

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
ÓXIDO DE ZINCO INTRÍNSECOS E DOPADOS COM ALUMÍNIO
E BORO**

Claudio André Chagas Martins Dias

**UNIVERSIDADE ESTADUAL NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO - UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO / 2005**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
ÓXIDO DE ZINCO INTRÍNSECOS E DOPADOS COM ALUMÍNIO
E BORO**

Claudio André Chagas Martins Dias

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO
NORTE FLUMINENSE, COMO PARTE
DAS EXIGÊNCIAS PARA OBTENÇÃO
DE TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO/2005

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO INTRÍNSECOS E DOPADOS COM ALUMÍNIO E BORO

Claudio André Chagas Martins Dias

“Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre (M.Sc) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 21 de outubro de 2005

Comissão examinadora:

Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz
D.Sc. – Engenharia Metalúrgica – IME – RJ

Prof. José Nilson França de Holanda
D.Sc. – Engenharia de Materiais – UENF – CCT – LAMAV

Prof. Marcelo Gomes da Silva
D.Sc. – Física – UENF – CCT – LCFIS

Prof. Herval Ramos Paes Jr. – Orientador
D.Sc. - Engenharia de Materiais – UENF – CCT – LAMAV

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pois sem eles não estaria aqui.

A minha esposa, pela compreensão e auxílio, nas horas mais difíceis.

Ao professor Herval Ramos Paes Jr. pela orientação, paciência e amizade no decorrer deste trabalho.

Ao professor e coordenador do PPGEEM Marcello Filgueira pelo apoio na utilização do laboratório e de sua ajuda inesquecível para possibilitar esta defesa.

Ao professor Ângelus Giuseppe pela ajuda no MEV.

Ao CBB e CCTA pela utilização do espectrofotômetro.

Ao CCT, em especial a D.Sc. Rosane Manhães pela caracterização por difração de raios-X.

Aos colegas do laboratório Vítor, Selma, Sarah, César, Cátia e em especial ao Josemar, pelo apoio e auxílio em muitas medições.

A grande amiga, professora Jora pela ajuda na correção final.

ÍNDICE GERAL:

AGRADECIMENTOS	ii
ÍNDICE GERAL	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – O ÓXIDO DE ZINCO	3
2.2 – APLICAÇÕES DO ZnO	6
2.2.1 – SENSORES DE GÁS	6
2.2.2 – CÉLULAS SOLARES	7
2.2.3 – ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (TCO)	8
2.3 – PROPRIEDADES DOS FILMES DE ZnO	11
2.3.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS FILMES DE ZnO.....	11
2.3.2 – PROPRIEDADES ÓTICAS DOS FILMES DE ZnO	17
2.3.2.1- EFEITO BURSTEIN-MOSS	27
2.3.3 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DE ZnO	28
2.3.3.1 - EFEITO HALL	35
2.3.3.2 - MÉTODO DA SONDA DE QUATRO PONTAS	37
2.4 – EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE ZnO	40
2.5 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	45
2.5.1 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR VAPOR (CVD)	46
2.5.2 - SPRAY-PIRÓLISE	46
2.5.3 - DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR VAPOR E COMBUSTÃO (CCVD) ...	47
2.5.4 – DEPOSIÇÃO FÍSICA POR VAPOR (PVD)	48
2.5.4.1 – PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (SPUTTERING)	49
2.5.4.2 – EVAPORAÇÃO	50
2.5.5 – SOL-GEL	50
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .	52

3.1 – METODOLOGIA	52
3.1.1 – OBTENÇÃO DE FILMES DE ZnO	53
3.1.1.1 – PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	53
3.1.1.2 – PREPARO E DOPAGEM DA SOLUÇÃO DE PARTIDA	53
3.1.1.3 – DEPOSIÇÃO DE FILMES DE POR SPRAY-PIRÓLISE	54
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	57
3.2.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	57
3.2.2 – CARACTERIZAÇÃO ÓTICA	58
3.2.3 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	60
3.2.4 - DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE CONDUÇÃO.....	63
3.2.5 - FIGURA DE MÉRITO	63
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .	65
4.2 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	67
4.2.1- VARIAÇÃO DA CONDUTÂNCIA ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	67
4.2.2 - RESISTÊNCIA DE FOLHA	83
4.3 - CARACTERIZAÇÃO ÓTICA	87
4.4- GAP ÓTICO DE ENERGIA	96
4.5- FIGURA DE MÉRITO	99
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	102
SUGESTÕES	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

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 FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO INTRÍNSECOS E DOPADOS COM ALUMÍNIO E BORO

Claudio André Chagas Martins Dias

21 de outubro de 2005

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro foram depositados pela técnica de spray-pirólise e caracterizados visando sua aplicação como óxido condutor transparente (TCO). Os filmes que apresentaram melhores resultados foram os dopados na solução com concentração de 1% at. de Alumínio e 0,5% at. de Boro, depositados respectivamente nas temperaturas de 550 e 500°C e tratados termicamente em vácuo. Foram obtidos valores de resistividade de $1, 21 \times 10^{-2}$ e $6,97 \times 10^{-3}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, para uma transmitância ótica de 48% para comprimentos de onda de 550nm. Os valores médios encontrados da energia de ativação para condução de portadores nos filmes (E_{at}) de ZnO intrínsecos para região de temperaturas elevadas, como depositados, situaram-se em 0,760 eV, enquanto que para os filmes de ZnO dopados com Alumínio e Boro foram de 0,272 e 0,295 eV, respectivamente. Ainda, os filmes na condição de como depositados, na região de temperaturas mais baixas, foram encontrados valores médios de 0,054, 0,069 e 0,043 eV para os intrínsecos, dopados com Alumínio e Boro, respectivamente. O tratamento térmico provoca a redução da E_{at} nas regiões de altas e baixas temperaturas nos filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio, enquanto que para os filmes dopados com Boro os valores de E_{at} praticamente não se alteraram. A energia de GAP ótico situou-se entre 3,0 e 3,29 eV para todos os filmes analisados neste trabalho.

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 ZINC OXIDE THIN FILMS
INTRINSIC AND DOPED WITH ALUMINUM AND BORON**

Claudio André Chagas Martins Dias

October 21st, 2005.

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Zinc oxide thin films intrinsic (ZnO) and doped with Aluminum (ZnO:Al) and Boron (ZnO:B) were deposited by spray-pyrolysis technique and characterized seeking its application as transparent conductive oxide (TCO). The films that presented better results were ZnO:Al (1 at.%) and ZnO:B (0.5 at.%) deposited at substrate temperatures of 550 and 500°C, respectively, and heat treated in vacuum. Electrical resistivity of 1.21×10^{-2} and $6.97 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively, and optical transmittance of 48% for wavelengths around 550nm were obtained. The average value of the activation energy for carrier transport in as deposited ZnO films (E_{at}) for high temperatures range was 0,760 eV. While for ZnO:Al and ZnO:B were obtained 0.272 and 0.295 eV, respectively. For as deposited films in lower temperatures range were obtained average values of 0.054, 0.069 and 0.043 eV for ZnO, ZnO:Al and ZnO:B, respectively. The heat treatment decrease the E_{at} value in both temperature ranges in ZnO and ZnO:Al films, while for ZnO:B films the values of E_{at} didn't change. The optical GAP energy ranges between 3.0 and 3.29 eV for intrinsic and doped films.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	(a) Célula unitária do ZnO, (b) Posicionamento atômico dos átomos de Zn e O.....	3
Figura 2:	Foto do mineral Zincita.....	4
Figura 3:	Diagrama de bandas de energia do ZnO intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos	5
Figura 4:	Espectro de difração de raios-X obtidos para filmes de ZnO a temperaturas de 210, 280, 300, 320, 380, 420 e 440°C por Spray-Pirólise.....	12
Figura 5:	Espectro de difração de raios-x de filmes de ZnO depositados por Magnetron Sputtering em diferentes temperaturas de substrato.....	13
Figura 6:	Difratogramas de raios-X para filmes de ZnO:Al e ZnO:In depositados por Spray-Pirólise à temperatura de 322°C em função da concentração de dopante.....	14
Figura 7:	Micrografia obtidas por MEV da superfície de filmes de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas: a) 207°C, b) 257°C, c)327°C, d) 397°C	15
Figura 8:	Micrografia por MEV à partir de elétrons secundários mostrando a topografia de filmes de ZnO: a) ZnO intrínseco, b) ZnO:Al, c)ZnO:In depositados a 500°C	15
Figura 9:	Micrografias de superfície para filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al depositados sobre substratos de vidro: a) intrínseco, b)1%, c)3%, d)5%, e)7%, f)10% e g)15% at.	16
Figura 10:	Filmes Finos de ZnO:B depositados por Spray-Pirólise sobre vidro com e sem tratamento térmico nas seguintes concentrações: (a) ZnO:B 0,5% at. com tratamento térmico, b) ZnO:B 1% at. sem tratamento térmico, c) ZnO:B 1% at. com tratamento térmico, d) ZnO:B 2%at. com tratamento térmico.....	17
Figura 11:	Diagrama esquemático dos fenômenos que ocorrem	

após a incidência de uma radiação em um filme fino, onde a, b e c representam respectivamente: ar, filme fino e substrato.....	18
Figura 12: Gráfico $(\alpha(h\nu))^2$ pela energia do fóton $(h\nu)$ para determinação do GAP ótico do ZnO.....	21
Figura 13: Espectro de transmitância ótica para filmes de ZnO depositados a diferentes temperaturas de substrato através da técnica de RF Magnetron Sputtering.....	22
Figura 14: Espectro de Transmitância e Refletância dos filmes de ZnO dopados com Índio depositados a 300 e 450°C.....	23
Figura 15: Curva de transmitância para filmes de ZnO:Al (4%at.) em relação à temperatura do substrato.....	24
Figura 16: Espectro da transmitância dos filmes de ZnO:Al (1% at.) e ZnO:Ga (2,7% at.).....	25
Figura 17: Espectro da transmitância para filmes a) ZnO:B (0,5% at.), b) ZnO:B (0,75% at.), c) ZnO:B (1% at.), d) ZnO:B (1,25% at.), e) ZnO:Al (2% at.).....	26
Figura 18: Espectro da transmitância em relação ao comprimento de onda de amostras de ZnO:B (0-10%at.).....	27
Figura 19: Gráfico de $\ln\sigma \times 1/T$, para um semiconductor extrínseco do tipo N.....	31
Figura 20: Gráfico $\ln\sigma \times 1000/T$ para determinar a energia de ativação do elétron para ocorrer o processo de condução.....	33
Figura 21: Variação da energia de ativação com a concentração de Alumínio em filmes de ZnO:Al.....	33
Figura 22: Esquema para determinação da voltagem Hall.....	35
Figura 23: Arranjo para medida de resistividade elétrica pelo método de 4 pontas colineares.....	38
Figura 24: Difratograma de raios-x para filmes de ZnO:Al (1,18% at.) após tratamento térmico em atmosfera de Hidrogênio a 400°C por 1h.....	41
Figura 25: Efeito das atmosferas referentes ao tipo de tratamento	

	térmico sobre a mobilidade e a concentração de portadores em filmes de ZnO, ZnO:Al e ZnO:In.....	42
Figura 26:	Variação do coeficiente de absorção dos filmes finos: a) ZnO:In, b) ZnO:Al e c) ZnO intrínseco.....	44
Figura 27:	Variação da Energia de GAP ótico dos filmes de ZnO intrínsecos, ZnO:Al e ZnO:In em relação à atmosfera referente ao tipo de tratamento térmico.....	45
Figura 28:	Diagrama de blocos de um sistema de deposição por spray-pirólise.....	47
Figura 29:	Esquema do processo de deposição de filmes finos pelo método CCVD.....	48
Figura 30:	Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes finos de ZnO.....	52
Figura 31:	Esquema do sistema de deposição de filmes finos por spray-pirólise na oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF.....	55
Figura 32:	Esquema de um difratômetro de raios – X.....	58
Figura 33:	Esquema de um espectrofotômetro de duplo feixe	59
Figura 34:	Esquema de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para medição da resistência dos filmes de ZnO.....	61
Figura 35:	Esquema da caixa de medida que contém o amplificador operacional em configuração inversora.....	61
Figura 36:	Dimensões características de um filme fino.....	62
Figura 37:	Espectro de difração de raios-X de filmes de ZnO intrínseco e dopados com Alumínio de 0 a 5% depositados a 450°C.	66
Figura 38:	Espectro de difração de raios-X de filmes de ZnO intrínseco e dopados com Boro de 0 a 3% depositados a 450°C.	67
Figura 39:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos como depositados em função da temperatura de substrato.....	68

Figura 40:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filme fino de ZnO intrínseco depositado a temperatura de 500°C e tratado termicamente.....	70
Figura 41:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1 a 5% at.) depositados na temperatura de 450°C, na condição como depositados	71
Figura 42:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1 a 5% at.) depositados na temperatura de 500°C, na condição como depositados	72
Figura 43:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1 a 5% at.) depositados na temperatura de 550°C, na condição como depositados	73
Figura 44:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio (1, 2 e 5% at.) tratados termicamente, depositados na temperatura de substrato de 550°C	75
Figura 45:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0, 5 a 3% at.) depositados na temperatura de 450°C, na condição como depositados.....	77
Figura 46:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0, 5 a 3% at.) depositados na temperatura de 500°C, na condição como depositados.	78
Figura 47:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0, 5 a 3% at.) depositados na temperatura de 550°C, na condição como depositados.....	79
Figura 48:	Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO dopados com Boro (0,5	

	e 2% at.) tratados termicamente, depositados a 500 e 550°C.....	81
Figura 49:	Valores da energia de ativação para as regiões altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.....	82
Figura 50:	Comparação entre as energias de ativação média entre os filmes como depositados e tratados termicamente para as regiões de altas e baixas temperaturas respectivamente.....	83
Figura 51:	Valores de resistência de folha para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1 - 5%) depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.....	84
Figura 52:	Valores de resistência de folha para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0 - 3% at.) depositados as temperaturas de 450, 500 e 550°C.....	85
Figura 53:	Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.....	88
Figura 54:	Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio nas concentrações de 0 a 5% at. depositados a temperatura de 450°C.....	89
Figura 55:	Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio nas concentrações de 0 a 5% at. depositados a temperatura de 500°C.....	90
Figura 56:	Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio nas concentrações de 0 a 5% at. depositados a temperatura de 550°C.....	91
Figura 57:	Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Boro nas concentrações de 0 a 3% at. depositados a temperatura de 450°C.....	92
Figura 58:	Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Boro nas concentrações de 0 a 3% at.	93

	depositados a temperatura de 500°C.....	
Figura 59:	Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO dopados com Boro nas concentrações de 0 a 3% at. depositados a temperatura de 550°C.....	94
Figura 60:	Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio e Boro tratados termicamente.....	95
Figura 61:	Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes de ZnO 500°C, ZnO 550°C, ZnO:Al 1% 550°C e ZnO:B 0,5% 500°C.....	96
Figura 62:	Variação do GAP ótico com a concentração para filmes de ZnO dopados com Alumínio, na condição de como depositados, em função da temperatura de deposição	97
Figura 63:	Variação do GAP ótico com a concentração para filmes de ZnO dopados com Boro, na condição de como depositados, em função da temperatura de deposição	98
Figura 64:	Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes finos de ZnO tratados termicamente.....	98
Figura 65:	Figura de mérito da resistência de folha com a transmitância ótica para comprimentos de onda de 550nm para filmes finos de ZnO tratados termicamente....	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Propriedades físicas e químicas de um cristal de ZnO.....	4
Tabela 2:	Valores de transmitância ótica para alguns filmes finos de ZnO dopados com Alumínio depositados por spray-pirólise.....	25
Tabela 3:	Apresentação da variação do GAP ótico do ZnO intrínsecos e dopados através da concentração de dopantes.....	28
Tabela 4:	Valores de Resistividade elétrica de filmes de ZnO intrínsecos na condição como depositados em relação ao método de deposição, tipo de substrato e referência correspondente.....	32
Tabela 5:	Valores de mobilidade e resistividade elétrica para filmes de ZnO em relação a dopagem, método de deposição, tipo de substrato e referência.....	35
Tabela 6:	Valores de F_3 para determinação de resistividade elétrica em filmes finos retangulares de comprimento a , espessura d e distância s entre as pontas.....	39
Tabela 7:	Valores de F_4 para determinação de resistividade elétrica para filmes finos com $w \equiv s$ ou $w > s$	39
Tabela 8:	Valores de resistividade elétrica inicial e após o tratamento térmico de filmes finos ZnO:Al em relação à técnica de deposição, tipo e tempo de tratamento térmico	43
Tabela 9:	Figuras de mérito encontradas na literatura	64
Tabela 10:	Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos como depositados.....	69
Tabela 11:	Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO dopados com Alumínio como depositados com suas respectivas concentrações.....	74

Tabela 12: Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO dopados com Alumínio depositados a 550°C e tratados termicamente, em suas respectivas concentrações.....	76
Tabela 13: Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO dopados com Boro como depositados com suas respectivas concentrações	80
Tabela 14: Comparação da resistência de folha de filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro nas condições como depositados e tratados termicamente	86
Tabela 15: Melhores resultados resistividade elétrica de filmes finos de ZnO:B encontrados na literatura consultada	87
Tabela 16: Valores encontrados de GAP ótico para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados tratados termicamente em vácuo.....	99
Tabela 17: Figura de mérito para os melhores filmes tratados termicamente.....	100

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxido de zinco (ZnO) são de grande interesse para a área técnico-científica, pois podem ser utilizados em diversas aplicações como dispositivos opto-eletrônicos, transdutores ultra-sônicos, sensores de gás, células solares e óxidos condutores transparentes.

Um bom óxido condutor transparente (TCO) deve possuir duas características essenciais, uma elevada transmitância ótica (maior que 80%) na região do espectro visível e uma baixa resistividade elétrica (menor ou igual a 10^{-3} Ω .cm). O ZnO possui excelentes características para utilização como TCO, quando o mesmo sofre uma dopagem com um elemento químico apropriado (Chopra et al, 1983).

Atualmente, a utilização de óxidos condutores transparentes é de extrema importância para dispositivos como cristal-líquido, “displays” planos e janelas de células solares, possibilitando uma elevada captação luminosa com baixa resistência elétrica de contato com os terminais do dispositivo.

