com molaridade 0,03M, para todas as temperaturas. Esse resultado foi condizente com o encontrado por

Os filmes apresentaram energia de ativação diferentes para as regiões estudadas. Assim, como os filmes depositados a 350 e 400°C e 0,10M, ocorreu uma diminuição da energia de ativação com a diminuição da temperatura. Porém o mesmo comportamento não foi verificado para o filme depositado a 450°C e 0,03M. Das et al. (2017) calculou a energia de ativação para filmes intrínsecos depositados a 350°C com diferentes tempos de deposição, entre as temperaturas de 400-300 °C e obteve valores entre 0,62 a 0,45 eV, o autor justificou essa redução da energia de ativação pelo aumento de número de portadores que ocorre com o aumento do tempo de deposição.

Dias (2005) estudou o comportamento elétrico de filmes intrínsecos de ZnO e encontrou duas regiões de energia de ativação para altas e baixas temperaturas, assim como a encontrada nesse trabalho. O autor relacionou os valores obtidos com defeitos encontrados no material. Para  $T_a$ , altas temperaturas, os valores podem ser relacionados com vacâncias de  $O_2$  + e vacâncias de zinco intersticial e para baixas temperaturas,  $T_b$ , vacâncias de  $O_2$ , zinco intersticial e substituição de oxigênio na posição de zinco. Devido ao NiO também formar matriz de óxido e possuir raio atômico próximo ao zinco, é possível que o esse material apresente o mesmo comportamento que o ZnO estudado pelo autor.

#### 4.4.3- Efeito da concentração de dopante nas propriedades elétricas dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a 450°C

Filmes com diferentes concentrações de dopantes foram depositados a 450°C a fim de avaliar o efeito da dopagem nas propriedades elétricas. Utilizando

o sistema de medição de duas pontas, foram realizados testes com objetivo de determinar o comportamento da condutividade elétrica de acordo com a temperatura de medida. Os resultados obtidos estão dispostos a seguir na figura 51. Os valores de energia de ativação e de coeficiente de regressão linear estão apresentados na tabela 9.

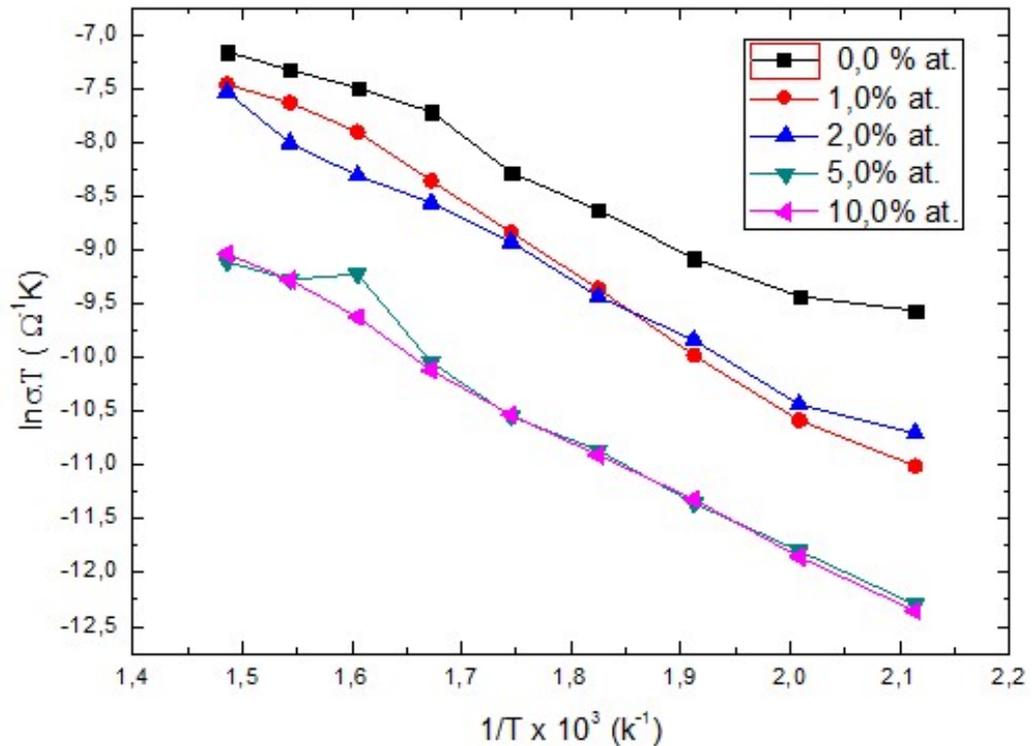


Figura 51-Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida dos filmes de Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, para diferentes teores de dopantes e depositados a 450°C.

Tabela 9- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F7, F8, F9, F10 e F11.

Amostra	Energia de ativação E <sub>a</sub> (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
F7	0,37	0,9787
F8	0,52	0,9941
F9	0,44	0,9933
F10	0,47	0,9800
F11	0,47	0,9972
<b>Média</b>	0,45	
<b>Desvio padrão</b>	0,055	

Analisando a figura 51 é possível observar que o maior valor de condutividade elétrica obtido foi para o filme intrínseco. E conforme aumentou a concentração de dopante no filme, a condutividade diminuiu. Além disso, os filmes dopados com 5 e 10% at. de zinco apresentaram valores de condutividade muito próximos, concluindo-se que o aumento da quantidade de dopante nessa faixa não alterou essa propriedade, nessa temperatura de deposição. Os valores de energia de ativação aumentaram com o aumento do teor de dopante no filme, apresentando valor médio de 0,45 e desvio padrão de 0,055

#### 4.4.4- Efeito da concentração de dopantes nas propriedades elétricas dos filmes de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ depositados a $400^\circ\text{C}$

A figura 52 mostra a curva de variação da condutividade elétrica pelo inverso da temperatura de medida para filmes de óxido de níquel dopados com diferentes teores de Zn. As amostras foram depositadas com temperatura de substrato de  $400^\circ\text{C}$ , 0,03M por 10 minutos. Na tabela 10 estão indicados os valores de energia de ativação e coeficiente de regressão linear para esses filmes.

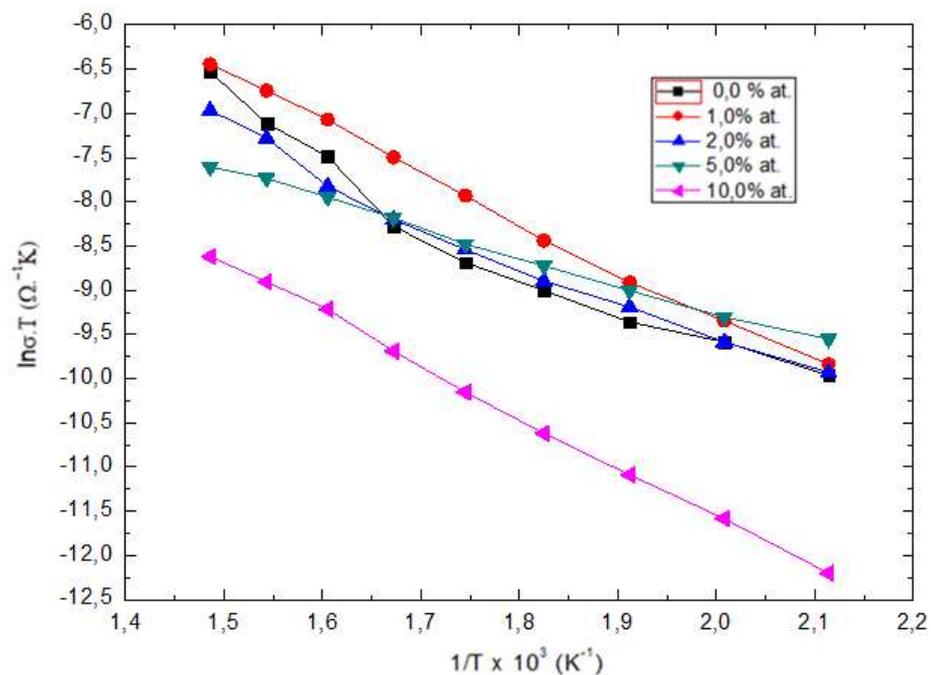


Figura 52- Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , para diferentes concentrações de dopantes e depositados a  $400^\circ\text{C}$ .

Tabela 10- Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras F6, F12, F13, F14 e F15.

<b>Amostra</b>	<b>Energia de ativação <math>E_a</math> (eV)</b>	<b>Coeficiente de regressão linear (R)</b>
F6	0,46	0,8626
F12	0,48	0,9967
F13	0,40	0,9784
F14	0,37	0,9957
F15	0,50	0,9987
<b>Média</b>	0,44	
<b>Desvio padrão</b>	0,055	

Analisando os resultados obtidos foi possível notar que independente do teor de dopante, todos os filmes tiveram comportamento de um semicondutor, aumentando sua condutividade elétrica com o aumento da temperatura de medida.

O filme que teve a melhor condutividade, entre os filmes depositados a 400°C, foi o filme dopado com 1% at. de Zn. Os dopados com 2 e 5% at. também melhoraram a sua condutividade em relação ao filme intrínseco, porém para temperaturas menores que 325°C. Os filmes obtiveram valores de energia de ativação média de 0,44 eV e desvio padrão de 0,055.

Sharma et al. (2016) na análise da condutividade elétrica realizou ensaio elétrico em temperaturas entre -93 a 56°C e encontrou valores de energia de ativação variando entre 0,37 e 0,33 eV para filmes depositados com Zn a 350°C.

Os filmes dopados com 10% at. de Zn e depositado a 400°C apresentaram comportamento diferente dos outros filmes estudados, tendo reduzido sua condutividade e aumentado sua energia de ativação comparado a todos os outros filmes.

Comparando os filmes depositados a 400 e 450°C foi possível notar que a temperatura de deposição influencia as propriedades elétricas dos filmes dopados. A menor temperatura de deposição melhorou a condutividade dos filmes com concentração de dopante de 1, 2 e 5% at em relação ao filme intrínseco, o que não ocorreu com os filmes depositados a 450°C que todos apresentaram uma piora nessa propriedade. Os filmes depositados com 10% at. de dopante apresentaram

valores de condutividade elétrica semelhante quando depositados a ambas as temperaturas.

#### 4.4.5 – Resistência de Folha

4.4.5.1- Variação da resistência de folha em função da temperatura de deposição para filmes NiO 0,1M.

Na tabela 11 são apresentados os valores de resistência de folha (Rsh) para filmes de óxido de níquel depositados a diferentes temperaturas. Analisando os resultados obtidos é possível notar que para os filmes depositados em temperaturas de 350 e 400°C obtiveram valores de Rsh próximos, sendo maior para o filme depositado a 350°C. No filme depositado a 450°C o valor da resistência de folha apresentou um aumento em relação as amostras depositadas em menor temperatura.

Tabela 11-Valores médios da resistência de folha, resistividade elétrica e espessura das amostras F1, F2 e F4.

<b>Amostra</b>	<b>Média de Rsh (K<math>\Omega</math>/<math>\square</math>)</b>	<b>Espessura (<math>\mu</math>m)</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega</math>m)</b>
F1 (350°C)	446	12,325	5,48
F2 (400°C)	425	4,676	1,99
F3 (450°C)	579	2,654	1,54

4.4.5.2- Variação da resistência de folha em função da temperatura de deposição para filmes de NiO 0,03M.

Os valores médios de resistência de folha foram calculados para filmes de NiO, dessa vez a partir de uma solução precursora de menor molaridade de 0,03M, ver tabela 12. Analisando os resultados pode-se notar que menor valor de resistência de folha foi para filme depositado a 350°C, sendo esse valor muito menor do que os valores encontrados para filmes depositados a 400 e 450°C, que obtiveram valores praticamente iguais de resistência de folha.

Tabela 12- Valores médios da resistência de folha, espessura e resistividade das amostras F5, F6 e F7.

<b>Amostra</b>	<b>Média de Rsh (K<math>\Omega</math>/<math>\square</math>)</b>	<b>Espessura (<math>\mu</math>m)</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega</math>m)</b>
F5 (350°C)	296	2,679	7,93
F6 (400°C)	718	2,020	1,45
F7(450°C)	719	1,861	1,34

Comparando os resultados obtidos pode-se notar que a molaridade da solução utilizada influencia no valor da resistência de folha dos filmes, já que os depositados com molaridade de 0,03M apresentaram valores maiores de Rsh para os filmes depositados a 400 e 450°C.

#### 4.4.5.3- Resistência de folha dos filmes de Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O depositados a 450°C

Filmes dopados de óxido de níquel dopados com zinco tiveram sua resistência de folha testada e os resultados estão dispostos na tabela 13. O menor valor de resistência de folha encontrado foi para o filme dopado com 1% at. de zinco, 617 K $\Omega$ / $\square$ , sendo este valor menor do que o valor encontrado para o filme intrínseco 719 K $\Omega$ / $\square$ . Já os filmes com outras porcentagens de dopagens aumentaram a resistência de folha com o aumento do percentual de dopante.

Tabela 13- Resistência de folha média, espessura e resistividade de filmes para diferentes porcentagens de dopante depositados a 450°C.

<b>Amostra</b>	<b>Média de Rsh (K<math>\Omega</math>/<math>\square</math>)</b>	<b>Espessura (<math>\mu</math>m)</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega</math>m)</b>
F7	719	1,861	1,34
F8	617	1,137	0,79
F9	785	1,220	0,96
F10	2780	1,137	3,16
F11	17800	1,000	17,8

A resistividade elétrica dos filmes foi calculada através dos valores encontrados de espessura e Rsh. Menores valores de resistividade elétrica foram encontrados para os filmes F8 e F9, filmes com concentração de dopagem de 1 e 2% at., respectivamente.

#### 4.4.5.4- Resistência de folha dos filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$ depositados a $400^\circ C$

A resistência de folha foi calculada para os filmes dopados utilizando temperatura de deposição de  $400^\circ C$ . A tabela 14 apresenta os valores obtidos para Rsh, assim como espessura e resistividade elétrica dos filmes estudados. O menor valor encontrado foi para filme dopado com 2% at., seguido do intrínseco e depois aumentou conforme o aumento do teor de dopante.

Os valores de resistividade elétrica apresentaram pouca variação para menores porcentagens de dopantes, apresentando um valor bem mais alto 6,16  $\Omega m$ , para dopagem de 10% at. de zinco.

Tabela 14-Resistência de folha média, espessura e resistividade de filmes para diferentes porcentagens de dopante depositados a  $400^\circ C$ .