Diversas técnicas são utilizadas para a produção de filmes de ZnO, como Pulverização Catódica (Sputtering), Evaporação, Deposição Química por Vapor, Pulsos de Laser, Sol-Gel, Spray Pirólise, entre outras. A técnica de Spray Pirólise é a que será utilizada neste trabalho. Sua grande vantagem em relação às demais é a facilidade de manuseio do equipamento, baixo custo e a não necessidade de utilização de vácuo durante a deposição.

O objetivo principal da presente dissertação consiste em produzir e caracterizar os filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro, investigando a dependência dos resultados obtidos em relação à concentração dos dopantes e a temperatura do substrato. Também será avaliada a influência do tratamento térmico nas propriedades elétricas e óticas dos filmes.

O trabalho justifica-se, pois os dispositivos optoeletrônicos, como células solares e “displays” planos possuem um bom mercado e requerem filmes finos como óxidos condutores transparentes. Além disto, a possível identificação, entre Alumínio e Boro, como melhor dopante do ZnO, onde este pode ser no futuro um

bom candidato à substituição dos óxidos atualmente mais usados, como o óxido misto de índio e estanho (ITO), óxido de estanho (SnO_2) e óxido de índio (In_2O_3), devido principalmente a sua grande abundância natural, baixo custo, alta estabilidade eletroquímica e além de não ser um material tóxico.

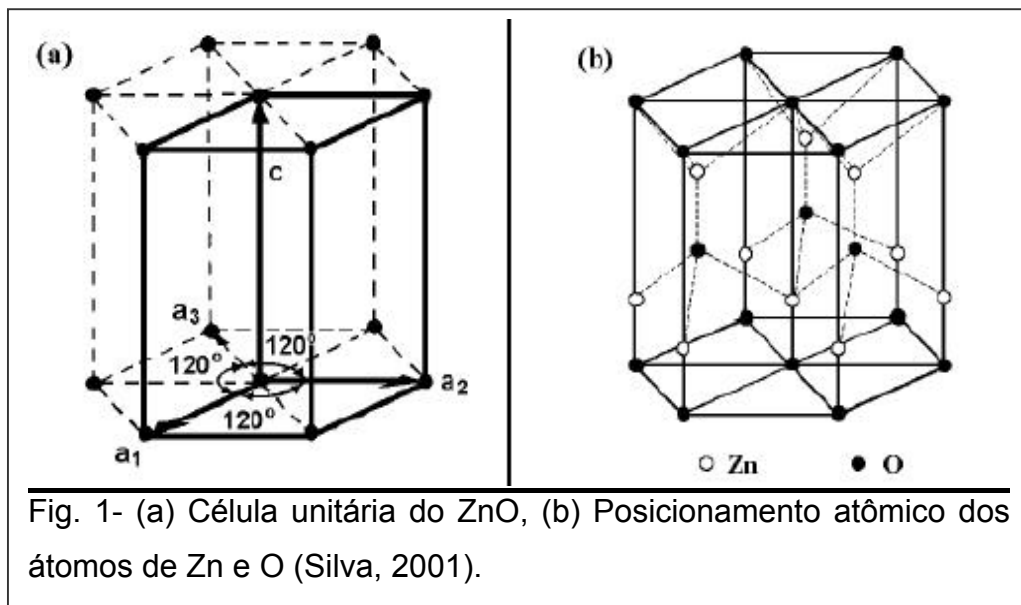
A dissertação apresenta no capítulo 2, as principais características estruturais, óticas e elétricas de filmes de óxido de zinco, bem como os efeitos do tratamento térmico sobre estas características, além da apresentação das principais técnicas de deposição de filmes, com destaque para a técnica de deposição por Spray Pirólise. No capítulo 3 será apresentada a metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes. No capítulo 4, serão discutidos os resultados das caracterizações estrutural, elétrica e ótica. No capítulo 5 serão apresentadas as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O ZnO é um material cerâmico semiconductor do tipo N com um intervalo de energia entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução da ordem de 3,3 eV (Jayaraj et al, 2002) e com elevada resistividade elétrica, quando intrínseco, que apresenta elevado potencial de utilização em células fotovoltaicas, “displays” planos, dispositivos piezoelétricos e sensores de gás.

Sua estrutura é cristalina hexagonal compacta do tipo wurtzita (fig. 1) com átomos de oxigênio dispostos em estrutura hexagonal e átomos de zinco compondo a metade das posições intersticiais tetragonais, possuindo o mesmo arranjo relativo dos átomos de oxigênio (Heiland et al, 1958).



O ZnO é encontrado na natureza sob a forma de um mineral conhecido como zincita (fig. 2). Pode ser obtido pela queima do seu minério na presença de ar ou pela calcinação do hidróxido de zinco, carbonato de zinco ou nitrato de zinco (Heiland et al, 1958), além de um processo conhecido como ustulação, que consiste no aquecimento do ZnS na presença de oxigênio produzindo o ZnO e SO₂ (Canto, 1996).

O ZnO começou a ser utilizado em 1780 como pigmento de tinta com o objetivo de evitar o envenenamento por Chumbo dos trabalhadores, porém somente em 1845 é que foi utilizado de forma regular na fabricação de tintas.

A tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do ZnO.

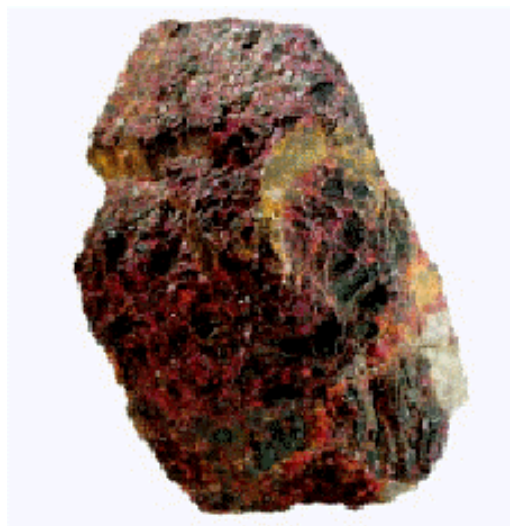


Fig. 2: Foto do mineral Zincita (Canto, 1996).

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas de um cristal de ZnO (Heiland et al,1958).

Propriedade	Dados
Estrutura Cristalina	Hexagonal, wurtzita
Constante de rede	$a = 3,249 \text{ \AA}$ $c = 5,204 \text{ \AA}$ $c/a = 1,600$
Distância entre os íons vizinhos de Zn^{2+} e O^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> • na direção $c = 1,96 \text{ \AA}$ • na direção dos três vizinhos remanescentes, $d = 1,98 \text{ \AA}$
Peso Molecular	$\text{Zn} = 65,38$ $\text{O} = 16,00$ $\text{ZnO} = 81,38$
Massa específica	$5,62 - 5,78 \text{ g/cm}^3$
Pressão de vapor	12 Torr a 1500°C 1 Torr a 1400°C
Ponto de fusão	Aproximadamente 2000°C

Tipicamente o filme de ZnO é um semicondutor do tipo N, principalmente devido à ausência de alguns átomos de oxigênio na estrutura cristalina, contribuindo para um desvio estequiométrico, ou seja, ocorre o deslocamento de átomos de Zn para os interstícios da rede cristalina. Os íons

intersticiais de zinco e as vacâncias de oxigênio atuam eletronicamente no ZnO de modo semelhante às impurezas doadoras em semicondutores extrínsecos (Nóbrega, 1990).

Na figura 3 são apresentados os estados permitidos relacionados a alguns tipos de defeitos que ocorrem no ZnO com suas respectivas posições energéticas na banda proibida (GAP). Os principais defeitos são as vacâncias de oxigênio (V_o) e vacâncias de Zn, produzindo Zn^0 intersticial e íons de zinco provocando alguns estados permitidos no GAP.

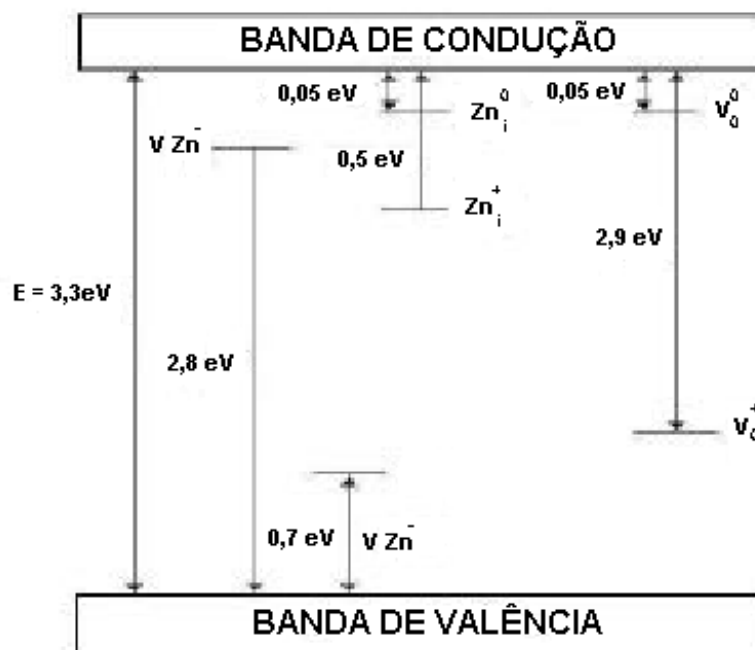


Fig. 3 - Diagrama de bandas de energia do ZnO intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos (Silva, 2001).

Legenda:

Zn_i^0 – Zinco metálico intersticial, V_o^0 – Vacâncias de O_2 , Zn_i^+ – Íon de Zinco intersticial V_o^+ – Vacâncias de íons O_2^+ , V_{Zn^-} - Vacâncias deixadas pelo Zinco intersticial.

2.2 - APLICAÇÕES DO ZnO

O ZnO possui diversas aplicações, como células solares, “displays” de cristal líquido, sensores de gás, dispositivos opto-eletrônicos e transdutores de ondas acústicas. Na sua obtenção na forma de filme utilizam-se várias técnicas como Pulverização Catódica (Sputtering), método Sol-Gel, CVD (deposição química por vapor), CCVD (deposição química por vapor e combustão), Spray-pirólise, entre outras (ver item 2.5). Este material é um bom candidato a substituir o óxido misto de Índio e Estanho (ITO) e o Óxido de Estanho (SnO₂) como óxido condutor transparente (Martinez, 1997).

2.2.1- SENSORES DE GÁS

Um dispositivo sensor de gás consiste tipicamente de um filme de óxido de metal sobre um substrato “isolante”, formando um contato óxido/semicondutor onde são aplicados os respectivos eletrodos também metálicos. Estes contatos exibem uma variação na condutividade elétrica quando ocorre uma mudança na concentração de gás no ambiente. Os principais gases detectados por este dispositivo são : O₂, CO, CO₂, H₂, H₂S, álcoois e hidrocarbonetos (Chopra et al, 1983).

O mecanismo de variação da condutividade elétrica na junção ou contato consiste na transferência direta de elétrons do gás adsorvido para o óxido/ semicondutor, ou devido a reação do gás adsorvido com o oxigênio proveniente das vacâncias de ZnO, previamente quimisorvido. O mecanismo funciona da seguinte forma para um caso particular com oxigênio: inicialmente ocorre a “adsorção química de oxigênio sobre o filme de ZnO”. Átomos de oxigênio provocam a produção de moléculas de água, liberando elétrons no processo, provocando um aumento na condutividade do ZnO (Basu e Dutta , 1994).



Quando se adiciona um filme metálico, por exemplo de Paládio (Pd) ou Platina (Pt), observa-se uma amplificação considerável na sensibilidade do elemento sensor, que está relacionada a dissociação catalítica do metal, onde através da produção de moléculas de água, a liberação de elétrons ocorre mais rapidamente. Estes portadores são dirigidos para o ZnO, aumentando a corrente na interface ZnO/p-Si, modificando o nível de Fermi que se posiciona mais próximo à banda de condução, e conseqüentemente produzindo uma elevação na condutividade do óxido (Basu e Dutta , 1994).

2.2.2- CÉLULAS SOLARES

As células solares são dispositivos que tem o objetivo transformar radiação eletromagnética, em sua maioria da região visível do espectro de luz (3000 Å a 10000 Å), em energia elétrica, através de uma junção PN.

Para um semicondutor intrínseco, ou seja, sem sofrer nenhum tipo de dopagem, o nível de Fermi encontra-se próximo ao centro da zona proibida (GAP). Quando um átomo é excitado por qualquer tipo de energia (térmica, luminosa, etc.), elétrons conseguem passar da banda de valência para a de condução, desde que a energia de excitação seja maior que o valor do “GAP” do material. Assim sendo, este elétron ao atingir a banda de condução deixa uma lacuna na banda de valência, e este se torna livre na banda de condução.

Ao unir os semicondutores tipos N e P ocorrerá um fluxo de portadores majoritários, buracos para o lado N e elétrons para o lado P. Esse fluxo é conhecido como corrente de difusão, criando um campo elétrico na região de contato, que se opõe ao movimento dos portadores majoritários, forçando os buracos de volta ao lado P e os elétrons ao lado N, produzindo assim uma corrente de portadores minoritários (corrente de deriva).

Na situação de equilíbrio, a corrente de deriva é igual a corrente de difusão, o nível de Fermi é comum aos dois semicondutores da junção e a corrente total é nula. Assim é formada uma região de depleção, onde um elétron partindo de N precisa vencer a barreira de potencial na referida região (Rezende, 1996).

Quando é aplicado um campo elétrico externo à junção, o fluxo de portadores majoritários será alterado de acordo com a polarização do campo elétrico aplicado. Em polarização direta, a barreira de potencial diminui e elétrons e lacunas convergem para a junção, a corrente é elevada para um pequeno valor de tensão aplicada. Já em polarização reversa, a barreira de potencial da junção aumenta consideravelmente e tanto as lacunas quanto elétrons divergem para fora da junção, produzindo uma corrente baixa e independente da tensão aplicada (Rezende, 1996).

Ao iluminar este dispositivo ocorrerá a geração de um par elétron-buraco, causada pela absorção de fótons nas imediações da região de depleção da junção PN. Os elétrons e os buracos criados são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção, aparecendo uma tensão entre os lados P e N do dispositivo, este processo é conhecido como efeito Fotovoltaico (Rezende, 1996). Este é o princípio básico de conversão de energia luminosa em elétrica.

Células solares de ZnO/n-Si apresentam rendimento de 6,9%, com tratamento térmico em vácuo a 300°C, enquanto que se o filme de ZnO for recoberto por uma camada de ITO, o rendimento sobe para 8,5%, além de evitar os efeitos de degradação da eficiência de conversão com o tempo de operação (Kobayashi, 1995).

2.2.3 - ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (TCO)

Eletrodos condutores transparentes são componentes necessários para janelas transparentes em células solares, “displays” planos, “displays” de fósforo foto-luminescente, dispositivos opto-eletrônicos, sensores de gás, desembaçadores transparentes de vidro de automóveis e avião com o objetivo de derreter o gelo e evitar o acúmulo de cargas eletrostáticas sobre a janela de instrumentos (Chopra et al, 1983).

Para um material ser considerado um bom TCO é necessário possuir elevada transmitância ótica (> 80%) na região visível do espectro, baixa resistividade elétrica, menor ou igual a $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Nos dias atuais, no ponto de vista comercial, o óxido de Índio (In_2O_3) dopado com estanho (Sn), conhecido como ITO é o material mais utilizado como óxido condutor transparente. Possui valores bem baixos de resistividade como $1,8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ depositado sobre polímero (Yamamoto, 1987), $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ depositado sobre vidro (Nanto et al, 1998), ambos os filmes depositados por “magnetron sputtering” e $7,7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ sobre substrato de Zircônia estabilizada com Ítrio (YSZ) preparado a 1350°C pelo método de deposição por pulsos de laser (Hosono et al, 2002). Além disso, estes filmes apresentam elevada transmitância ótica ($> 80\%$) para a região visível. Outros elementos químicos importantes foram testados como dopantes do In_2O_3 , como o titânio, antimônio, chumbo e flúor, porém não apresentaram características melhores que o ITO (Chopra et al, 1983).

O óxido de estanho (SnO_2) foi o primeiro óxido condutor transparente a ter uma significativa comercialização. O filme de SnO_2 não dopado caracteriza-se por um semicondutor do tipo N devido a não estequiometria dos átomos constituintes. Exibe transmitância ótica elevada e resistividade entre 10^{-2} a $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, concentração de portadores em torno de 10^{19} - 10^{20}cm^{-3} e mobilidade de $5 - 30 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, além de ser extremamente estável sob condições ambientais e extraordinariamente resistentes à limpeza química (Shanthi et al, 1980).

Filmes de SnO_2 dopados com antimônio (Sb), conhecidos como ATO, apresentam um nível doador situado à 35 meV da base da banda de condução (Fonstad, 1971), provocando redução da resistividade até um determinado valor. O menor valor de resistividade encontrado para filmes de ATO foi $\rho = 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $T = 95\%$ com concentração de dopante entre 0,4 e 3% at., para filmes depositados através de evaporação reativa ativada (ARE) (Randhawa et al, 1981).

Outros dopantes do SnO_2 foram testados, como o flúor, que também apresenta boas características elétricas e óticas ($\rho = 4,6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ e $T = 80 \sim 90\%$) depositados por spray pirólise, com tratamento térmico à temperatura de 400°C em atmosfera aberta ou argônio (Manifacier et al, 1979). Já a dopagem deste material com fósforo, arsênio, índio, tálio, telúrio e etc. não apresentou uma variação significativa na condutividade do filme (Chopra et al, 1983).

Um outro material que tem sido pesquisado como TCO é o Estanato de Cádmio (CdSnO_4) ou óxido de Estanho Cádmio (CdTO), que embora não tenha sido explorado comercialmente, apresenta elevado potencial elétrico e ótico como óxido condutor transparente. Filmes de CdSnO_4 preparados por “RF Magnetron Sputtering” produziram excelente transparência (80% e 90%) e resistividade de $1,28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ após tratamento térmico em atmosfera de Argônio em temperaturas de 580-700°C por 10 – 30 min (Wu et al, 1996).