<b>Amostra</b>	<b>Média de Rsh (<math>K\Omega/\square</math>)</b>	<b>Espessura (<math>\mu m</math>)</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega m</math>)</b>
F6	718	2,020	1,45
F12	826	1,730	1,43
F13	674	1,869	1,26
F14	860	2,275	1,96
F15	1622	1,73	6,16

Sta et al. (2015) doparam filmes de NiO com lítio e encontraram resistividade elétrica dos filmes de 56,1  $\Omega m$  para filmes dopados com 2% de Li e 35,7  $\Omega m$  para os com 8% de Li, ou seja, diminuindo com o aumento do teor de dopante no filme. Comportamento semelhante foi encontrado para os filmes dopados com Zn, para porcentagem de dopantes de 1 e 2% at. para ambas as temperaturas de deposição estudadas. O autor relacionou a tal resultado a presença de vacâncias de níquel e oxigênio intersticial que resultaram na formação de íons de  $Ni^{+2}$  e íons de  $Ni^{+3}$  formados pela incorporação de íons de lítio na estrutura, que acabam diminuindo a resistividade dos filmes. Comparando com os resultados obtidos nesse trabalho nota-se uma melhora da resistividade obtida com a dopagem dos filmes com Zn.

#### 4.5- Propriedades óticas de filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$

As propriedades óticas dos filmes foram determinadas a partir do ensaio de transmitância, sendo ainda avaliados a banda gap e coeficiente de absorção ( $\alpha$ ). O espectro de transmitância foi obtido para comprimentos de onda entre 300 e 1000nm. A análise do coeficiente de absorção foi obtida na região de espectro visível, sendo utilizado o comprimento de onda 550nm como parâmetro de análise.

##### 4.5.1- Efeito da temperatura nas propriedades óticas filmes NiO 0,1M

Na figura 53 são apresentadas curvas de transmitância em relação ao comprimento de onda (nm) para filmes depositados a diferentes temperaturas e com molaridade de solução de 0,10 M e fluxo de solução 0,5mL/min.

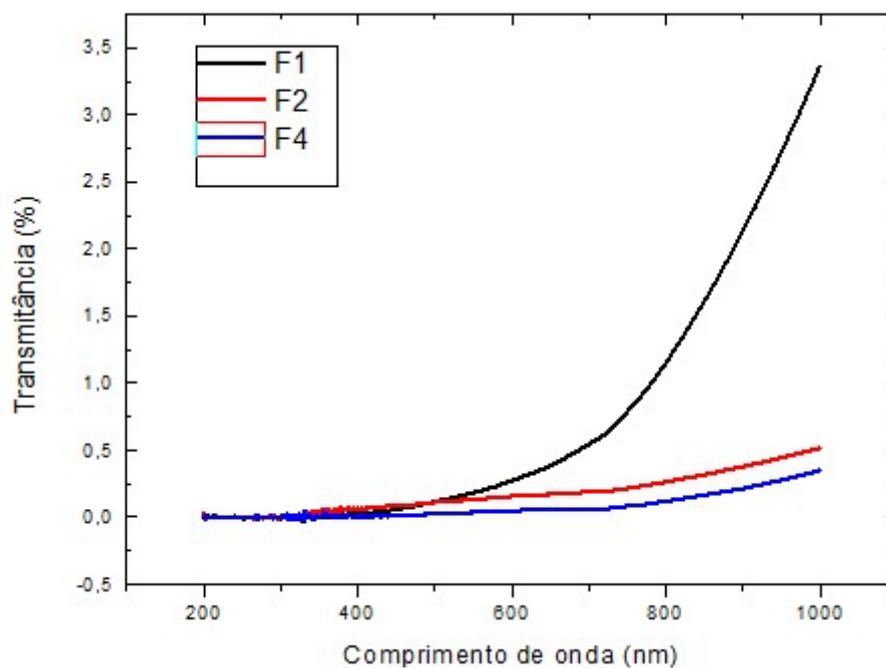


Figura 53- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para amostras F1, F2 e F4.

As curvas de transmitância mostram que as amostras apresentaram baixa transmitância na região visível. No comprimento de onda 550nm o filme depositado a 350°C apresentou transmitância de 0,02%, chegando a 3,5% para maiores

comprimentos de onda. O filme depositado a 400°C apresentou valor de transmitância 0,13% e o depositado a 450°C aproximadamente 0,18% de transmitância. Devido ao baixo valor de transmitância encontrado, não foi possível calcular a banda gap para esse conjunto de filmes.

Assim como Dogan et al. (2011) relatou em seu estudo, o aumento da concentração no NiO nos filmes lhe confere uma coloração escura, reduzindo assim a passagem da luz visível pela amostra, reduzindo sua transmitância. Assim, devido a esse resultado conclui-se que os parâmetros de deposição como molaridade solução e fluxo de solução, influem na transmitância dos filmes pois produziram amostras com excesso de material, que alteraram sua coloração e conseqüentemente reduziram a transmissão da luz.

Filmes para serem utilizados como camada absorvedora em célula solar precisam ter alto coeficiente de absorção e baixa espessura, como relatado por Dhankhar et al. (2014). Logo foi necessário ajustar os parâmetros de deposição para se atingir esses resultados. Assim, a molaridade da solução precursora foi reduzida para 0,03M e o fluxo da solução para 0,5mL/min afim de atingir os resultados esperados

#### 4.5.2- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades óticas filmes NiO 0,03M

Na figura 54 são apresentados valores de transmitância ótica para filmes depositados a 350, 400 e 450°C, com molaridade da solução 0,03M e fluxo de solução 0,5 mL/min.

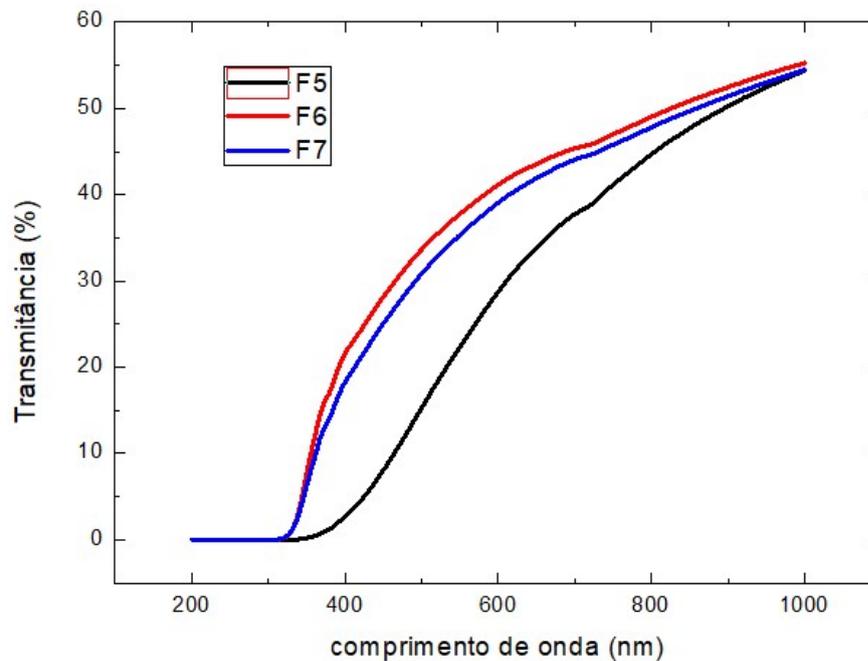


Figura 54- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para as amostras F5, F6 e F7.

Como pode ser visto na figura 54, ocorreu uma variação na transmitância dos filmes de acordo com a temperatura de deposição utilizada. O maior valor encontrado foi uma transmitância de 45% na região do comprimento de onda 550nm, para o filme depositado a 400°C e ocorreu uma pequena redução no valor dessa grandeza, ficando em aproximadamente 43% para filmes depositados a 450°C. A redução mais significativa ocorreu no filme depositado a 350°C que teve seu valor em 35%.

Cattin et al., fez análise de filmes depositados a 350°C e encontrou transmitância na faixa de 40%, sendo esse resultado condizente ao encontrado neste trabalho. A redução da transmitância em relação aos depositados em maiores temperaturas pode estar relacionada com a diminuição da espessura dos filmes devido a diminuição da quantidade de material depositado.

O gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton foi traçado e extrapolado com o objetivo de medir a banda gap das amostras estudadas. Essa curva está apresentada na figura 55. Na tabela 15 são apresentados valores de coeficiente de absorção banda gap para os filmes F5, F6 e F7 e na figura 56 esses valores estão relacionados graficamente de acordo com a temperatura de deposição utilizada.

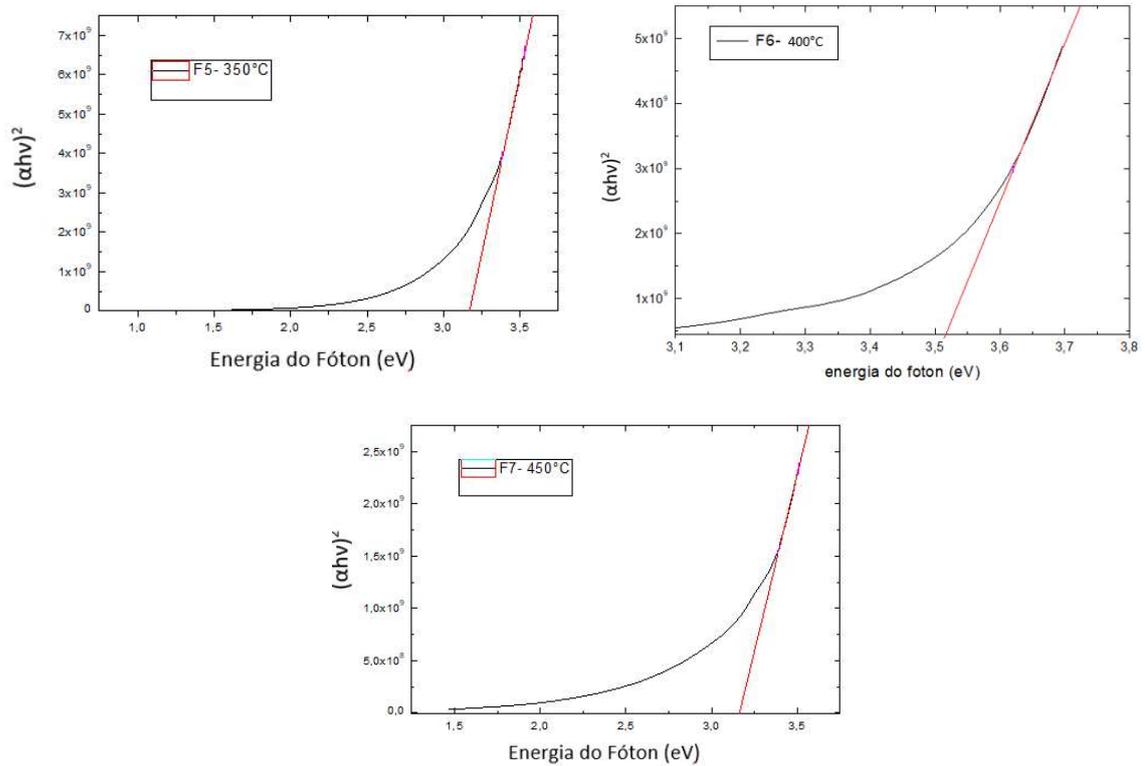


Figura 55- Gráfico de  $(\alpha hv)^2$  versus energia do fóton,  $hv$ , para cálculo do gap ótico dos filmes F5, F6 e F7, depositados a diferentes temperaturas.

Tabela 15- Tabela dos valores de coeficiente de absorção e banda gap para filmes F5, F6 e F7 de NiO 0,03M depositados a diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura de deposição (°C)	Coeficiente de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda Gap (eV)
F5	350°C	$5,60 \times 10^3$	3,17
F6	400°C	$4,89 \times 10^3$	3,50
F7	450°C	$5,61 \times 10^3$	3,16

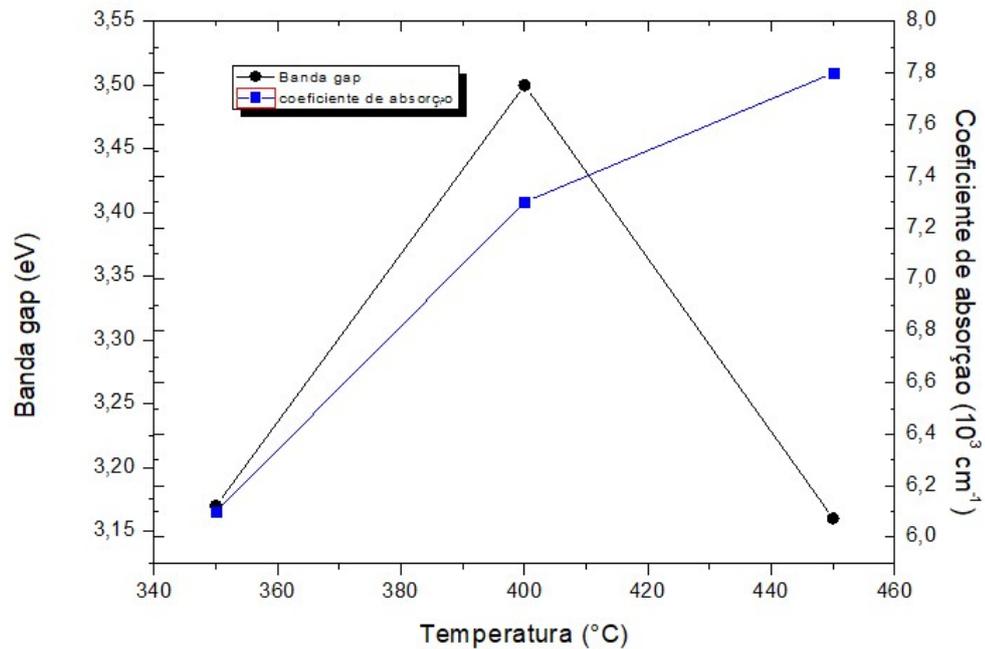


Figura 56- Gráfico banda gap e coeficiente de absorção pela temperatura de deposição de filmes intrínsecos de NiO

Analisando a tabela 15 e a figura 56 pode-se notar que o maior coeficiente de absorção das amostras intrínsecas aumentou com o aumento da temperatura de deposição utilizada. Sharma et al. (2016) encontrou valor de coeficiente de absorção de  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  para filmes intrínsecos depositados a  $350^\circ\text{C}$ .

Analisando a tabela 15 e figura 54 pode-se notar que os filmes depositados a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  apresentaram um aumento na banda gap quando comparados aos filmes depositados a  $350$  e  $450^\circ\text{C}$ .

Sharma et al. (2016) calcularam a banda gap para filmes intrínsecos depositados a  $350^\circ\text{C}$  e encontraram valor de  $3,48 \text{ eV}$ . Manoucheri et al. (2016) depositaram filmes pelo método do e, para filmes de NiO, com banda gap de  $3,58 \text{ eV}$ .

#### 4.5.3- Efeito da temperatura de deposição nas propriedades óticas filmes $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Filmes dopados com zinco foram depositados também a temperatura de  $450$  e  $400^\circ\text{C}$  com objetivo de analisar o efeito da concentração de dopantes nas

amostras. A transmitância ótica dos filmes depositados a 450°C pode ser vista na figura 57.

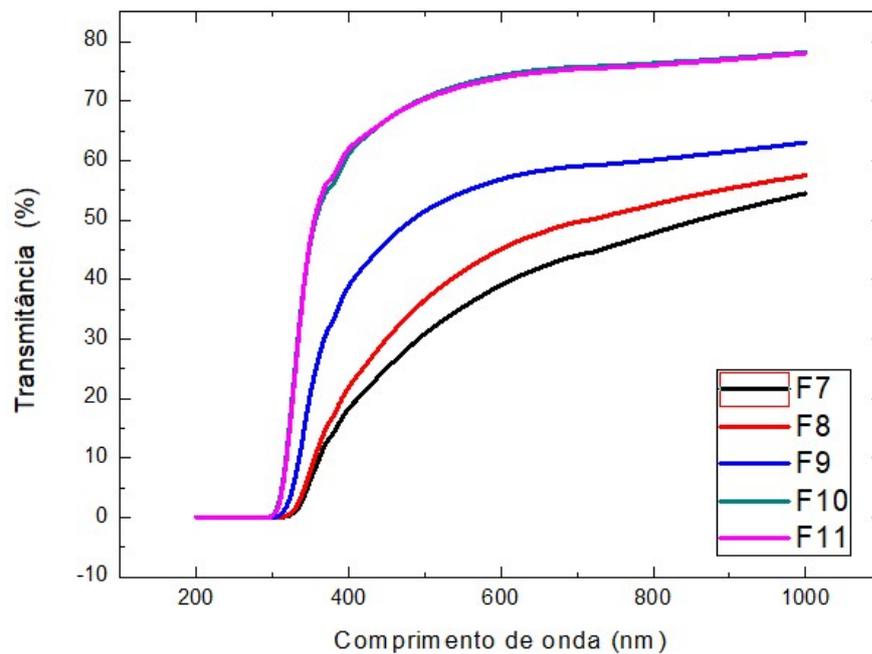


Figura 57- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para amostras F7, F8, F9, F10 e F11 depositadas a 450°C.

Analisando a figura 55 é possível notar que com o aumento do teor de dopante nos filmes, o valor de transmitância ótica também aumentou. Os filmes dopados com 5 e 10% at. de zinco apresentaram o mesmo valor de transmitância, aproximadamente 75%. Pode-se notar que a transmitância dos filmes cai na faixa de menores comprimentos de onda, na região do UV e aumenta abruptamente na região dos comprimentos de onda da luz visível.

Na tabela 16 estão relacionados os valores de coeficiente de absorção e banda gap dos filmes F7, F8, F9, F10 e F11 para os filmes depositados a 450°C. Na figura 58 esses valores estão relacionados graficamente com a concentração de dopante nos filmes.

Tabela 16-Coeficientes de absorção das amostras F7, F8, F9, F10, F11 e F12 depositadas a 450°C.

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Porcentagem de dopante (%)	Coefficiente de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda gap (eV)
F7	1,86	0	$5,61 \times 10^3$	3,16
F8	1,14	1	$4,73 \times 10^3$	3,48
F9	1,22	2	$3,04 \times 10^3$	4,10
F10	1,14	5	$2,79 \times 10^3$	3,90
F11	1,00	10	$3,20 \times 10^3$	3,84

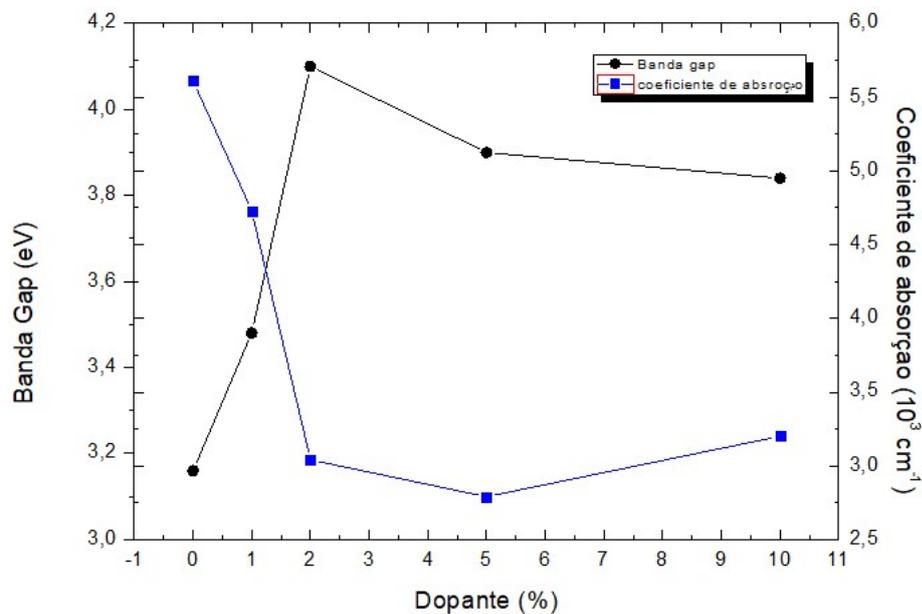


Figura 58- Gráfico da banda gap e coeficiente de absorção para filmes com diferentes concentrações de dopante depositados com temperatura de 450°C.

Na figura 59 estão apresentadas curvas da variação da transmitância pelo comprimento de onda dos filmes F6, F12, F13, F14 e F15 depositados a 400°C com diferentes porcentagens de dopantes.

Como pode ser observado a transmitância dos filmes melhorou conforme o aumento da porcentagem de dopante da amostra. O filme que apresentou melhor transmitância ótica foi o filme dopado com 10%at. de Zn, chegando a 72% no comprimento de onda de 550nm, mesmo valor encontrado para o filme que tem mesma concentração de dopagem, porém que foi depositado a 450 °C.

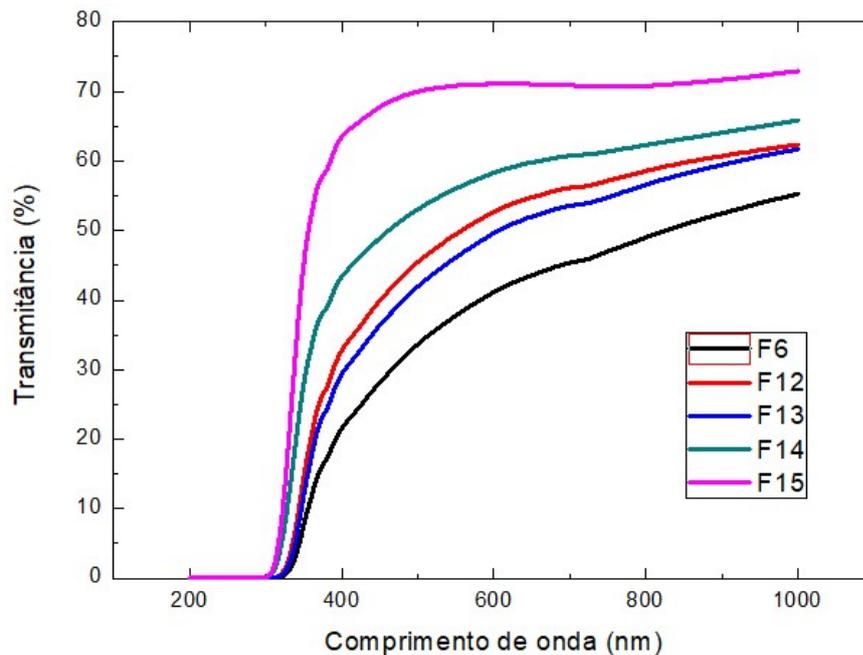


Figura 59- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para amostras F6, F12, F13, F14 e F15 depositadas a 400°C.

O filme dopado com 2% at. de Zn apresentou comportamento diferente dos outros apresentando uma menor transmitância do que o filme dopado com 1%.