O óxido de zinco é um semiconductor com um “GAP” de 3,3 eV que apresenta diversas vantagens em relação a outros óxidos condutores como CdSnO_4 , In_2O_3 ou SnO_2 , devido a única combinação de algumas propriedades de interesse: não-toxicidade, boas características elétricas, óticas e piezoelétricas, estabilidade em atmosfera de plasma de hidrogênio, muito útil para fabricação de célula solar de silício amorfo, além do baixo custo de obtenção (Seeber et al, 1999).

Filmes finos de ZnO são geralmente dopados com elementos do grupo IIIA como Alumínio, Boro, Índio, Gálio ou grupo VIIA como o Flúor (Martinez, 1997). Através da substituição de átomos Zn^{+2} por elementos da família IIIA como : In^{+3} , Al^{+3} e Ga^{+3} ocorrerá uma melhora nas propriedades elétricas (redução da resistividade) além de uma maior estabilidade térmica do filme (intervalo de temperatura de utilização no qual não há variação maior que 10% nas propriedades do material) (Nunes et al, 2001). Já para os filmes de ZnO dopados com flúor, como o oxigênio possui um raio iônico muito próximo do flúor, além do mesmo número de coordenação 4, os átomos de flúor substituem os átomos de oxigênio na rede, contribuindo com apenas um elétron, provocando uma redução da resistividade nos filmes (Olvera et al, 2001).

Filmes de ZnO estão sendo indicados para a substituição do ITO principalmente pelo alto custo e pela raridade do elemento Índio, onde para o mesmo não existem minas de exploração, sua obtenção se dá como subproduto de outros minérios como o zinco e o chumbo (Gordon, 2000).

2.3 – PROPRIEDADES DE FILMES DE ZnO.

2.3.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS FILMES DE ZnO.

É de conhecimento que quando se deposita um filme de ZnO, a análise por difração de raios-X revela que a intensidade referente ao grupo de planos (002) é muito forte e os grãos são fortemente orientados no eixo c de sua estrutura hexagonal (normal à superfície do substrato). Este efeito pode ser devido a distribuição assimétrica de cargas ao redor dos átomos de zinco e oxigênio, já que estes átomos estão ligados ao longo deste eixo como moléculas pseudodiatômicas (Seeber et al, 1999).

Geralmente é observada a mudança de cristalinidade dos filmes, onde a mesma é aumentada com a temperatura do substrato. As orientações preferenciais dos planos de crescimento são [100], [002] e [101]. Isto pode ser atribuído à dependência das diferentes temperaturas do substrato para crescimento dos planos do cristal (Seeber et al, 1999).

Os resultados obtidos por Paraguay e colaboradores (1999) demonstram o aumento de cristalinidade, até a temperatura de 420°C, dos filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise em relação à elevação de temperatura de deposição (fig. 4). Pode-se observar claramente a mudança da orientação preferencial de crescimento de (101) para (002) a partir de 317°C (Paraguay et al, 1999).

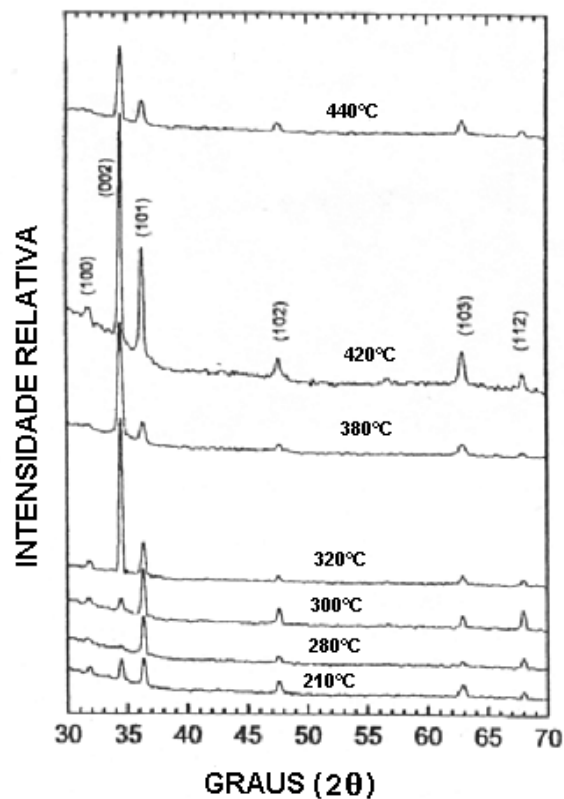


Fig. 4 - Espectro de difração de raios-X obtidos para filmes de ZnO a temperaturas de 210, 280, 300, 320, 380, 420 e 440°C por Spray-Pirólise (Paraguay et al, 1999)

Segundo Uthanna e colaboradores (2002) os filmes de ZnO não dopados, depositados por “RF Magnetron Sputtering” apresentam, para temperaturas superiores a 300°C, uma estrutura simples de óxido de zinco (002), enquanto que para temperaturas inferiores ocorre o aparecimento de uma mistura de zinco metálico e óxido de zinco (fig. 5).

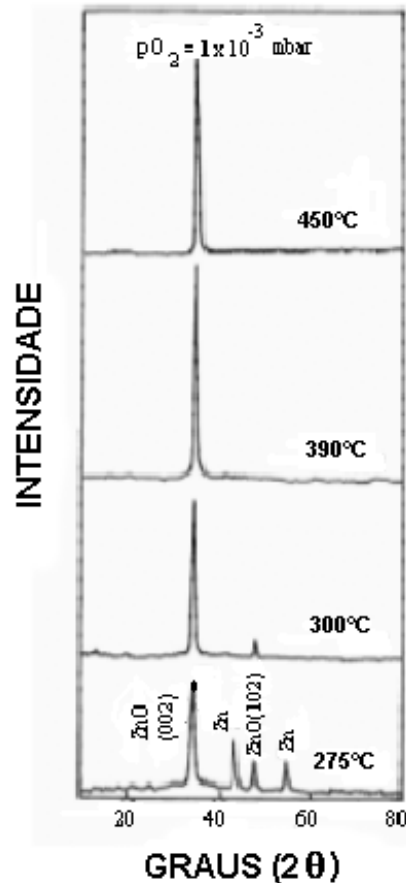


Fig. 5 - Espectro de difração de raios-X de filmes de ZnO depositados por Magnetron Sputtering em diferentes temperaturas de substrato (Uthanna et al, 2002)

Na figura 6 são apresentados os difratogramas dos filmes de ZnO:Al e ZnO:In, na qual fica caracterizada que ambos possuem direção preferencial (002) para baixos níveis de dopagem (menores que 5%), enquanto que para altos valores de dopagem são evidenciadas estruturas praticamente amorfas (Paraguay et al, 2000).

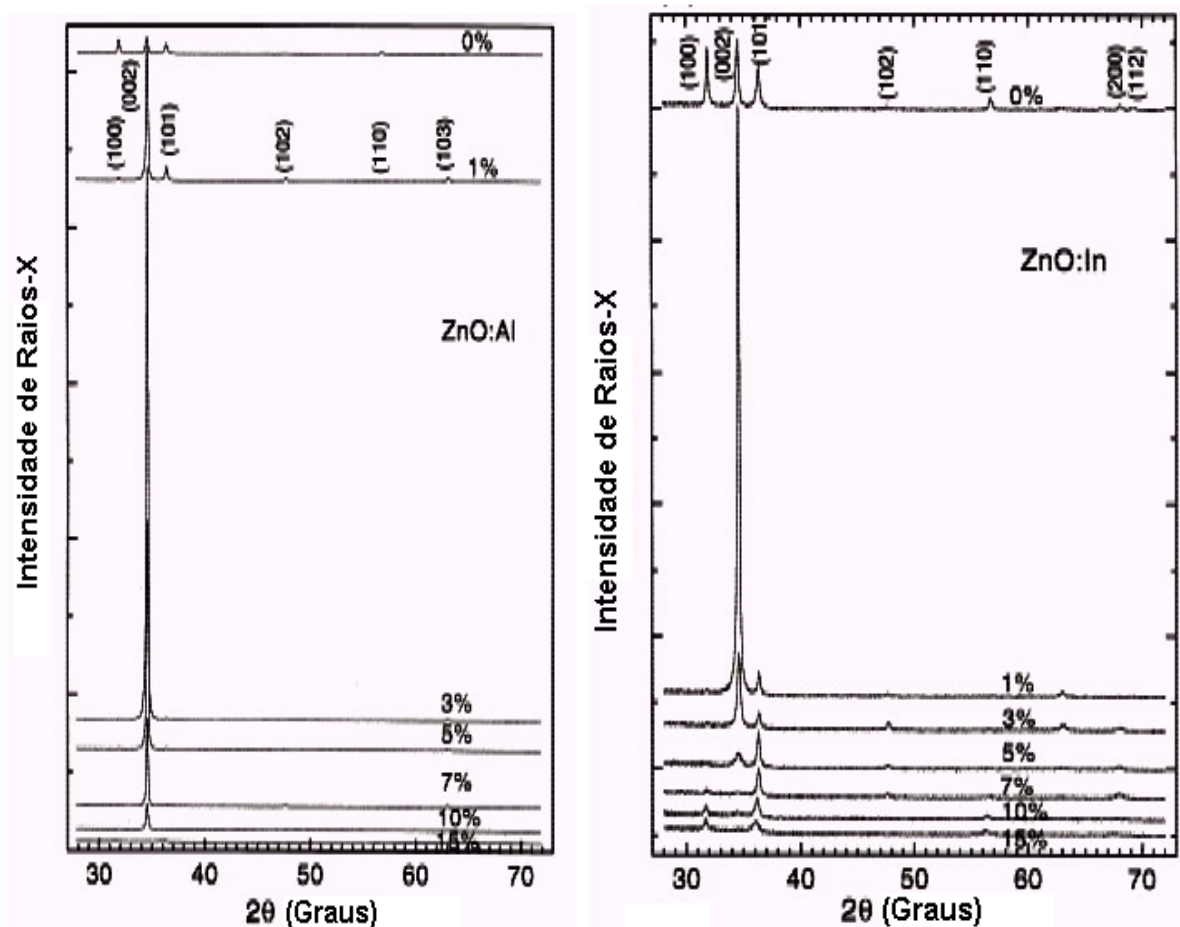


Fig. 6: Difratogramas de raios-X para filmes de ZnO:Al e ZnO:In depositados por Spray-Pirólise à temperatura de 322°C em função da concentração de dopante (Paraguay et al, 2000).

A análise das micrografias dos filmes de ZnO intrínsecos demonstram que sua morfologia é dependente da temperatura do substrato, onde a mudança da morfologia do grão está diretamente ligada as mudanças dos mecanismos da taxa de crescimento (Paraguay et al, 1999). Para filmes depositados acima de 337°C observa-se uma taxa de deposição limitada por processos de reações cinéticas na superfície do substrato. Nos filmes depositados nessa temperatura ou em temperaturas mais elevadas, a taxa de transporte de massa é controlada e os grãos são quase redondos (fig. 7).

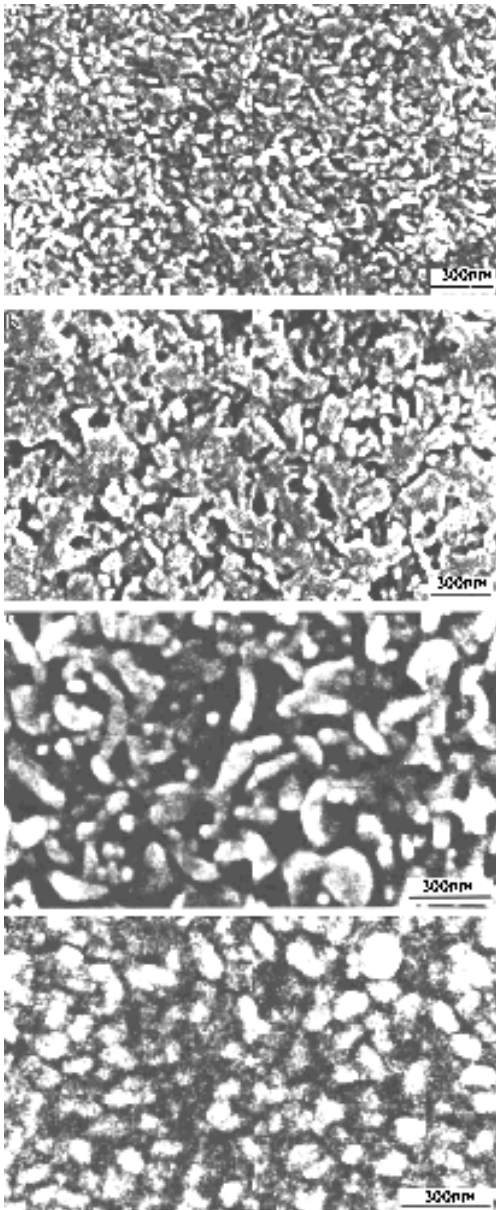


Fig. 7 - Micrografia obtidas por MEV da superfície de filmes de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas: a) 207°C, b) 257°C, c) 327°C, d) 397°C (Paraguay et al, 1999).

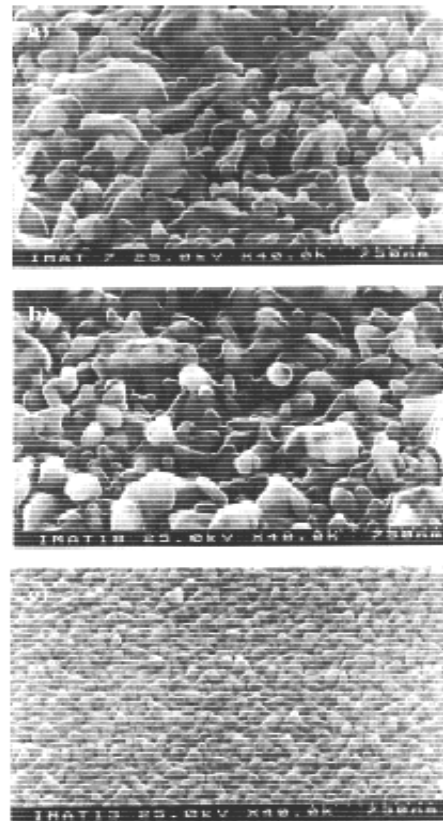


Fig. 8 - Micrografia obtidas por MEV à partir de elétrons secundários mostrando a topografia de filmes de ZnO: a) ZnO intrínseco, b) ZnO:Al, c) ZnO:In depositados a 500°C (Nunes et al, 1999).

De acordo com o material dopante ocorre uma alteração na morfologia do filme. Os filmes de ZnO:In apresentam superfícies mais lisas do que as dos filmes de ZnO intrínsecos e ZnO:Al (fig. 8) (Nunes et al, 1999).

As propriedades morfológicas dos filmes de ZnO:Al indicam que sua estrutura é fortemente dependente da concentração dos átomos dopantes. A figura 9 apresenta a morfologia dos filmes depositados por spray-pirólise de acordo com a concentração dos dopantes.

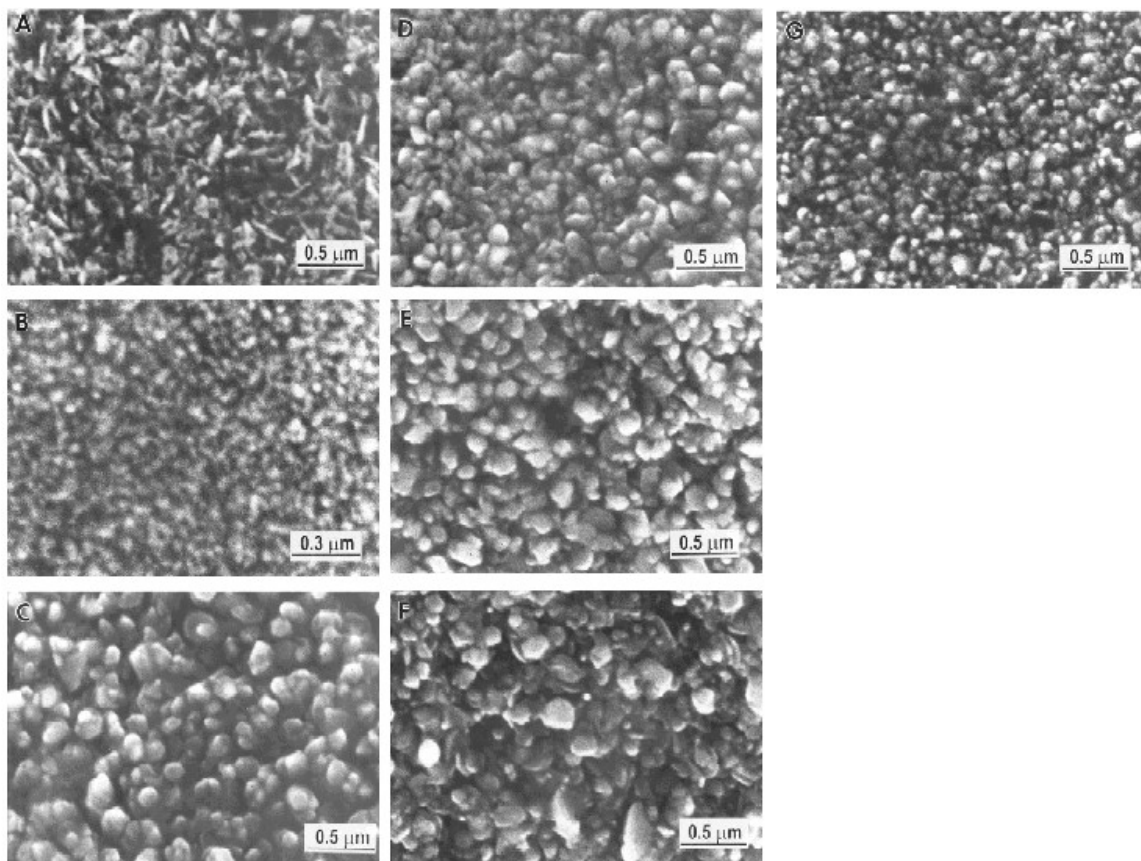


Fig. 9 - Micrografias de superfície para filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al depositados sobre substratos de vidro: a) intrínseco, b)1%, c)3%, d)5%, e)7%, f)10% e g)15% at. (Paraguay et al, 2000).

Filmes de ZnO dopados com Boro obtidos por Spray – Pirólise apresentaram alto grau de rugosidade e aspecto leitoso (fig. 10) (Paes Jr. et al, 1989). Também foi relatado por Lokhande (2001) que a espessura do filme aumenta com a concentração de dopantes. Isso ocorre devido ao raio do Boro ser menor do que o do Zinco. Assim sendo, a ligação iônica entre o Boro e o Oxigênio é mais forte do que a do Zinco com o Oxigênio. Essa ligação forte reduz a taxa de evaporação, acarretando uma melhor taxa de deposição e proporcionando em conseqüência uma elevação da espessura do filme com a concentração do dopante.

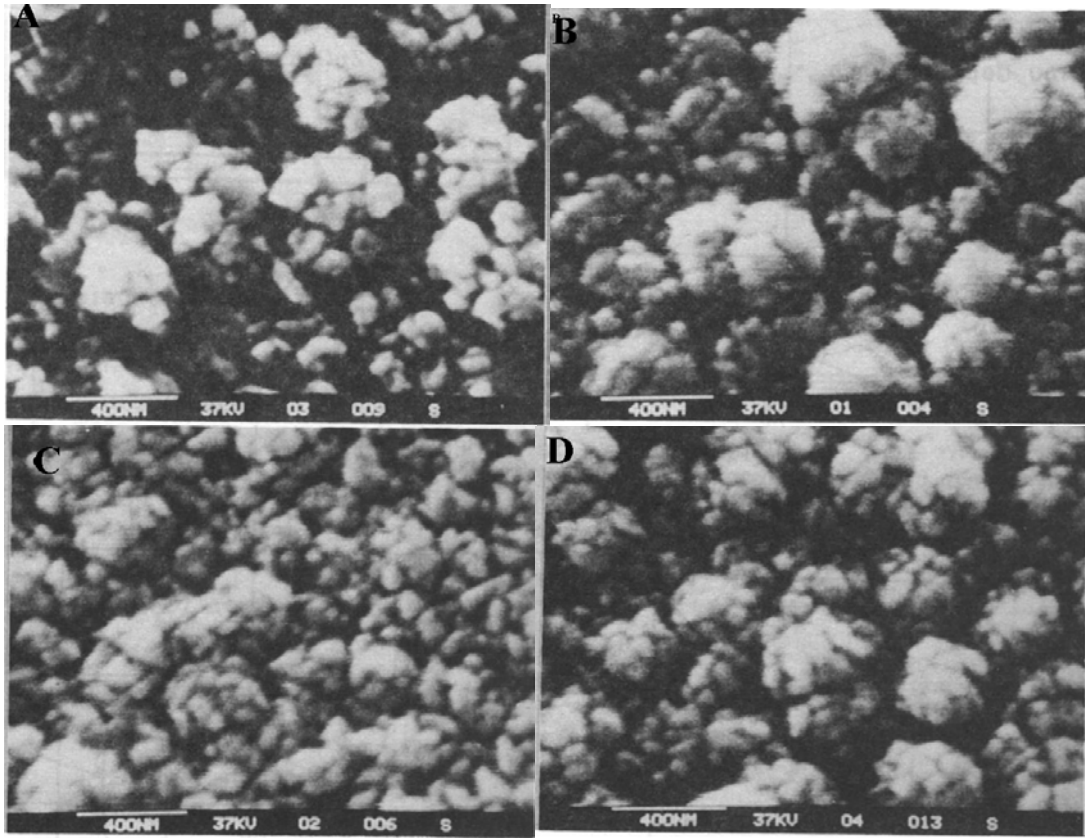


Fig. 10 - Filmes Finos de ZnO:B depositados por Spray-Pirólise sobre vidro com e sem tratamento térmico nas seguintes concentrações: (a) ZnO:B 0,5% at. com tratamento térmico, b) ZnO:B 1% at. sem tratamento térmico, c) ZnO:B 1% at. com tratamento térmico, d) ZnO:B 2%at. com tratamento térmico (Paes Jr. et al, 1989)

2.3.2 – PROPRIEDADES ÓTICAS DOS FILMES DE ZnO.

Neste trabalho, a principal propriedade ótica a ser medida nos filmes de ZnO é a transmitância. O método de medida consiste em fazer incidir uma radiação eletromagnética de comprimento de onda (λ) em um meio não absorvente de índice de refração (n_0), perpendicularmente a um filme de “índice de refração complexo” (Ohring, 1991).

$$N = n_0 - ik \quad (\text{Eq. 2.3.2.1})$$

onde: N – índice de refração complexo

k – índice de absorção

n_0 – índice de refração real

A intensidade da radiação incidente (I_0) sobre o filme corresponde a soma das intensidades da radiação absorvida (I_a), transmitida (I_t) e refletida (I_r), como descrito na fig. 11:

$$I_0 = I_t + I_a + I_r$$

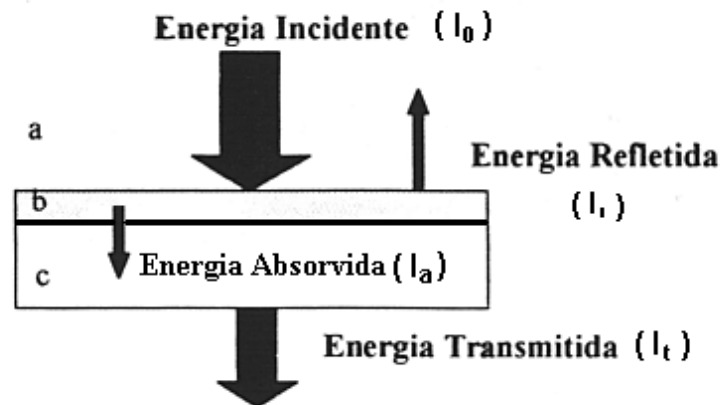


Fig. 11 - Diagrama esquemático dos fenômenos que ocorrem após a incidência de uma radiação em um filme fino, onde a, b e c representam respectivamente: ar, filme fino e substrato.

Assim sendo, para se determinar a transmitância ótica do filme em função do comprimento de onda da radiação incidente é necessário fazer a medição do substrato com o filme e sem filme. Ao comparar a medida, obtém-se a transmitância do filme.

A transmissibilidade dos filmes é limitada por diversos fatores: (1) *perdas na reflexão*, que incluem componentes reflectivos e de espalhamento difuso, as quais são dependentes direto da rugosidade da superfície do filme, e este fator aumenta com a elevação da espessura; (2) *absorção no filme*, que está relacionada ao número de portadores livres e (3) *variações na transmitância*, que estão relacionadas com a espessura do filme, podem ocorrer devido ao fenômeno de interferência (Chopra et al, 1983).

Existem alguns métodos para determinar o índice de refração, energia de GAP, coeficiente de absorção e extinção, além da espessura do filme. Essas grandezas podem ser calculadas com base nos valores máximos e

mínimos das franjas que ocorrem devido a interferência da luz refletida a partir das superfícies do filme, quando a espessura ótica do filme é da mesma ordem da magnitude do comprimento de onda da luz incidente. Esta técnica de determinação dos parâmetros óticos é conhecida como método do envelope (Manifacier et al, 1976).

Um método para obtenção dos mesmos parâmetros óticos desenvolvido por Swanepoel, que consiste na transformação dos pontos extremos do espectro de transmissão que corresponde a um filme com espessura não-uniforme para um espectro que represente um filme uniforme no qual a espessura é igual a espessura média do filme não-uniforme. A partir do espectro de transmitância obtido representando um filme uniforme, os parâmetros óticos podem então ser calculados (Márquez et al, 1995).

Considerando as reflexões de primeira ordem, a transmitância ótica em filmes pode ser definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha e}, \quad (\text{Eq. 2.3.2.2})$$

onde:

T – transmitância ótica

R- energia refletida

I – energia transmitida

α - coeficiente de absorção

I_0 – energia incidente

e – espessura do filme

Desprezando as reflexões, encontra-se:

$$T = e^{-\alpha e} \quad (\text{Eq. 2.3.2.3})$$

A absorbância do filme é definida por:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq. 2.3.2.4})$$

Relacionando as equações 2.3.2.3 e 2.3.2.4, encontra-se o coeficiente de absorção:

$$\alpha = \frac{-\ln \frac{1}{T}}{e} \quad (\text{Eq. 2.3.2.5})$$

Para determinar o GAP ótico de filmes de transições diretas, como o caso do ZnO, é utilizada a teoria desenvolvida para transições óticas em isolantes, em que o coeficiente de absorção (α) do material é uma função parabólica da energia incidente e o GAP ótico de acordo com a seguinte equação (Shan e Yu, 2003):

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.3.2.6})$$

onde C é função do índice de refração do material, massa efetiva do elétron e a velocidade da luz no vácuo. Utilizando esta relação o GAP ótico é encontrado traçando um gráfico $[\alpha(h\nu)]^2$ em função da energia incidente ($h\nu$) e extrapolando a parte linear até interceptar o eixo da energia ($h\nu$). Com isso determina-se o valor do GAP ótico quando $\alpha(h\nu) = 0$ (Tokumoto et al, 2002).

Lokhande (2001) determinou para filmes de ZnO intrínseco e dopado com 0,8% de Boro, depositados por spray, valores de 3,22 e 3,32 eV, respectivamente. Tokumoto (2002) encontrou para filmes de ZnO intrínsecos, depositado por spray ultrasônico, 3,29 eV. Paraguay (1999) encontrou 3,28 eV, para filmes intrínsecos depositados por spray pirólise. J. Mass (2003) encontrou valores entre 3,3 a 3,4 eV para filmes de ZnO nas concentrações de 0 a 5%, depositados por pulsos de laser. Lee (2004) determinou valores que vararam de 3,28 eV a 3,31 eV para filmes com concentrações de 0 a 4% de Alumínio, como depositados, após tratamento térmico com Nitrogênio e Nitrogênio + 5% de Hidrogênio, os filmes com concentração de 3 e 4% apresentaram elevação do GAP ótico de 3,30 e 3,31 eV para 3,33 e 3,32 eV, respectivamente.

A figura 12 apresenta o gráfico para determinação do GAP ótico do filme fino de ZnO intrínseco depositado por Spray-Pirólise por Paraguay e colaboradores (1999).

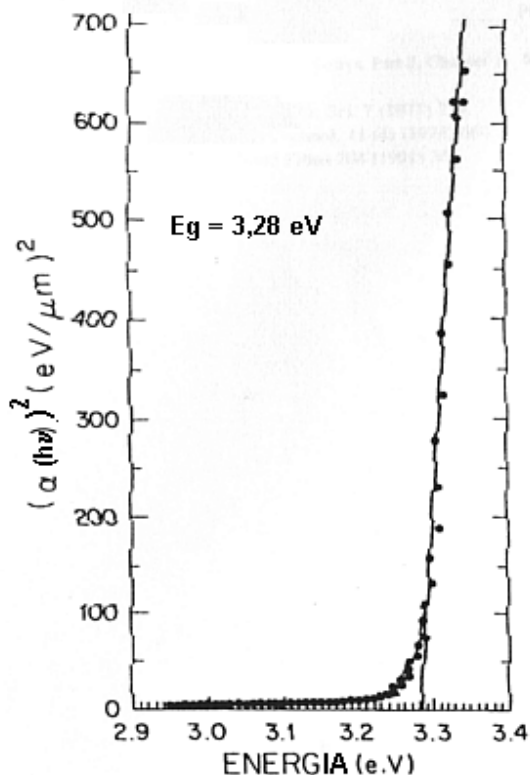


Fig. 12 – Gráfico $(\alpha(h\nu))^2$ pela energia do fóton ($h\nu$) para determinação do GAP ótico do ZnO (Paraguay et al, 1999).

Os filmes finos de ZnO intrínsecos e extrínsecos apresentam geralmente boa transmitância, maiores que 80%, para a região do espectro da luz visível.

Segundo Uthanna e colaboradores (2002), a borda de absorção do filme intrínseco de ZnO é encontrada aproximadamente com o comprimento de onda de 380 nm para todos os filmes observados. A transmitância acima da borda de absorção diminui com o aumento de temperatura do substrato. Desta forma ocorre uma elevação no coeficiente de absorção de 2×10^4 para $3,4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, para comprimentos de onda na proximidade de 380nm, com a elevação da temperatura de deposição do substrato de 275°C para 450°C , provocando uma redução na transmitância ótica (fig. 13).

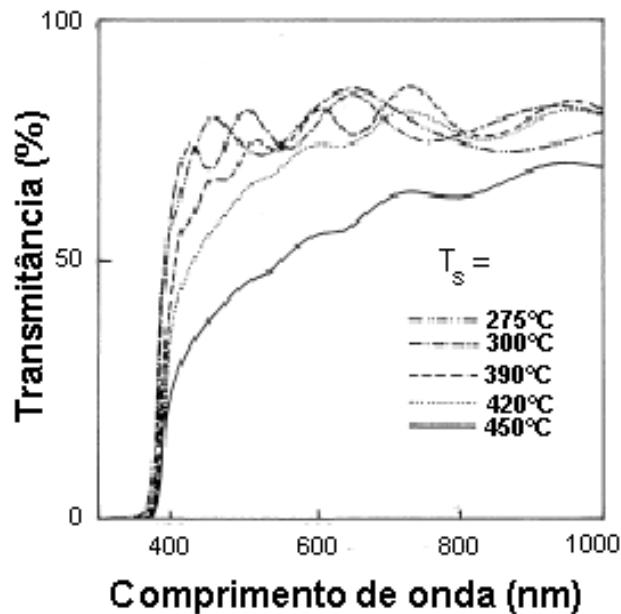


Fig. 13 - Espectro de transmitância ótica para filmes de ZnO depositados a diferentes temperaturas de substrato através da técnica de “RF Magnetron Sputtering” (Uthanna et al, 2002).

Os filmes de ZnO extrínsecos, dopados com Índio, Alumínio, Boro ou Gálio apresentam faixa de transmitância para o espectro de luz visível de 80 a 90%, com os melhores valores para o ZnO:In (Nunes et al, 2002).

Segundo Tokumoto e colaboradores (2002), filmes de ZnO:In (0,5%at.) depositados pelo processo de Spray-Pirólise com bico ultra-sônico (Pyrosol) exibem transmitância maiores que 80% na região do espectro de luz visível e uma borda de absorção de 374 nm (fig. 14). A principal diferença ocorre próximo à região de infra-vermelho, onde a transmitância cai continuamente e a refletância aumenta para amostras depositadas à 450°C em relação aos filmes depositados à 300°C. A transmitância cai devido a absorção de elétrons quase livres, indicando que a concentração de portadores é elevada nas amostras dopadas depositadas a 450°C (Tokumoto et al, 2002).

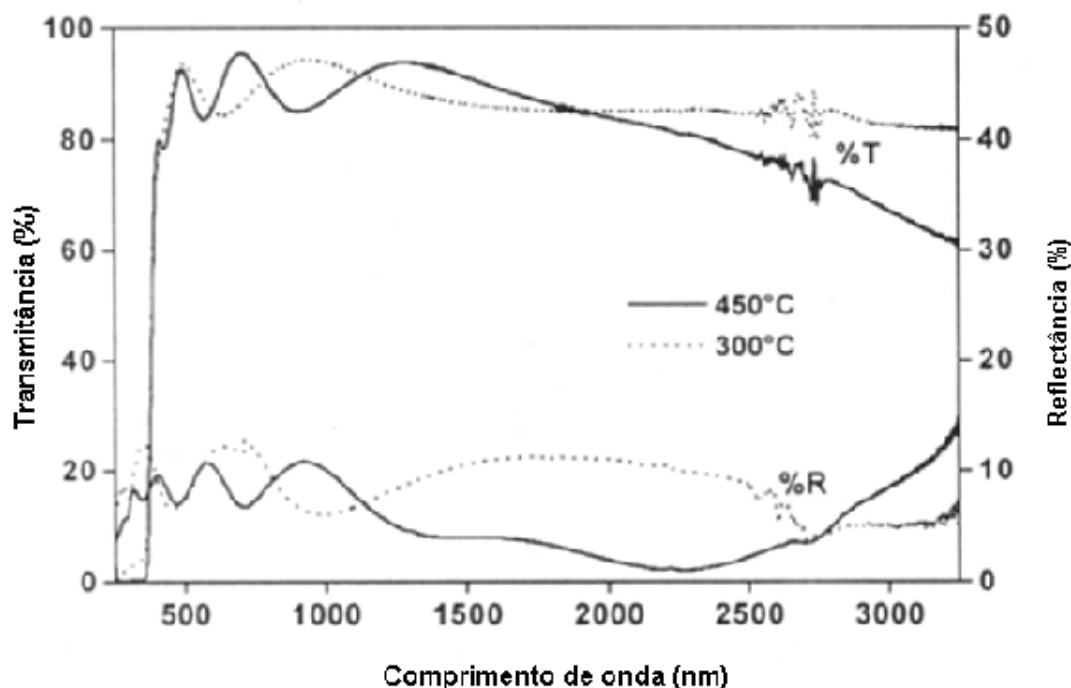


Fig. 14 - Espectro de Transmitância e Reflectância dos filmes de ZnO dopados com Índio depositados a 300 e 450°C (Tokumoto et al, 2002).

Filmes de ZnO:Al obtidos por Seeber e colaboradores (1998) por Spray-Pirólise também apresentam boa transmitância ótica (87%) para comprimentos de onda na faixa dos 1250nm e demonstram que a energia do GAP do ZnO intrínseco e dopado com Alumínio (ZnO:Al) é praticamente igual a 3,39 eV. Íons Al^{+3} não apresentam transições na região visível, não sendo observadas bandas de absorção adicionais no espectro da figura 15, indicando de forma positiva seu emprego como eletrodo frontal para células solares.