Comparando a transmitância encontrada para as duas temperaturas de deposição, houve uma tendência a aumentar o valor de transmitâncias dos filmes com o aumento da temperatura de deposição e isto pode estar relacionado diretamente com as espessuras dos mesmos, já que maiores temperaturas produzem filmes menos espessos. Amor et al. (2014) doparam filmes de NiO com Mg e encontrou transmitância entre 80 a 95%, já Sharma et al. (2016) que dopou filmes com Zn encontrou transmitâncias entre 65 a 85% para filmes com menor e maior concentração de dopante, respectivamente.

Os coeficientes de absorção e banda gap dos filmes foram calculados e os valores estão mostrados na tabela 17 e na figura 60.

Tabela 17- Coeficientes de absorção das amostras F6, F12, F13, F14 e F15, depositadas a 400°C

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Porcentagem de dopante (%)	Coeficiente de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda Gap (eV)
F6	2,020	0	$4,89 \times 10^3$	3,50
F12	1,730	1	$3,51 \times 10^3$	3,52
F13	1,869	2	$3,87 \times 10^3$	3,52
F14	2,275	5	$2,90 \times 10^3$	3,96
F15	1,730	10	$1,65 \times 10^3$	3,98

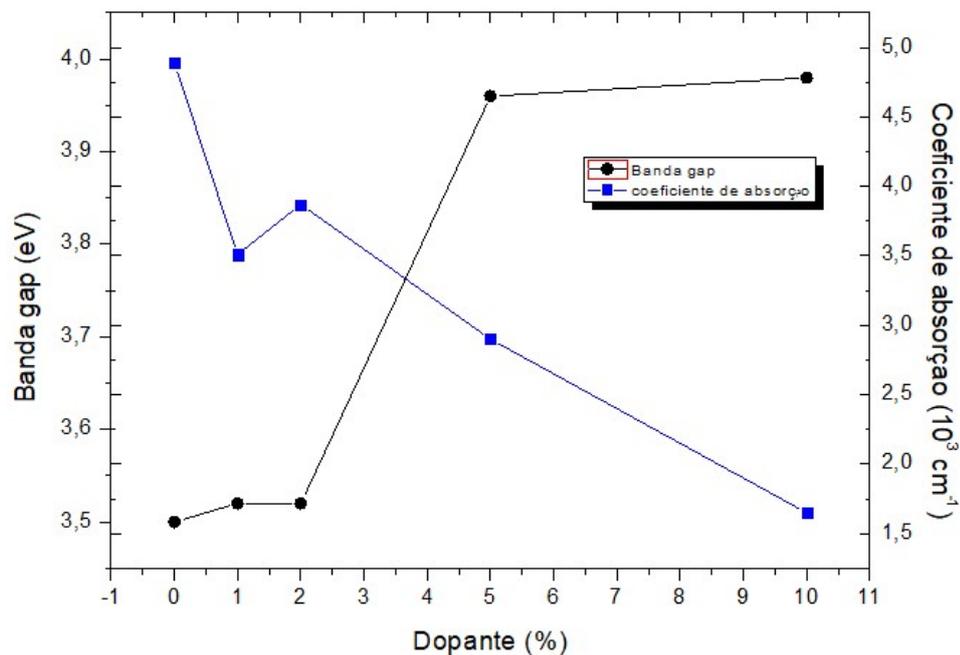


Figura 60-Gráfico da banda gap e coeficiente de absorção para filmes com diferentes concentrações de dopante depositados com temperatura de 450°C.

O coeficiente de absorção é parâmetro dependente tanto da espessura como da transmitância dos filmes, assim quanto maior o valor de transmitância, menor foi o valor de coeficiente de absorção encontrado. Comparando com valores obtidos para filmes depositados a 450°C, houve uma diminuição no valor de  $\alpha$ , causado principalmente pelo aumento da transmitância e redução da espessura desses.

Conforme pode ser observado analisando a tabela 16 e 17 e as figuras 58 e 60 houve uma tendência ao aumento da banda gap com o aumento do teor de dopante para para ambas as temperaturas de deposição.

Comparando os filmes obtidos para as duas temperaturas de deposição, pode-se observar que filmes depositados a 400°C apresentaram uma banda gap maior do que os que possuem mesmo grau de dopagem, mas foram depositados a 450°C.

Sharma et al (2016), avaliaram o gap ótico de filmes de níquel dopados com zinco e encontraram banda gap de 3,48 e 3,46 eV para filmes intrínsecos e dopados com 1% at. de óxido de zinco, sendo estes valores próximos aos encontrados neste trabalho. Já Manoucheri et al. (2016) depositou filmes pelo método de sputtering e encontrou gap de 3,58 para filme intrinco e 3,42 para filmes dopados com 2% at.

O comportamento encontrado, aumento da transmitância, aumento do gap ótico e diminuição do coeficiente de absorção com o aumento da dopagem do filmes foi diferente do padrão encontrado por Sharma et al (2016) e Manoucheri et al. (2016). Isso pode ter sido causado por diferença de parâmetros utilizado na deposição dos filmes, pelo sistema de deposição utilizado e pela espessura dos filmes, que no caso de Sharma et al. (2016) ficou na faixa de 280 nm.

Entretanto, Amor et al (2014) dopou filmes de NiO com magnésio, Sta el al. (2015) fez dopagem com lítio e Alshahrie et al. (2016) realizaram dopagem usando cádmio e todos encontraram comportamento das propriedades óticas semelhante aos encontrados neste trabalho. Aumento da transmitância e banda gap com o aumento da porcentagem de dopante. Amor et al (2016) justificaram essa tendência a possíveis fatores como a espessura dos filmes, tamanho de grão, propriedades estruturais e uma melhora na cristalinidade dos filmes.

#### 4.6- Número de mérito

As propriedades dos filmes finos são diretamente ligadas ao seu método e parâmetros de deposição, devido a isso ocorreram variações nos valores encontrados para resistividade elétrica, condutividade, transmitância e coeficiente de absorção. Como resistividade elétrica e coeficiente de absorção são parâmetros importantes na utilização de filmes como camada absorvedora em células solares, esses parâmetros foram utilizados para o cálculo do número de mérito para as amostras.

O número de mérito foi calculado a partir da equação 3.9. Foram utilizados coeficiente de absorção para 550nm. Os valores obtidos estão na tabela 18 e 19.

Tabela 18- Número de mérito de filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com fluxo de 0,5mL/min, tempo de deposição de 10 minutos, temperatura do substrato 400°C.

<b>Amostra</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega m</math>)</b>	<b>Coefficiente de absorção (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Número de mérito</b>
F6	1,45	$4,89 \times 10^3$	3,37
F12	1,43	$3,51 \times 10^3$	2,45
F13	1,26	$3,87 \times 10^3$	3,07
F14	1,96	$2,90 \times 10^3$	1,48
F15	6,16	$1,65 \times 10^3$	0,268

Tabela 19- Figura de mérito de filmes de  $Ni_xZn_{1-x}O$  com fluxo de 0,5mL/min, tempo de deposição de 10 minutos, temperatura do substrato 450°C.

<b>Amostra</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega m</math>)</b>	<b>Coefficiente de absorção (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Número de mérito</b>
F7	1,45	$5,61 \times 10^3$	3,87
F8	0,791	$4,73 \times 10^3$	5,98
F9	0,960	$3,04 \times 10^3$	3,17
F10	3,16	$2,79 \times 10^3$	0,883
F11	17,8	$3,20 \times 10^3$	0,180

Com base nas tabelas 18 e 19, pode -se observar que o aumento da porcentagem de dopante no filme interfere no coeficiente de absorção e resistividade dos filmes nas duas temperaturas de deposição, principalmente para os teores de dopagem de 5 e 10% at. Em ambos os casos, a resistividade elétrica dos filmes diminuiu para dopantes 1 e 2% at. e depois aumenta para dopagens acima de 5%. Já o coeficiente de absorção diminui com o aumento da dopagem para todos os filmes, em ambas as temperaturas de deposição.