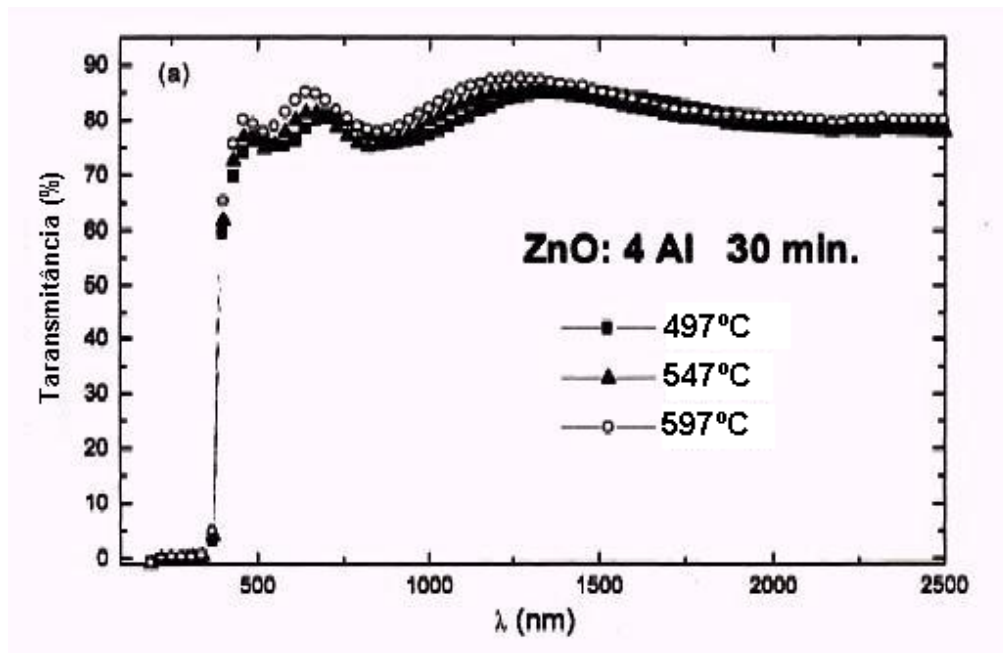


Fig. 15 - Curva de transmitância para filmes de ZnO:Al (4%at.) depositados por spray, em relação à temperatura do substrato (Seeber et al, 1998).

Uma comparação da transmitância ótica entre os filmes de ZnO:Al (1%at) e ZnO:Ga (2,7%at.) foi obtida por Matsubara e colaboradores (fig. 16) que obtiveram valores de transmitância de 91 a 81% para a faixa de 400 a 1100nm. O filme de ZnO:Al (1%at.) depositado por pulsos de laser apresenta um valor de 91% de transmitância praticamente constante indicando sua aplicação como janela de células solares de Disseleneto de Cobre Índio Gálio (CIGS) (Matsubara et al, 2003).

A tabela 2 apresenta alguns resultados de transmitância ótica para filmes depositados por spray-pirólise, para comprimentos de onda de 550nm.

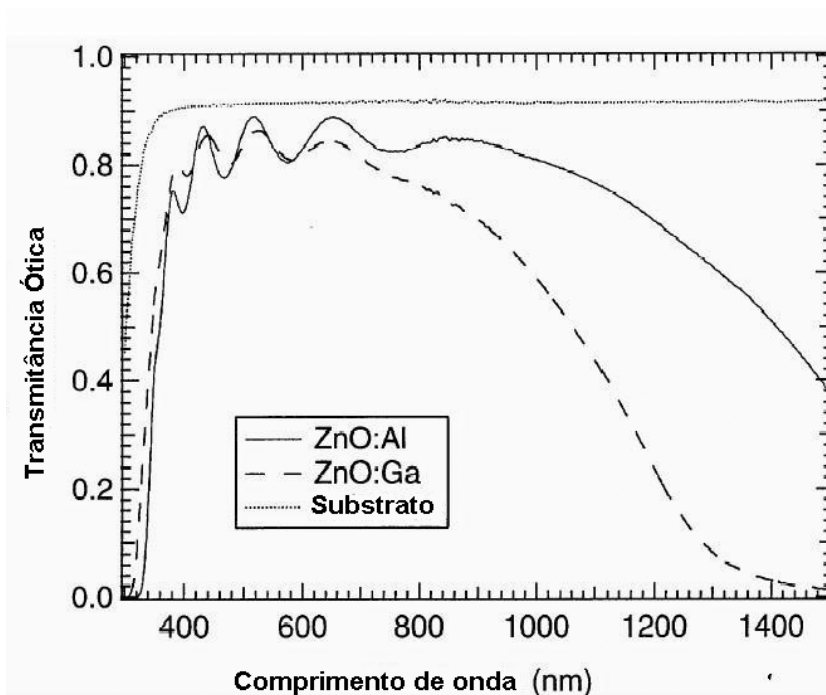


Fig. 16 - Espectro da transmitância dos filmes de ZnO:Al (1% at.) e ZnO:Ga (2,7% at.) (Matsubara et al, 2003).

Tabela 2 – Valores de transmitância ótica para alguns filmes finos de ZnO dopados com Alumínio depositados por spray-pirólise.

Autor	Transmitância (%)	Concentração do dopante
SEEBER (1998)	80	4% at.
J. MASS (2003)	70	3% at.
PARAGUAY (1999)	82	0% at.
P. NUNES (1999)	80	2% at.

Filmes finos de ZnO dopados com Boro utilizados como janela de células solares de disseleneto de cobre índio e gálio (Cu (In, Ga) Se₂ ou CIGS), que atualmente apresentam rendimentos superiores a 18%, foram depositados por “RF Magnetron Sputtering”. Foram observados elevados valores de transmitância ótica, inclusive superiores aos do ZnO:Al (2% at.) para comprimentos de onda nas proximidades a 800nm (fig. 17). Isto ocorre devido

à redução na absorção de portadores livres provenientes da alta mobilidade dos elétrons nos filmes de ZnO:B (Hagiwara et al, 2001).

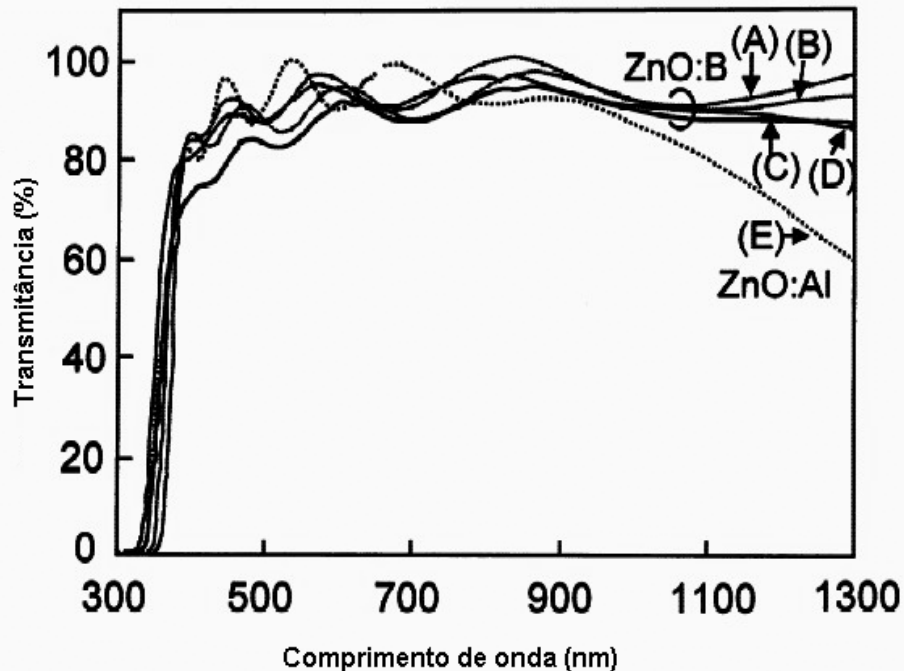


Fig. 17 - Espectro da transmitância para filmes a) ZnO:B (0,5% at.), b) ZnO:B (0,75% at.), c) ZnO:B (1% at.), d) ZnO:B (1,25% at.), e) ZnO:Al (2% at.) (Hagiwara et al, 2001).

Lokhande e colaboradores (2001) apresentaram a análise da transmitância ótica em relação à concentração de Boro para filmes depositados por Spray-Pirólise (0 – 10% at.). Os valores encontrados situaram-se próximos a 90% e a absorbância próxima a zero na região do espectro de luz visível (fig. 18). Foi observada ainda a mudança da transmitância com a variação da concentração de dopantes no ZnO, afetando o índice de refração do filme.

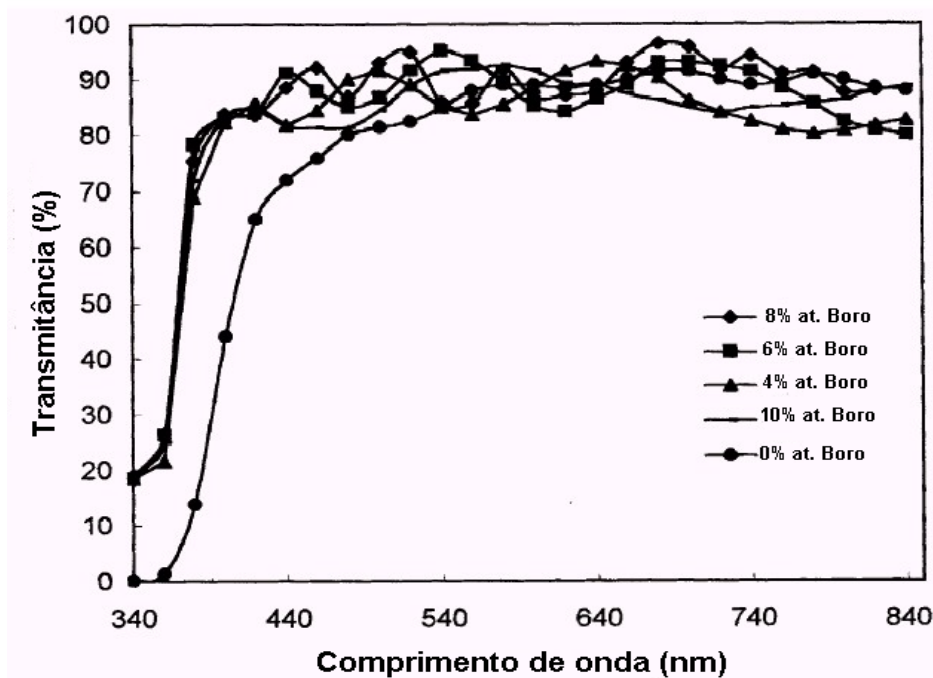


Fig. 18 - Espectro da transmitância em relação ao comprimento de onda de amostras de ZnO:B (0-10%at.) (Lokhande et al, 2001).

Praticamente em toda a literatura consultada para os filmes de ZnO, estes apresentam variação no GAP ótico devido ao Efeito Burstein-Moss que será comentado adiante.

2.3.2.1- EFEITO BURSTEIN-MOSS

No caso de semicondutores altamente dopados, bandas de energia permitidas aparecem próximas à banda de condução e de valência devido ao desenvolvimento da densidade de estados no GAP. Por exemplo, quando a concentração de dopante é aumentada, uma “cauda da banda” é formada no fundo da banda de condução. Um novo aumento na concentração de dopantes deslocará o nível de Fermi para dentro da banda de condução, e o semiconductor tipo N torna-se assim degenerado. Em um semiconductor degenerado, a quantidade de energia (ξ) caracteriza-se em relação a posição do nível de Fermi dentro da banda de condução. Moss e Burstein reportaram que esta mudança no nível de Fermi originada do preenchimento da banda de condução ocorre devido ao espalhamento de impurezas doadoras

eletroionizadas. Assim sendo, o efeito de preenchimento da banda relaxa momentaneamente o material, permitindo que todos os elétrons acima do nível de Fermi possam participar das transições óticas em semicondutores altamente dopados. Assim sendo pode-se esperar que a energia de absorção de fótons possa ser maior do que a energia do GAP (Yoon et al, 1997).

Os valores do GAP de ZnO encontrados variaram entre 3,2 e 3,3 eV para filmes intrínsecos, sendo que estes valores aumentam para filmes dopados. Segundo Shan e Yu (2003), os filmes de ZnO:Al 2% at. apresentam uma variação de GAP ótico de 3,32 a 3,77eV de acordo com a temperatura de deposição. Este incremento no GAP ótico é reportado de forma geral como uma consequência do efeito Burstein-Moss.

A tabela 3 apresenta o incremento do valor do GAP ótico encontrado por alguns autores.

Tabela 3 – Apresentação da variação do GAP ótico do ZnO intrínsecos e dopados através da concentração de dopantes.

Autor	GAP do ZnO intrínseco	Dopantes do ZnO	Temperatura de deposição (°C)	GAP do ZnO dopado
TOKUMOTO (2002)	3,28	In 5% at.	450	3,33
J. MASS (2003)	3,30	Al 2% at.	750	3,30
LOKHANDE (2001)	3,22	B 0,8% at.	500	3,32

2.3.3- PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DE ZnO.

Algumas das propriedades elétricas a serem medidas em um filme são: Resistividade (ρ), Concentração de Portadores (n e p) e a mobilidade (μ).

A Resistividade elétrica (ρ) consiste em uma propriedade intrínseca do material, que corresponde a dificuldade do fluxo de elétrons pela rede de átomos do material em estudo e é independente da geometria da amostra, onde:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (\text{Eq. 2.3.3.1})$$

onde: R = Resistência do material.

A = Área da secção perpendicular à direção da corrente.

L = Distância entre os dois pontos da medida.

Para um semiconductor, o movimento de portadores de carga, causado pela aplicação de um campo elétrico, provoca um deslocamento de elétrons e buracos em sentidos opostos. Assim as intensidades de corrente elétrica se somam, e a densidade da corrente de elétrons pode ser definida como:

$$J_t = \sigma_n E + \sigma_p E \quad (\text{Eq. 2.3.3.2})$$

onde:

J_t = Densidade de corrente total (elétrons + buracos).

σ_n = Condutividade devido aos elétrons.

σ_p = Condutividade devido aos buracos.

E = Campo elétrico.

A condutividade σ_n , devida ao deslocamento dos elétrons na superfície de Fermi é dada por:

$$\sigma_n = \frac{e^2 n_0 \tau_e}{m_e^*} \quad (\text{Eq. 2.3.3.3})$$

onde:

e = carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$).

n_0 = concentração de equilíbrio de elétrons na banda de condução.

τ_e = tempo livre durante o qual o campo elétrico atua sobre o portador.

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} = \text{massa efetiva do elétron.} \quad (\text{Eq. 2.3.3.4})$$

Para o ZnO intrínseco a m_e^* do elétron é $0,35m_e$ (Uthanna et al, 2002), porém estes valores variam principalmente em relação à concentração de dopantes.

Como $\rho = \frac{1}{\sigma}$, a resistividade elétrica em um semiconductor é dada por:

$$\rho = \frac{m_e^*}{e^2 n_0 \tau_e} \quad (\text{Eq. 2.3.3.5})$$

Para semicondutores dopados, a diferença é a posição do nível de Fermi, que em um semicondutor do tipo N estará próxima a banda de condução, enquanto que num semicondutor do tipo P, situar-se-á próximo à banda de valência. (Rezende, 1996).

Devido ao processo de dopagem ocorrerá a substituição de íons Zn^{2+} ou O^{2-} por íons dopantes com níveis de valência diferentes (+3 ou -1), provocando uma elevada concentração de portadores nas proximidades da banda de condução do ZnO, aumentando de forma significativa a condutividade do material. Porém quando o nível de dopagem é elevado, o elétron extra aumenta em demasia a concentração de portadores, segundo Majumder (2003), o “excesso de Al^{3+} (acima de 4% at.) não pode ser acomodado na estrutura de rede do ZnO devido a sua limitada solubilidade”.

Além da dopagem, a condutividade elétrica dos semicondutores (σ) é fortemente dependente da temperatura (Smith, 1996). Fora do regime de exaustão ou saturação das impurezas, quanto maior a temperatura, maior a condutividade elétrica, ao contrário do que ocorre nos metais. O cálculo da condutividade em relação à temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \rightarrow \ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (\text{Eq. 2.3.3.6})$$

onde: σ = Condutividade elétrica a uma temperatura T .

σ_0 = Condutividade intrínseca do material

E_a = Energia de Ativação para transporte do elétron para a banda de condução.

k = Constante de Boltzmann

T = Temperatura (K)

Pode-se desta forma avaliar o comportamento de um semicondutor extrínseco em relação à temperatura da seguinte maneira. Considerando a

mobilidade constante, a baixas temperaturas, a concentração de portadores do semiconductor é determinada pelo número de átomos de impurezas, por unidade de volume, que são ionizados. Quando a temperatura aumenta, existirá um maior número de átomos de impurezas ionizados, por isso, a concentração de portadores do semiconductor extrínseco aumenta com a elevação da temperatura (domínio extrínseco – fig. 19).

Para uma certa faixa de temperatura, conhecida como intervalo de exaustão, para semicondutores do tipo N, onde todos os átomos doadores ficam completamente ionizados por perda dos elétrons doadores, neste instante o número de portadores é praticamente constante (domínio de exaustão – fig. 19). A determinação desta região é importante para dispositivos semicondutores, pois este é um intervalo onde a condutividade elétrica é praticamente constante durante o funcionamento a essas temperaturas (Smith, 1996).

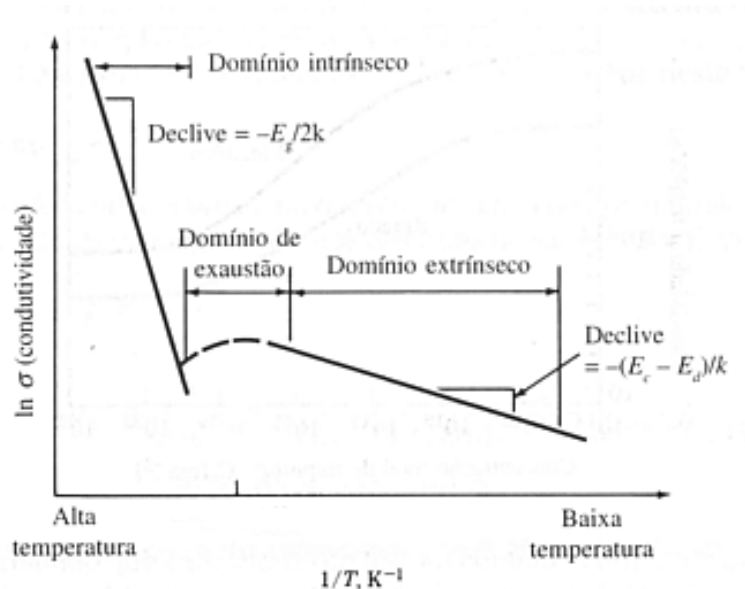


Fig. 19 - Gráfico de $\ln \sigma \times 1/T$, para um semiconductor extrínseco do tipo N. (Smith, 1996)

Quando a temperatura de medida da condutividade ultrapassa o intervalo de exaustão, entra-se no domínio intrínseco. As temperaturas elevadas fornecem energias de ativação suficientes para que os elétrons

transponham diretamente a energia do GAP do semicondutor (Smith,1996) (domínio intrínseco- fig. 19).

A tabela 4 apresenta os valores de resistividade elétrica dos filmes de ZnO intrínsecos sem tratamento térmico encontrados na literatura.

Tabela 4 – Valores de Resistividade elétrica de filmes de ZnO intrínsecos na condição como depositados em relação ao método de deposição, tipo de substrato e referência correspondente.

Resistividade (ρ) Ω .cm	Método de deposição	Temperatura do substrato ($^{\circ}$ C)	Tipo de substrato	Referência
$3,8 \times 10^0$	Sol-Gel	50 $^{\circ}$ C p/ solução precursora	Safira cristalina (0001)	MAJUMDER, S.B., 2003
$7,0 \times 10^0$	Pyrosol	450	Vidro Corning 7059	TOKUMOTO, M. S., 2002
$6,9 \times 10^{-2}$	Magnetron Sputtering	450	Vidro comum	UTHANNA, S., 2002
$1,0 \times 10^2$	Spray - Pirólise	400	Vidro comum	NUNES, P., 2001
$6,0 \times 10^2$	Spray - Pirólise	500	Vidro comum	NUNES, P., 1999
$4,5 \times 10^{-3}$	Dep. Camada atômica	165	Vidro Corning 7059	SANG, B., 1997
$5,0 \times 10^{-2}$	Spray - Pirólise	380	Vidro comum	DEMIAN , S. E., 1994
7×10^0	Spray - Pirólise	450	Vidro comum	PAES JR., H., 1989

Majumder (2003) obteve a curva $\ln \sigma \times 1000/T$ e encontrou uma reta (fig. 20), desta forma foi possível estimar a energia de ativação do ZnO não dopado, através do coeficiente angular da reta, onde os valores situaram-se em torno de 0,14 eV. Posteriormente determinou-se em gráfico E_a (eV) x concentração de Al nos filmes de ZnO, encontrando o valor de concentração 4% de Al como o menor valor de ativação do elétron à banda de condução (fig.21).

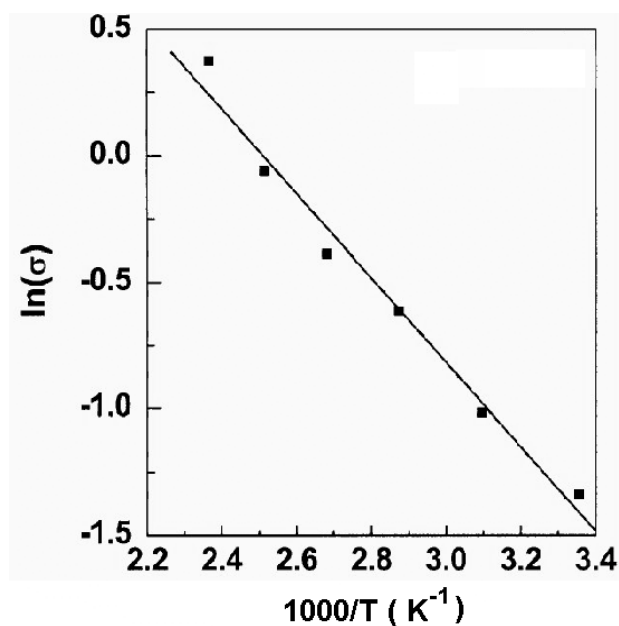


Fig. 20 - Gráfico $\ln\sigma \times 1000/T$ para determinar a energia de ativação do elétron para ocorrer o processo de condução (Majumder et al, 2003).

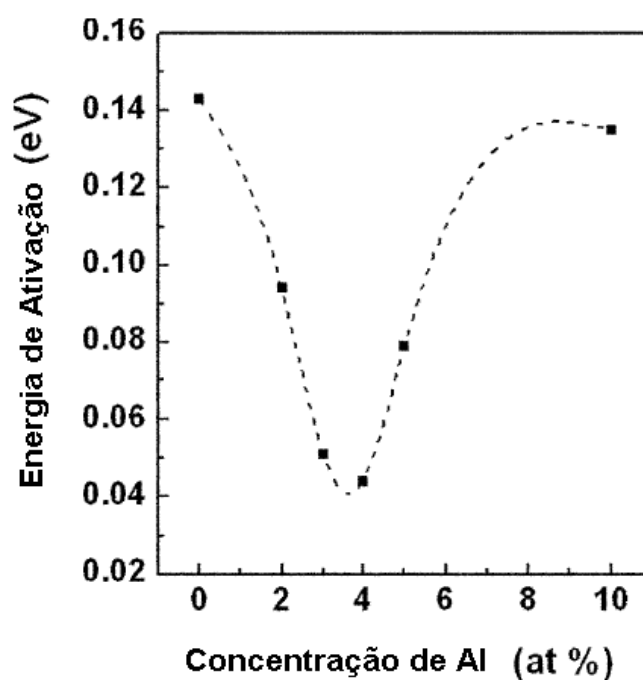


Fig. 21 - Variação da energia de ativação com a concentração de Alumínio em filmes de ZnO:Al (Majumder et al, 2003).

Uma outra grandeza muito utilizada na caracterização elétrica dos filmes é a mobilidade, que pode ser entendida como a facilidade com que um portador se desloca sob ação de um campo elétrico externo (Rezende, 1996).

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{Eq. 2.3.3.7})$$

onde:

μ - Mobilidade (cm²/V.s)

E - Campo Elétrico (V/cm)

v - Velocidade do portador (elétron ou buraco)

Como a velocidade média de um elétron na superfície de Fermi é dada por :

$$v_x = \frac{eE\tau_e}{m_e^*}, \quad (\text{Eq. 2.3.3.8})$$

Da equação 2.3.3.3 e 2.3.3.7, temos:

$$\sigma_n = \frac{e^2 n_0 \tau_e}{m_e^*} \quad e \quad \mu = \frac{eE\tau_e}{m_e^* \cdot E}$$

obtem-se:

$$\mu = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad (\text{Eq. 2.3.3.9})$$

que resulta em:

$$\sigma_n = en_0\mu \quad (\text{Eq. 2.3.3.10})$$

A mobilidade também é um parâmetro intrínseco do material e depende indiretamente da concentração de impurezas, uma vez que este é um fator determinante do tempo de colisão τ_c . Assim sendo, a mobilidade diminui com o aumento da concentração de dopante, devido à diminuição de τ_e resultante da colisão do elétron com as impurezas. Ela também diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento das colisões dos elétrons com as vibrações térmicas da rede (Rezende, 1996).

Para filmes condutores e transparentes, a mobilidade situa-se geralmente entre 1-50 cm²/V.s. Os filmes finos de ZnO intrínsecos dificilmente ultrapassam valores de 10 cm²/V.s, enquanto os dopados podem chegar a valores próximos de 50 cm²/V.s, de acordo com a concentração de dopantes e a temperatura. Na tabela 5 são apresentados os valores de mobilidade de portadores encontrados na literatura consultada.

Tabela 5 – Valores de mobilidade e resistividade elétrica para filmes de ZnO em relação a dopagem, método de deposição, tipo de substrato e referência.

Mobilidade (μ) cm ² /V.s	Resistividade (ρ) Ω.cm	% Dopagem	Método de Deposição	Substrato	Referência
49	3,0 x 10 ⁻³	1% Al	Pulso laser	Al ₂ O ₃	J. Mass (2003)
26	2,7 x 10 ⁻¹	4% Al	Sol- Gel	Safira cristalina	S. B Majumder (2003)
44	2,5 x 10 ⁻⁴	1% Al	Pulso laser	Corning 7059	K. Matsubara (2003)
6	1,5 x 10 ⁻²	30% F	Spray – Químico	Vidro Soda-lime	M. L. Olvera (2002)
9,2	6,9 x 10 ⁻²	Não dopado	Magnetron Sputtering	Vidro comum	S. Uthana (2002)
46	4,6 x 10 ⁻⁴	0,75% B	Magnetron Sputtering	Vidro Soda-lime	Y. Hagiwara (2001)
29	3 x 10 ⁻³	2% Al	Magnetron Sputtering	Corning 7059	M. A. Martinez 1997
1	1,3 x 10 ⁻²	3% Al	Spray - Pirólise	Vidro Soda-lime	H. Mondragon-Suarez (2002)
15-20	4,5 x 10 ⁻⁴	2% Al	Magnetron Sputtering	Quartzo	M. K. Jayaraj (2002)

2.3.3.1- EFEITO HALL

O método mais utilizado para medir a mobilidade de portadores em um material é o Efeito Hall, que consiste na aplicação de um campo elétrico na direção x e um campo magnético na

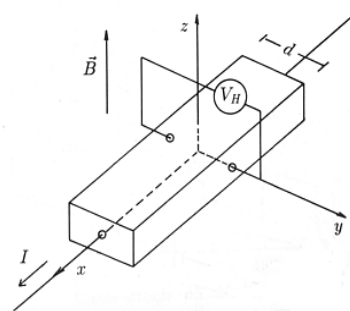


Fig. 22 - Esquema para determinação da voltagem Hall (Rezende, 1996)

direção z de um semiconductor, por exemplo, para um semiconductor do tipo P, aparecerá um campo elétrico em y resultante da ação do campo magnético sobre a carga em movimento. A força magnética é dada pela equação a seguir:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{Eq. 2.3.3.11})$$

onde:

F- Força magnética.

q - Carga elétrica

v - Velocidade dos portadores de carga.

B - Campo magnético

Em regime estacionário a componente y desta força deve ser nula. Então a componente y do campo elétrico é:

$$E_y = -\left(\vec{v} \times \vec{B}\right)_y = v_x B_z \quad (\text{Eq. 2.3.3.12})$$

onde:

E_y – campo elétrico no eixo transversal y.

V_x – velocidade dos portadores no eixo x.

B_z – campo magnético no eixo z.

O aparecimento de um campo elétrico transversal (E_y) é conhecido como Efeito Hall e a tensão $V_H = E_y \cdot d$ é conhecida como Tensão Hall. Considerando a densidade de corrente de buracos.

$$J_p = e \cdot p_0 \cdot v_x \quad (\text{Eq. 2.3.3.13})$$

onde:

J_p – densidade de corrente de buracos.

$e = q$ – carga elementar ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$)

p_0 - concentração de portadores.

v_x – velocidade dos portadores no eixo x.

De 2.3.3.12 e 2.3.3.13, obtém-se:

$$E_y = \frac{J_p}{e \cdot p_0} \cdot B_z = RH \cdot J_p \cdot B_z ,$$

onde: $RH = \frac{1}{ep_0}$ é o coeficiente Hall.

A medida da tensão Hall permite determinar a concentração de portadores p_0 com bastante precisão.

2.3.3.2 - MÉTODO DA SONDA DE QUATRO PONTAS

Este método foi originalmente proposto por F. Wenner em 1915 para medir a resistividade elétrica da Terra, e é conhecido dentre os Geofísicos como método de Wenner. Somente em 1954 L. B. Valdez adotou a técnica para a medida de resistência elétrica em lâminas de materiais semicondutores.

O método de quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica em condutores metálicos e semicondutores, nas mais variadas formas (cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato / amostra (filmes depositados sobre substrato condutor ou isolante).

A figura 23 apresenta como se deve executar a medição utilizando o método. A distância entre as pontas é dado por s . Nas pontas externas é conectada uma fonte de corrente, onde liga-se um amperímetro para medir a corrente i que atravessará a amostra, já nas pontas internas é conectado um voltímetro com o objetivo de medir a tensão V entre estes terminais.

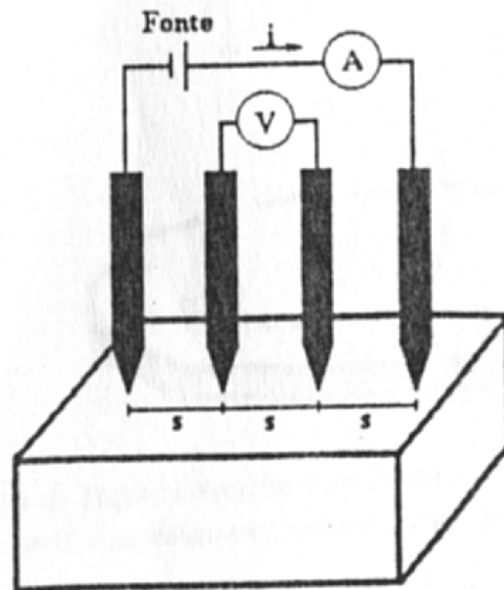


Fig. 23 – Arranjo para medição de resistividade elétrica pelo método de 4 pontas colineares (Giroto e Santos, 2002).

Considera-se para o trabalho de medição da resistividade do ZnO como TCO, um filme depositado em substrato retangular, isolante, de comprimento a , largura finita d e espessura w , utilizaremos as seguintes equações:

- Para $w < \frac{4}{10}s$: $\rho = \frac{V}{I} w \cdot F_3$ (Eq. 2.3.3.14)

- Para $w \equiv s$ ou $w > s$: $\rho = \frac{V}{I} w \cdot F_3 \cdot F_4$ (Eq. 2.3.3.15)

Onde F_3 e F_4 são fatores de correção que podem ser obtidos pela tabela 6 e 7:

Tabela 6 – Valores de F_3 para determinação de resistividade elétrica em filmes finos retangulares de comprimento a , espessura d e distância s entre as pontas (Giroto e Santos, 2002).

$\frac{d}{s}$	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} \geq 4$
1,0			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5121	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5325	4,5325

Tabela 7 – Valores de F_4 para determinação de resistividade elétrica para filmes finos com $w \equiv s$ ou $w > s$.

$\frac{w}{s}$	Fator de correção F_4
<0,4	1,0000
0,4	0,9995
0,5	0,9974
0,6	0,9918
0,7	0,9816
0,8	0,9662
0,9	0,9459
1,0	0,9214
1,2	0,8643
1,4	0,8026
1,6	0,7419
1,8	0,6852
2,0	0,6336
3,0	0,4484
4,0	0,3420
5,0	0,2753

2.4 – EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE ZnO.

Tratamentos térmicos são processos que ocorrem por meio da cessão de energia térmica durante um intervalo de tempo em uma determinada atmosfera, propiciando alterações na estrutura dos materiais. As atmosferas mais utilizadas para tratamentos térmicos são as de argônio, hidrogênio e ar ou ainda atmosferas a vácuo. Com isso, são observadas, de modo geral, alterações nas propriedades elétricas, óticas e estruturais dos filmes finos após o tratamento térmico.

As propriedades óticas, elétricas e morfológicas dos filmes finos são altamente dependentes das condições de deposição e de tratamento térmico às quais os filmes foram submetidos já que essas propriedades são dependentes (a) da natureza do elemento dopante; (b) da adsorção de oxigênio durante a deposição e (c) da desorção de oxigênio durante o tratamento térmico em atmosfera redutora (Nunes et al, 1999).

Os tratamentos térmicos reduzem as tensões internas e promovem o rearranjo dos átomos, alterando a concentração de defeitos (Bunshah, 1982), além de aumentar o tamanho do grão em média de 35% para os filmes de ZnO:Al, 12% para ZnO intrínseco e 7% para ZnO:In (Nunes, 1999).

Através de difratograma de raios-X é observado a elevação da cristalinidade dos filmes, devido ao aumento da altura dos picos dos mesmos.

A figura 24 apresenta Filmes finos de ZnO e ZnO:Al depositados por Aktaruzzman e colaboradores (1991) pela técnica de spray-pirólise apresentam uma orientação preferencial (101) para ZnO intrínseco, e (002) como pico de intensidade máxima para filmes de ZnO dopados com Alumínio (1,18% at.), enquanto os picos (101), (103) e (100) diminuem a altura, após tratamento térmico de uma hora a 400°C em atmosfera de Hidrogênio, demonstrando desta forma a nova arrumação dos átomos após o tratamento térmico.

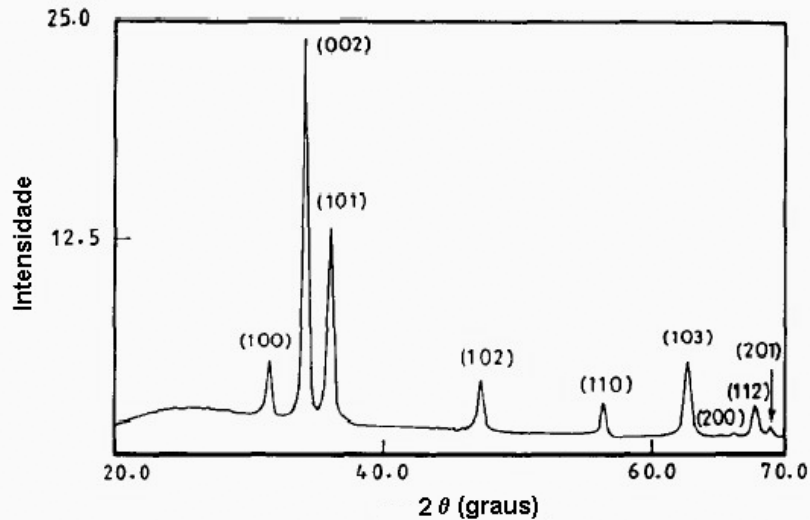


Fig. 24 – Difratoograma de raios-X para filmes de ZnO:Al (1,18% at.) após tratamento térmico em atmosfera de Hidrogênio a 400°C por 1h (Aktaruzzman, 1991).

As mudanças ocorridas em relação à cristalinidade dos filmes podem ser explicadas pela redução da densidade de defeitos, devido ao mecanismo de desorção química de oxigênio nas vizinhanças dos grãos, que é mais significativa quando o tratamento é realizado em atmosfera redutora (Nunes et al, 2001).

Com a redução de defeitos e conseqüentemente maior cristalinidade dos filmes, ocorrerá um aumento na mobilidade (μ) e a conseqüente redução na resistividade (ρ) que pode chegar a duas ordens de grandeza com a concentração de 1 a 2% de Índio (Nunes et al, 2003). A figura 25 apresenta a variação da mobilidade e da concentração de portadores em relação às atmosferas de tratamento térmico.