O filme depositado a 400°C que apresentou o maior coeficiente de absorção e uma menor resistividade, obtendo maior valor de número de mérito foi o filme F6, filme intrínseco, já para filme depositado a 450°C essas características foi o dopado a 1% de Zn, sendo o maior valor de número de mérito para esse último. Uma análise gráfica relacionando a resistividade elétrica e coeficiente de absorção são apresentadas a seguir nas figuras 61 e 62.

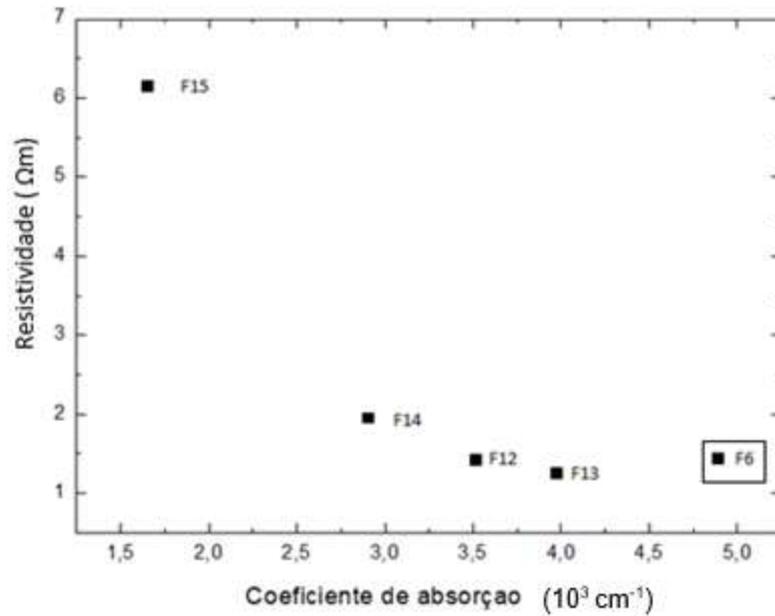


Figura 61- Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de  $\lambda=550\text{nm}$  dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  depositados a  $400^\circ\text{C}$  para diferentes graus de dopagem.

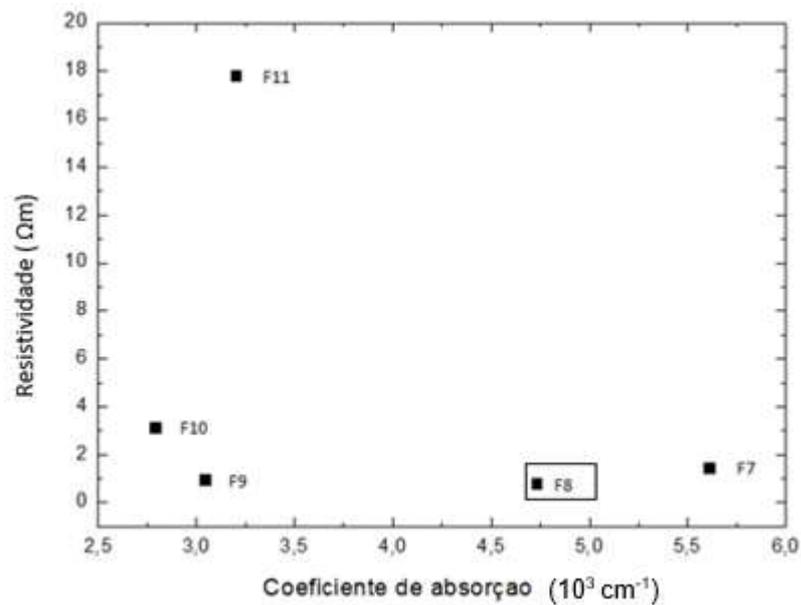


Figura 62-Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de  $\lambda=550\text{nm}$  dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  depositados a  $450^\circ\text{C}$  para diferentes graus de dopagem.

Assim, o filme F8, depositado a  $450^\circ\text{C}$  e dopado com 1% de Zn obteve o maior valor de número de mérito entre todos os filmes estudados, sendo o que

apresenta as melhores propriedades para um possível uso como camada absorvedora em células solares.

## CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e discutidos nesse trabalho pode-se concluir que os parâmetros de deposição escolhidos como a temperatura de deposição, molaridade e fluxo da solução e estequiometria dos filmes influenciam nas propriedades dos filmes de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .

A caracterização morfológica da superfície dos filmes mostrou que eles apresentaram aspecto contínuo, sem trincas e homogêneo em todas as temperaturas de deposição e graus de dopagem. Notou-se também que para percentuais de concentração de dopante de 5 e 10% at. ocorreu uma mudança na morfologia dos filmes, principalmente para temperatura de deposição de  $450^\circ\text{C}$ .

Todos os filmes estudados apresentaram características de semicondutor e apresentaram energia de ativação na faixa de 0,37 a 0,52 eV. A resistência de folha dos filmes dopados variou entre 617 a 17800  $\text{K}\Omega/\square$ . As amostras de NiO apresentaram variação de resistividade elétrica na faixa entre 1,34 a 7,93  $\Omega\text{m}$ . Para os filmes dopados o valor dessa propriedade variou entre 0,791 a 17,8  $\Omega\text{m}$ .

A transmitância ótica, coeficiente de absorção e banda gap dos filmes são influenciados pelos parâmetros de deposição, ocorrendo uma melhora na transmitância de acordo com o aumento de dopantes no filme e uma diminuição do seu coeficiente de absorção.

O filme F8 apresentou o melhor balanço de propriedades, 0,791  $\Omega\text{m}$  de resistividade e  $4,73 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  de coeficiente de absorção e banda gap 3,48 eV. Entretanto mesmo apresentando melhores propriedades, esse filme não apresentou coeficiente de absorção na ordem de  $10^4$  para utilizado como camada absorvedora em células solares, assim como citado por Dhankhar et al.(2014).

Os resultados obtidos demonstram que a técnica de spray-pirólise é uma técnica simples e eficiente para deposição de filmes e apresenta potencial para produzir filmes de óxido de níquel dopados com zinco para serem utilizadas como camada absorvedora de células solares, bastando apenas ajustar parâmetros de deposição para obtenção das propriedades requeridas.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros parâmetros de deposição dos filmes a fim de se obter coeficiente de absorção na faixa dos  $10^4$ .
- Investigar o efeito de tratamentos térmicos das amostras para melhora de suas propriedades.
- Realizar a medida de refletância dos filmes para se calcular o coeficiente de absorção de forma mais precisa.
- Medir a mobilidade e a concentração dos portadores dos filmes por medida de efeito de Hall.
- Realizar a caracterização estrutural dos filmes.

## CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alshahrie, A., Yahia, I. S., Alghamdi, A. Al Hassan, P. Z., (2016). Morphological, structural and optical dispersion parameters of Cd-doped NiO nanostructure thin film. *Optik*. 127: 5105-5109.

Amor, B. M., Boukhachem, A., Boubaker, K. Amlouk, M. (2014). Structural, optical and ac electrical studies on Mg-doped NiO thin films for sensitivity applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 27: 994-1006.