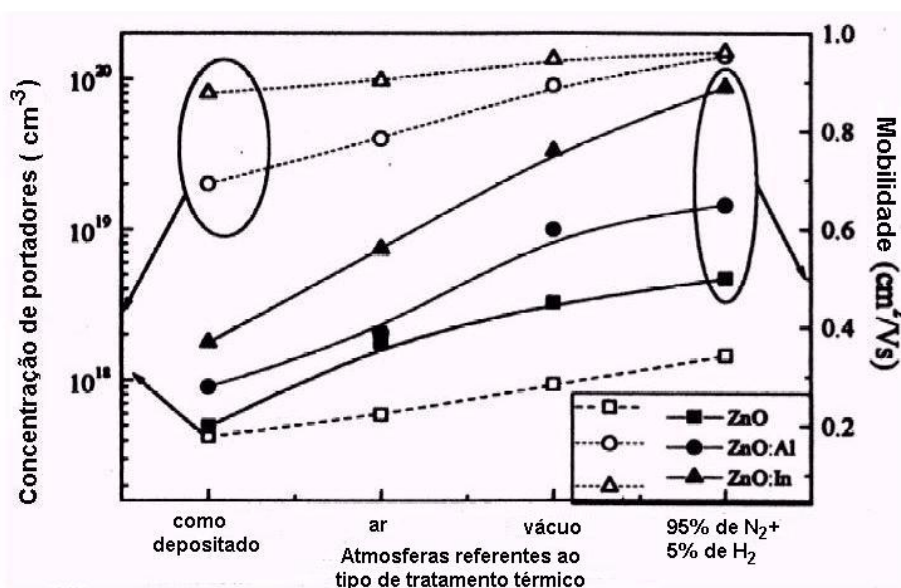


Fig. 25 – Efeito das atmosferas referentes ao tipo de tratamento térmico sobre a mobilidade e a concentração de portadores em filmes de ZnO, ZnO:Al e ZnO:In (Nunes et al, 2001).

Para tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio durante 2 horas a 650⁰C, é reportado um aumento na resistividade elétrica dos filmes finos de óxido de zinco depositados por spray-pirólise por um fator de 10.000. Quando os mesmos filmes são tratados no ar durante 12 horas à temperatura de 720⁰C observa-se um aumento de resistividade de um fator 100 (Ma et al, 1996), isto pode ser explicado pela adsorção de oxigênio, na qual preenche as vacâncias vazias ou semi-preenchidas, diminuindo o número de portadores livres.

A tabela 8 apresenta alguns valores relativos à melhora da resistividade elétrica após tratamento térmico.

Tabela 8 – Valores de resistividade elétrica inicial e após o tratamento térmico de filmes finos ZnO:Al em relação à técnica de deposição, tipo e tempo de tratamento térmico.

ρ_0 (Resistividade inicial) $\Omega \cdot \text{cm}$	ρ (Resistividade após tratamento térmico) $\Omega \cdot \text{cm}$	Técnica de deposição	Tipo de tratamento térmico	Tempo/ temperatura de tratamento térmico	Referência
$2,5 \times 10^0$	$4,7 \times 10^{-3}$	Spray-Pirólise	Atmosfera de H_2	1h / 400°C	A. F. Aktaruzzaman (1991)
$2,5 \times 10^0$	$5,0 \times 10^{-1}$	Spray-Pirólise	Atmosfera mista (95% N_2 + 5% H_2)	2h / 400°C	P. Nunes (2001)
$2,3 \times 10^0$	$9,9 \times 10^{-2}$	Sol - Gel	Ar	1h / 500 e 600°C	J. H. Lee (2003)
$1,8 \times 10^1$	$1,62 \times 10^{-1}$	Spray-Pirólise	Atmosfera mista (95% N_2 + 5% H_2)	30 min / 450 e 500°C	J. H. Lee (2004)
$2,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^{-1}$	Spray-Pirólise	Atmosfera de Argônio	30 min / 300°C	P. Nunes (1999)
$3,0 \times 10^0$	$2,0 \times 10^{-3}$	Spray-Pirólise	Vácuo	1h / 460°C	H. Paes Jr. (1989)

Percebe-se, através dos valores apresentados na tabela 8, que o tratamento térmico em atmosfera redutora e em vácuo provoca uma redução da resistividade dos filmes finos de ZnO, tornando-se de grande importância para obtenção de bons resultados referentes à caracterização dos mesmos como óxido condutor transparente.

Os filmes de ZnO:Al tratados em atmosfera de Argônio praticamente não demonstraram variação no coeficiente de absorção α , em relação aos filmes de ZnO dopados com Índio (Nunes et al, 1999) para o mesmo comprimento de onda e energias próximas à energia do GAP. A figura 26 apresenta a variação do coeficiente α em relação à energia do fóton.

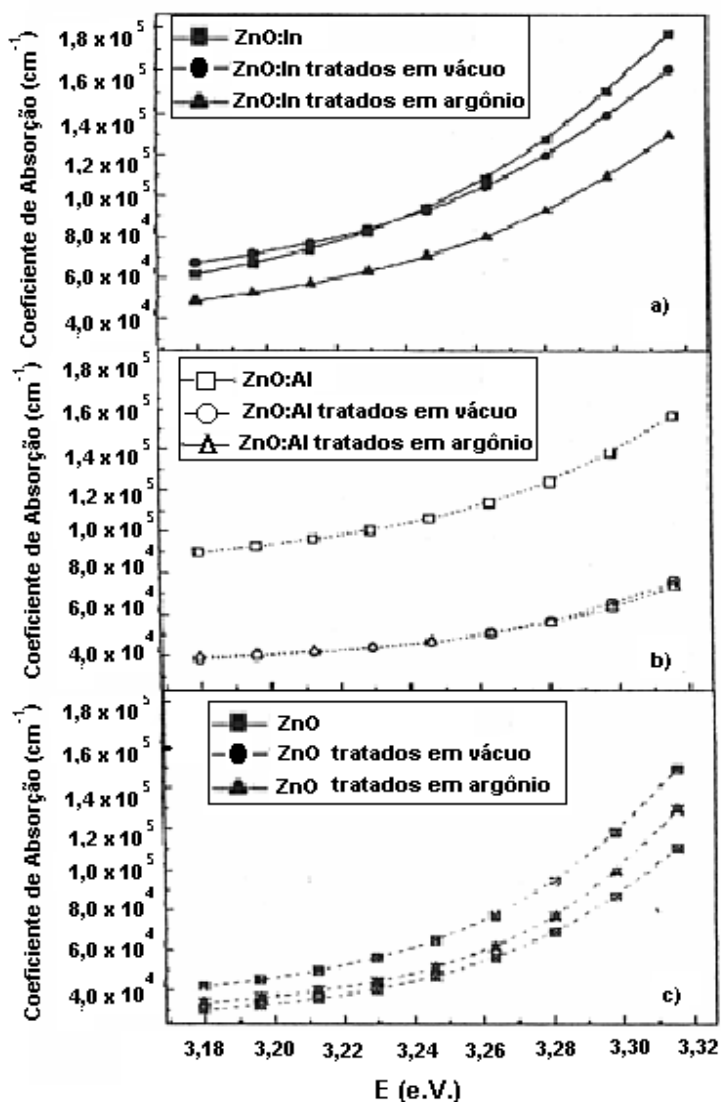


Fig. 26 – Variação do coeficiente de absorção dos filmes finos de: a) ZnO:In, b) ZnO:Al e c) ZnO intrínseco (Nunes et al, 1999).

Como foi relatado por Nunes e colaboradores (2001), o tratamento térmico nos filmes de ZnO provoca um aumento nos valores de mobilidade e de concentração de portadores livres. Além disso, ocorre uma elevação da energia do GAP ótico do semiconductor, devido ao efeito Burstein-Moss. A figura 27 apresenta a variação da energia do GAP ótico em relação às atmosferas de tratamento térmico.

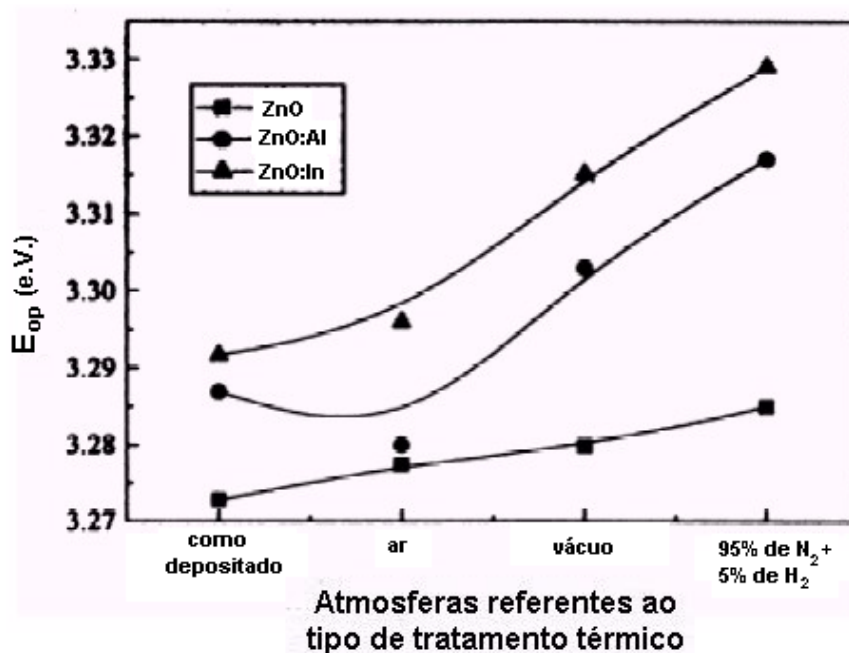


Fig. 27 – Variação da Energia de GAP ótica dos filmes de ZnO intrínsecos, ZnO:Al e ZnO:In em relação à atmosfera referente ao tipo de tratamento térmico (Nunes et al, 2001).

2.5 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

As técnicas de deposição de filmes finos baseiam-se em três grupos fundamentais:

1– Deposição química a partir da fase de vapor, denominado CVD (Chemical Vapor Deposition), onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.

2 – Deposição física a partir da fase de vapor, conhecido como PVD (Physical Vapor Deposition), onde as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (Sputtering), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

3 – Deposição a partir de líquidos, conhecidos como Sol-Gel, neste processo as espécies, em forma líquida, são gotejadas e centrifugadas sobre o

substrato (spin-coating) ou através da imersão e emersão do substrato na solução coloidal (dip-coating) (Silva, 2001).

Estão apresentadas a seguir algumas técnicas de deposição de filmes finos.

2.5.1 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR VAPOR (CVD)

O processo de deposição CVD consiste na deposição de um material sólido, originado de uma fonte precursora gasosa, líquida ou sólida, sobre um substrato, que é usualmente aquecido para promover a reação de decomposição. As principais vantagens em se utilizar este método estão na capacidade de se produzir uma grande variedade de filmes metálicos, semicondutores e compostos cristalinos ou amorfos, o controle da estequiometria dos filmes produzidos, baixo custo de equipamento e de operação (Ohring, 1991).

Os principais parâmetros que devem ser controlados nesta técnica são:

- Pressão na câmara;
- Temperatura do substrato.

De forma simplificada, um sistema CVD pode ser subdividido nas seguintes partes: sistema de alimentação de gases precursores; o reator CVD; um forno ou fonte de aquecimento para o substrato e um sistema de exaustão dos gases resultantes do processo (Ohring, 1991).

2.5.2 – SPRAY-PIRÓLISE

A técnica de deposição de filmes finos por spray-pirólise é uma variante dos processos CVD. Nesta técnica, um “spray” (grande número de gotas de um líquido, extremamente pequenas, impulsionadas por um gás de arraste) contendo uma solução iônica de um sal do cátion de interesse é feito incidir sobre um substrato aquecido. Quando o spray entra em contato com o substrato aquecido ocorre vaporização dos compostos voláteis e

conseqüentemente decomposição térmica na superfície do substrato formando um filme fino (Ohring, 1991).

Esta técnica, considerada simples e de baixo custo de energia, é empregada com bastante eficiência em relação às técnicas que empregam vácuo. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas superficiais (Ohring, 1991).

No capítulo 3 está detalhado todo o processo de utilização deste tipo de sistema de deposição.

Na figura 28 é apresenta o diagrama de blocos de um sistema de deposição por spray-pirólise.

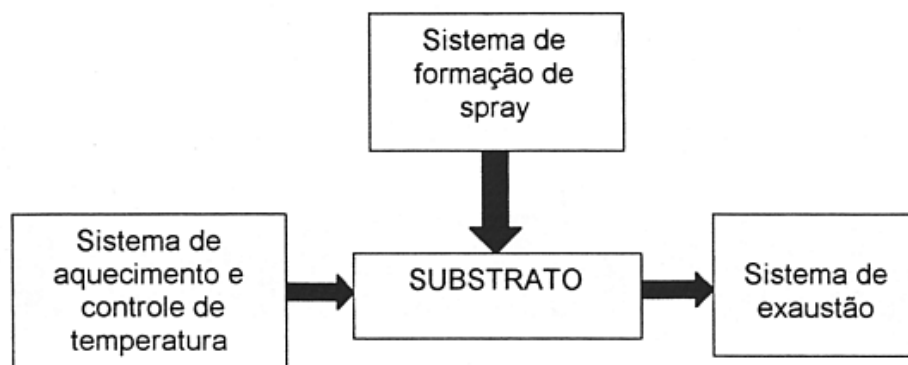


Fig. 28 – Diagrama de blocos de um sistema de deposição por spray-pirólise (Viana, 2001)

2.5.3 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR POR COMBUSTÃO - CCVD (COMBUSTION CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)

O processo CCVD é utilizado em atmosfera aberta que utiliza precursores de baixo custo para a produção do filme. No processo, os precursores químicos metálicos são dissolvidos em solução combustível. Esta solução é atomizada em gotas com diâmetros na ordem de micrômetros, estas gotas são carregadas com um fluxo de oxigênio para um queimador, onde ocorre a combustão.

O substrato é coberto na frente da chama. O aquecimento proveniente da chama produz energia necessária para vaporizar as gotas e para os precursores reagirem e depositá-los sobre o substrato (Zhao et al, 2002).

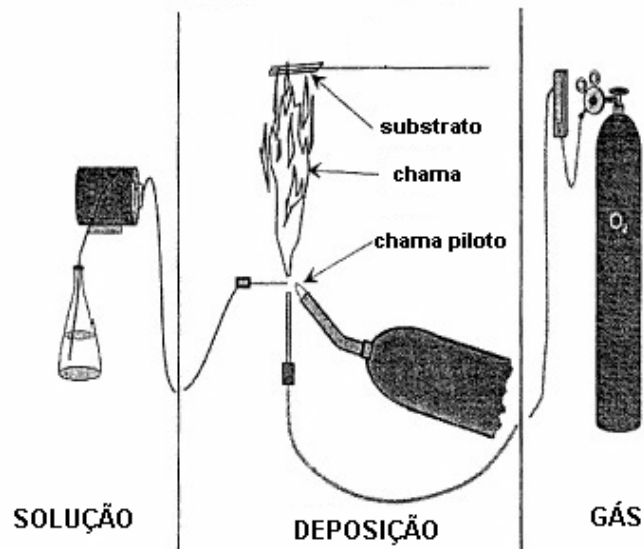


Fig . 29 – Esquema do processo de deposição de filmes finos pelo método CCVD (Hampikian e Carter, 1999).

2.5.4 – DEPOSIÇÃO FÍSICA POR VAPOR (PVD)

A evaporação e a pulverização catódica (sputtering) são dois importantes métodos de deposição física de filmes finos por fase vapor. De modo simplificado, pode-se afirmar que o mecanismo de deposição de um filme fino consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte para um substrato, onde a formação e nucleação do filme se processam.

Serão apresentadas a seguir algumas técnicas de deposição física por vapor.

2.5.4.1 – PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (SPUTTERING)

No processo de sputtering, íons são produzidos em uma descarga luminescente e bombardeiam a fonte ou um alvo. Após o bombeamento da câmara de deposição, um gás, tipicamente Argônio (Ar), é introduzido na mesma e serve como meio, onde será estabelecida e sustentada uma descarga. O valor máximo de pressão tipicamente utilizado é da ordem de 100mTorr (Ohring, 1991). As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de Argônio (Ar), são geradas em plasmas de descarga luminosa. A descarga luminosa se auto-sustenta, e é produzida pela aplicação de um campo elétrico entre dois eletrodos (o alvo negativo, cátodo, e o suporte da amostra positivo, anodo) dispostos em oposição dentro da câmara. Através de transferência de momento, átomos do alvo são desta forma depositados sobre um substrato.

O Argônio é colocado na câmara com pressão inicial de aproximadamente 1 Torr e o espaçamento entre os eletrodos é de aproximadamente 15cm. A ionização dos átomos de Ar no plasma se processa pelas colisões com elétrons. Para se aumentar a eficiência da ionização, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético, esta técnica é conhecida como “MAGNETRON SPUTTERING”. Caso adicione-se na fase gasosa um elemento químico que produza uma reação na fase de transporte, chamamos este processo de SPUTTERING REATIVO.

Com relação à deposição de filmes finos de ZnO intrínsecos utilizam-se alvos de Zinco puro (99,99%) e para filmes de Zinco dopados utilizam-se alvos concentração de impurezas já fixadas. A pressão no interior da câmara de vácuo é de 10^{-6} Torr e os gases oxigênio e argônio são admitidos na câmara através de válvulas para a realização da deposição.

Os parâmetros mais relevantes nesta técnica são (Ohring, 1991):

- Estado de polarização entre alvo e substrato;
- Pressão e gás de trabalho;
- Temperatura do substrato e
- Distância entre o alvo e o substrato.