Beckel, D., Dubach, A., Studart, A.R., Gauckler, L.J., (2006). Spray pyrolysis of  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  thin film cathodes. *Journal of Electroceramic*. v. 16, p. 221 – 228.

Benramache, S. Belahssen, O., Arif, A., Guettaf, A. (2013). A correlation for crystallite size of undoped ZnO thin film with the band gap energy – precursor molarity – substrate temperature. *Optik* . 125: 1303- 1306.

Callister, W. D. (2002). *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 5ed. Rio de Janeiro, LTC. 578p.

Cattin, L., Reguig, B.A. , Khelil, A., Benchouk, K., Bernède, J.C.( 2008). Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions. *Applied Surface Science*. 254:5814-5821.

Das, M.R., Mukherjee, A. Mitra, P. (2017). Structural, optical and ac electrical characterization of CBD synthesized NiO thin films: Influence of thickness. *Physica E*. 93: 243-251.

Desai, J.D., Min, Sun-ki., Jung, K.wang-Deag, Joo, Oh-Shim. (2006) Spray pyrolytic synthesis of large area NiO<sub>x</sub> thin films from aqueous nickel acetate solutions. *Surface Science* 253: 1781-1786.

Dhankhar, M. Singh, O.P., Singh, V.N. (2014) Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 40: 214-223.

Dias, C. A. C. M., *Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínseco e dopados com alumínio e boro*. Dissertação de mestrado. Campos dos Goytacazes- RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense. 105p.

Dogan, D.D., Caglar, Y., Ilican, S., Caglar M. (2011) Investigation of structural, morphological and optical properties of nickel zinc oxide films prepared by sol-gel method. *Jornal of Alloys and Compounds*. 509:2461-2465.

Ferreira, F. F. (1998). *Estrutura e intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos*. Dissertação de mestrado. São Paulo – SP, Universidade de São Paulo, 145p.

Ghensev, A. (2006). *Materiais e processo de fabricação de células fotovoltaicas*. Lavras- MG, Universidades Federal de Lavras – UFL- 154p.

Giroto, E. M., Santos, I. A. (2002) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*. 25:639-647.

Green, M.A. (2000) Photovoltaics: technology overview. *Energy Police*. 28: 989- 998.

Haacke, G. (1977) Transparent conducting coatings. *Annual Review of Materials Science*. 7: 73-93.

Herissi,L. Hadjeris,L. Aida, M.S., Bougdira, J. (2015). Properties of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 605:116-120.

Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H. (1995) O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*. São Paulo. 18:171-180.

Huen, P., Daoud, W.A. (2017). Advances in hybrid solar photovoltaic and thermoelectric generators. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 72: 1295-1302.

Jagadish, C., Pearton, S. (2006). Basic Properties and Applications of ZnO  
*In* : Coleman, V.A., Jagadish, C. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: Processing, properties and applications* . 1 ed. Elsevier p. 1-19.

Jang, W.L., Lu, M.Y., Hwang, W.S., Chen, W.C. (2010) Electrical properties of Li-doped NiO films. *Journal of the European Ceramic Society*. 30: 503-508.

Kim, H., Park, J.E., Patel, M., Kim, H., Kim, S.K.B., Lim, D., Kim, J. (2016) Optically transparent and electrically conductive NiO window layer for Si solar cells. *Materials Letters*. 174:10-13.

Krunks, M. Soon, J., Unt, T., Mere, A., Mikli, V. (2014) Deposition of p-type NiO films by chemical spray pyrolysis. *Vacuum*. 107:242-246.

Lacerda, J.S., Bergh, J.C.J.M. (2016) Diversity in solar photovoltaic energy: Implications for innovation and policy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 54:331-340.

Li, L., Zhai, T., Bando, Y., Golberg, D. (2012) Recent progress of onedimensional ZnO nanostructured solar cells. *Nano Energy*. 1:91-106.

Loukil, A. Boukhachem, A., Amor, M. B., Ghamnia, M., Raouadi, K. (2016) Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows. *Ceramics International*. 42: 8274-8289.

Mahmoud, S.A, Akl, A.A., Kamal, H., Abdel-Hady, K. (2002) Opto-structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Physica B*. 311: 366-375.

Manouchehri, I., Alshiaa S. A. O., Mehrparparvar, D., Hamil, M.I., Moradian R. (2016) Optical properties of zinc doped NiO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Optik*. 127: 9400-9406.

Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Gonçalves, R.R., Messaddeq Y., Ribeiro, S.J.L. (2003). Filmes de Titânio-Silício preparados por "spin" e "dip-coating". *Química Nova*. 26:674-677.

Nguyen, T.T.N., Chen, Y.H., He, J.L. (2014) Preparation of inkjet-printed titanium monoxide as p-type absorber layer for photovoltaic purposes. *Thin Solid Films*. 572: 8-14.

Noonuruk, R. Techitdheera, W., Pecharapa, W. (2012) Characterization and ozone-induced coloration of  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*. 520: 2769-2775.

Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm M. F., Steiner, T. (2004) ZnO: growth, doping & processing. *Materials Today*. 7: 34-40.

Ohring, M. (1991) *The Materials Science of Thin Films : deposition and structure*. 2 ed. San Diego, Academic Press. 794p.

Park, J.E., Kim, H. (2003) Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and  $Ni_{1-x}Zn_xO$  thin films. *Crystal Growth*. 258: 380-384.

Patil, P.S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*. 59: 185-198.

Pinho, J.T., Galdino, M. A. (2014). *Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos, 2 ed. Rio de Janeiro*. Centro de referência para energia solar e eólica Sérgio Brito. 530p.

Rezende, S. M. (2004). *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2 ed. São Paulo, Livraria da Física. 541p.

Rocha, O. P., (2017). *Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas*. Tese de doutorado. Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense. 151p.

Róz, A. L., Ferreira, M., Leite, F. L., Oliveira, O. N. (2015). *Grandes áreas da nanociência e suas aplicações*. 1 ed. Rio de Janeiro, Elsevier, volume 2. 267p.

Sabino, M. E. L. (2007). *Desenvolvimento de filmes finos de óxido condutores e transparentes de ZnO para aplicação em células solares*. Dissertação de mestrado, Belo Horizonte – MG, Universidade Federal de Ouro Preto, 142p.

Sampaio, P.G.V., González, M.O.G. (2017) Photovoltaic solar energy: conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 74:590-601.

Seshan, K. (2002). *Handbook of thin film deposition processes and techniques: Principles, methods, equipment and applications*. 2ed. New York, Noyes Publications. 656p.

Sharma, R. Acharya A.D., Shivastava S.B., Patidar, M.M., Gangrade, M., Shripathi, T., Ganesan V. (2016) Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis. *Optik* 127: 4661-4668.

Sharma, R. Acharya A.D., Shivastava S.B., Shripathi, T., Ganesan V. (2014). Preparation and characterization of transparent NiO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Optik*. 125: 6751-6756.

Sta, I., Jlassi, M., Kandyla, M., Koralli, P., Allagui, R., Kompitsas, M., Ezzaouia, H. (2015) Hydrogen sensing by sol-gel grown NiO and NiO:Li thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 626: 87-92.

Tauc, J. (1972) *Optical Properties of Solids*. Amsterdam: North-Holland.

Wang, X.B., Song, C., Li, D.M., Geng, K.W., Zeng, F., Pan F. (2006) The influence of different doping elements on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film. *Surface Science*. 253 :1639–1643.

You, Y. Z., Choi, D. H., Jang, H. S., Lee, J. H., Kim, D. (2008) Electrical and optical study of ITO films on glass and polymer substrates prepared by DC magnetron sputtering type negative metal ion beam deposition. *Materials Chemistry and Physics*. 107: 444-448.