2.5.4.2 – EVAPORAÇÃO

A técnica de Evaporação consiste basicamente no aquecimento do material de partida, levando-o a vaporizar-se através de resistência elétrica, radiação, feixe de elétrons, pulsos de laser, etc. As variações desta técnica estão relacionadas com a forma pela qual a energia é fornecida ao material fonte e em relação ao tipo de reação que ocorre na câmara. As deposições são realizadas em vácuo na faixa de 10^{-6} a 10^{-10} Torr em regime de fluxo molecular, onde os átomos evaporados são projetados contra um substrato praticamente sem colisões. O material escolhido para ser utilizado como fonte deve ser o mais puro possível, normalmente utiliza-se nesta técnica compostos com pureza de 99,999%. A taxa de evaporação, que mede a quantidade de átomos que atinge uma dada área em uma unidade de tempo, é controlada sobretudo pela temperatura de aquecimento da fonte que atinge valores superiores à temperatura de fusão do material (Ohring, 1991).

Os processos de Evaporação Reativa e Evaporação Reativa Ativada (ARE) são utilizados quando se deseja obter compostos através da reação de um metal com um gás. Por este processo o fluxo de vapor do metal que fará parte do composto que se deseja obter, passa através de um gás (cuja pressão está na faixa de $1-30 \times 10^{-3}$ Torr) e reage com o mesmo (Ohring, 1991).

As principais vantagens na utilização desta técnica com relação a outros processos de obtenção de filmes por deposição física por vapor, deve-se ao fato de se obterem filmes texturizados, ao tamanho de grão dos filmes que é normalmente maior do que o tamanho dos grãos de filmes produzidos por sputtering e devido a pouca incorporação do gás de trabalho no composto produzido (Ohring, 1991).

2.5.5 – SOL-GEL

O método de deposição Sol-Gel é dividido em dois tipos de deposição do filme no substrato, o processo dip-coating, que consiste na imersão e emersão do substrato na solução coloidal e posteriormente são aquecidas com o objetivo de promover a evaporação do solvente para a formação do filme. Já

o processo spin-coating que consiste em após a preparação da solução coloidal, a mesma seja depositada sobre o substrato com uma rotação de 2500 a 3000 RPM em 30s a 1 min, posteriormente os filmes são secos em forno para evaporação do solvente e remoção de resíduos orgânicos.

A principal vantagem da técnica é a economia em relação à maioria dos métodos, pois não é necessária a utilização de uma grande variedade de equipamentos, além da cobertura de grandes e pequenas áreas (Silva, 2001), porém os resultados observados, de acordo com a literatura consultada, como Majumder (2003) e Lee (2004) não são melhores que as demais técnicas.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**3.1 – METODOLOGIA**

Os filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados foram depositados por spray-pirólise e os parâmetros de deposição como temperatura do substrato, tempo de deposição, fluxo de solução serão definidos em função das características requeridas aos filmes. O ajuste dos parâmetros de deposição visa sobretudo à obtenção de filmes com boa aderência ao substrato e homogeneidade. A seqüência da metodologia empregada para produzir os filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados bem como a metodologia empregada para realizar a caracterização ótica, elétrica e estrutural destes filmes é apresentada através do fluxograma da figura 30.

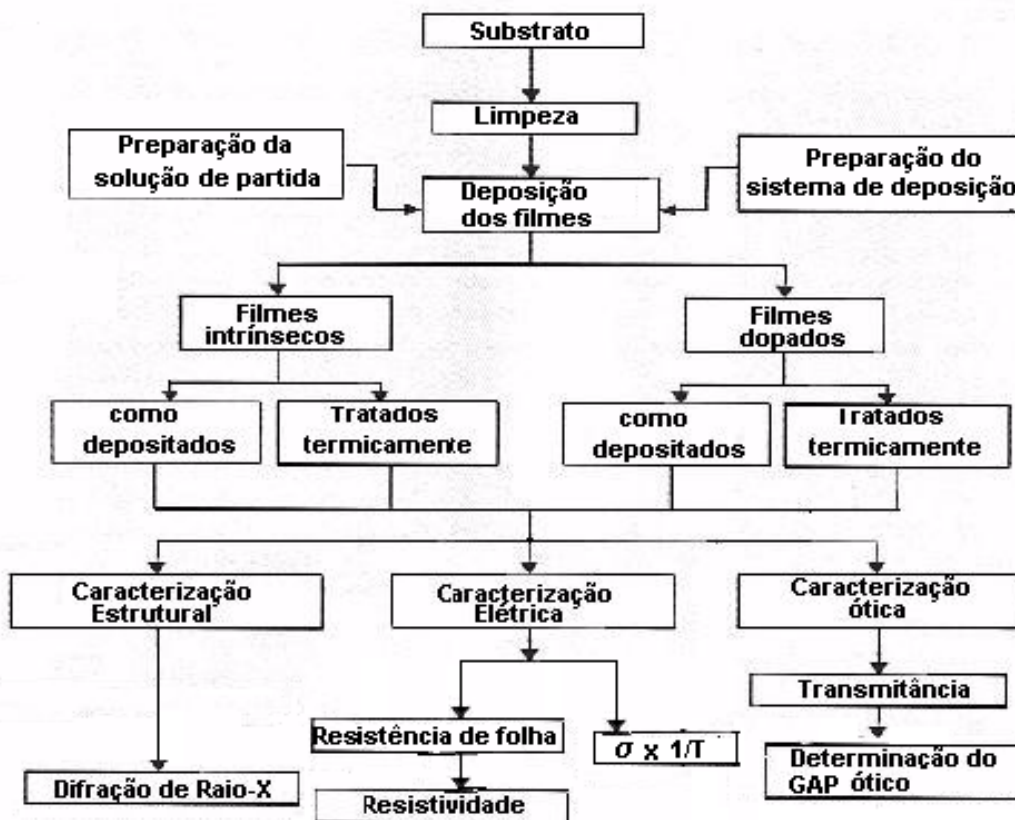


Fig. 30 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes finos de ZnO.

3.1.1- OBTENÇÃO DOS FILMES

3.1.1.1 - PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos que foram utilizados são lâminas de vidro com as mesmas dimensões das lâminas utilizadas em microscopia (27 x 56 mm) e de espessura 2,0 mm. Para as medidas de transmitância, estas lâminas deverão ser cortadas em tamanhos determinados pelas características ou especificações dos equipamentos. Os cortes serão realizados utilizando-se um diamante de corte. Após o corte, as lâminas foram limpas de acordo com a seqüência de procedimentos abaixo:

- Lavagem das lâminas com água deionizada e detergente neutro;
- Em um porta-substratos apropriado, as lâminas são submetidas a fervura em água deionizada durante 30 min;
- Após o término do tempo de fervura, as lâminas são resfriadas e colocadas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de limpeza por ultra-som durante 15 min;
- A secagem das lâminas é feita por jato de ar comprimido filtrado ou nitrogênio gasoso comercial.

3.1.1.2 – PREPARO E DOPAGEM DA SOLUÇÃO DE PARTIDA

Para a produção dos filmes finos de óxido de zinco analisados neste trabalho, foram consideradas as experiências anteriores realizadas por Paes Jr., Pinho e Losch (1989), onde utiliza-se uma solução de Acetato de Zinco 0,1 M diluída em água deionizada e álcool isopropílico na proporção 1:3. Por exemplo, no preparo de 01 litro de solução de acetato de zinco 0,1 M, serão utilizados 21,95 g de Acetato de Zinco bi-hidratado $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ diluído em 250 ml de água deionizada e 750 ml de álcool isopropílico. Em seguida, são acrescentados 10 ml de Ácido Acético com a finalidade de neutralizar o pH da solução.

A razão de se diluir a solução com $\frac{3}{4}$ de álcool é facilitar a evaporação do solvente quando o spray formado atinge o substrato aquecido durante a deposição do filme.

Na dopagem dos filmes, serão utilizadas soluções 0,02M de Cloreto de Alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Ácido Bórico (H_3BO_3) em concentrações de 5% e 3% at. respectivamente, diluídas somente em água deionizada.

Para produzir a solução precursora para a deposição de um filme fino de óxido de zinco dopado com Alumínio, por exemplo, a 1% at, deve-se adicionar 50 ml de solução de cloreto de alumínio 0,02M a 950 ml de acetato de zinco 0,1M. Ou seja, para cada 1 % at. de elemento dopante, acrescenta-se 50 ml de solução dopante. Esse valor é válido para as soluções preparadas neste trabalho.

3.1.1.3 – DEPOSIÇÃO DE FILMES POR SPRAY-PIRÓLISE

O sistema de deposição por spray-pirólise é constituído das seguintes partes:

➤ Sistema de formação do spray:

- Reservatório para a solução precursora;
- Bico atomizador;
- Linhas de fluxo de solução;
- Linhas de fluxo do gás de arraste;
- Elementos controladores do fluxo de solução precursora e

do gás de arraste.

➤ Sistemas de aquecimento do substrato:

- Placa aquecedora;
- Controle de temperatura do substrato.

➤ Sistema de exaustão de gases

A figura 31 apresenta os principais componentes constituintes do sistema de deposição por spray-pirólise, disponível na oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF.

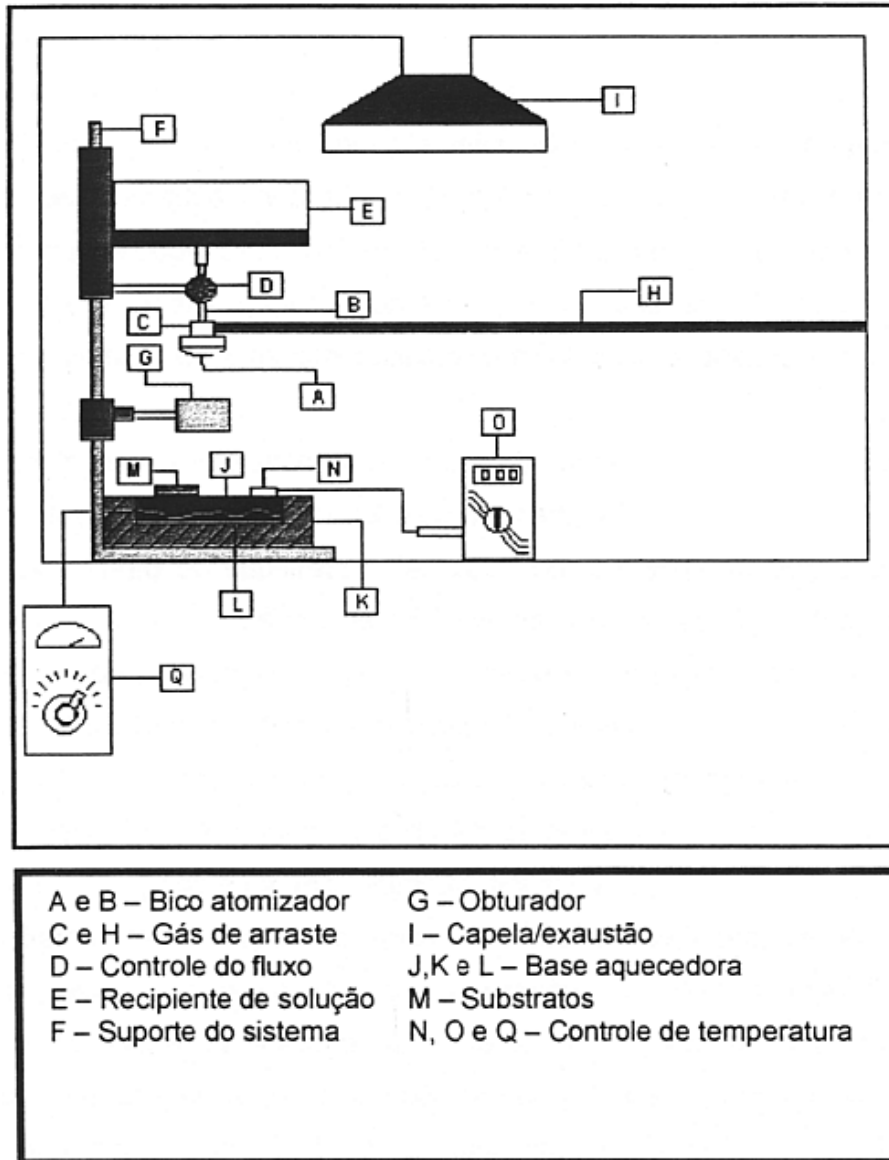


Fig. 31: Esquema do sistema de deposição de filmes finos por spray-pirólise na oficina de Filmes Finos/ LAMAV/CCT/UENF.

O procedimento para a deposição dos filmes por spray-pirólise é examinado, por exemplo, no trabalho de Paes Jr., Pinho e Losch (1989), que é apresentado na seqüência a seguir:

A solução precursora é armazenada no recipiente (E), de onde flui, por ação da gravidade, através de uma entrada superior (B), até a válvula

controladora do fluxo de solução (D) para então atingir o bico atomizador (C). O ar comprimido, obtido de um compressor com filtro e isento de lubrificação, atinge o bico atomizador através da linha (H).

Ao atingir a parte inferior do bico atomizador (A), a solução é atingida por um fluxo cônico de ar comprimido a alta velocidade e então é dividida em gotículas muito pequenas dando origem ao spray, que incide perpendicularmente sobre o substrato (M).

O substrato é previamente aquecido em um sistema composto por uma base de aço inoxidável (J) aquecida por um resistor de 1000W de potência (L). O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K) e o conjunto é revestido por chapas de alumínio.

O controle da temperatura na chapa aquecedora é feito por meio de ajustes em uma fonte regulável AC (Q). A temperatura é monitorada por um termopar (N) do tipo cromel-alumel, ligado a um multímetro digital (D).

A distância entre o bico atomizador e a placa aquecedora é regulada pelo ajuste da altura do suporte do conjunto recipiente/válvula/bico atomizador. Em (G) tem-se um obturador, cuja função é controlar a passagem do spray no sentido do substrato.

Todo o processo de deposição de filmes finos ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I).

Para a deposição dos filmes de ZnO serão utilizados inicialmente os seguintes parâmetros:

- Composição da solução precursora: Para os filmes de ZnO dopados com Alumínio e Boro, serão utilizadas as concentrações atômicas de 0 - 5% e 0 - 3%, respectivamente.
- Fluxo da solução precursora - $\Phi = 6 - 8$ ml/min;
- Temperatura do substrato - $T_s = 450 - 550^\circ\text{C}$;
- Distância do bico atomizador ao substrato - $d = 26$ cm;
- Pressão do gás de arraste - $P_a = 1,5$ kgf/cm²
- Tempo de deposição - $t = 30$ min .

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.2.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A caracterização estrutural visa identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados, demonstrando a orientação preferencial de crescimento dos grãos para diversas temperaturas de deposição e nível de concentração do elemento dopante. A técnica utilizada para este fim é a difração de raios-X, no qual será empregado o método do pó, onde a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável.

O difratômetro URD 65 é o equipamento utilizado para a determinação dos ângulos e das intensidades de difração de raios-X. O feixe de raios-X gerado por uma fonte que utiliza um anodo de cobre, passa pelo colimador e incide na amostra que está sobre um suporte que pode ser rotacionado. Esse feixe então difratado e novamente colimado de forma a incidir em um monocromador secundário de grafite onde são eliminadas as radiações K_{β} e a fluorescência da amostra. A radiação detectada ao atingir o detector é transformada em impulsos elétricos, amplificada e transferida para um computador e através do software APX63 são registrados os espectros (Manual CSM6, 1993). Na figura 32 é apresentado o esquema do difratômetro de raios-x e seus componentes utilizado neste trabalho, que encontra-se disponível no Laboratório de Ciências Físicas/CCT/UENF. A identificação das amostras analisadas serão obtidas por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards).

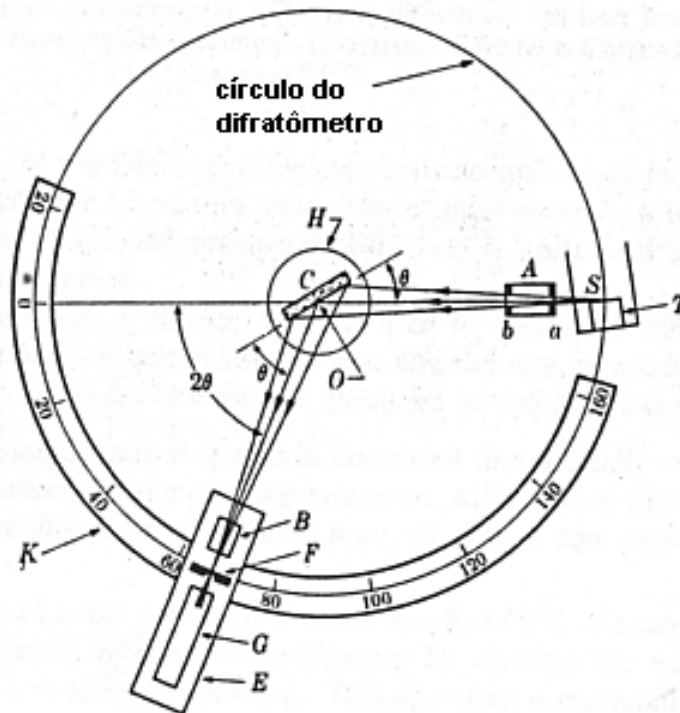


Fig. 32 – Esquema de um difratômetro de raios - X (Cullity, 1978).

Legenda:

A e B – Fendas colimadoras do feixe

C – Câmara de Amostra

E – suporte mecanicamente ligado a H

F – Fenda de definição da largura do feixe que entra na câmara

G- contador

H – Mesa rotativa da câmara

K – Escala graduada para a medição do ângulo 2θ

S - fonte de raios-x

T – Alvo para produção de raios-X

3.2.2 – CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

A medida da transmitância ótica em função do comprimento de onda para os filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados foi realizado pelo espectrofotômetro de feixe duplo modelo ZEISS VIS / UV SPECORD 500, com

comprimento de onda entre 190 – 1000nm e para VIS de 320 – 1100nm. Este equipamento encontra-se disponível no CBB/UENF.

Um espectrômetro é um sistema que gera e provoca a dispersão de um sinal óptico que incide na amostra. O sinal transmitido através da amostra para um certo comprimento de onda da luz incidente é então detectado. Um fotômetro mede a intensidade da luz transmitida e em função do comprimento de onda de excitação. O conjunto de espectrômetro e fotômetro (espectrofotômetro) podem gerar um sinal, que é a razão entre a radiação transmitida por um material, tomado como referência, e a radiação transmitida pela amostra analisada em um certo comprimento de onda.

A figura 33 apresenta um esquema de um espectrofotômetro com feixe duplo.

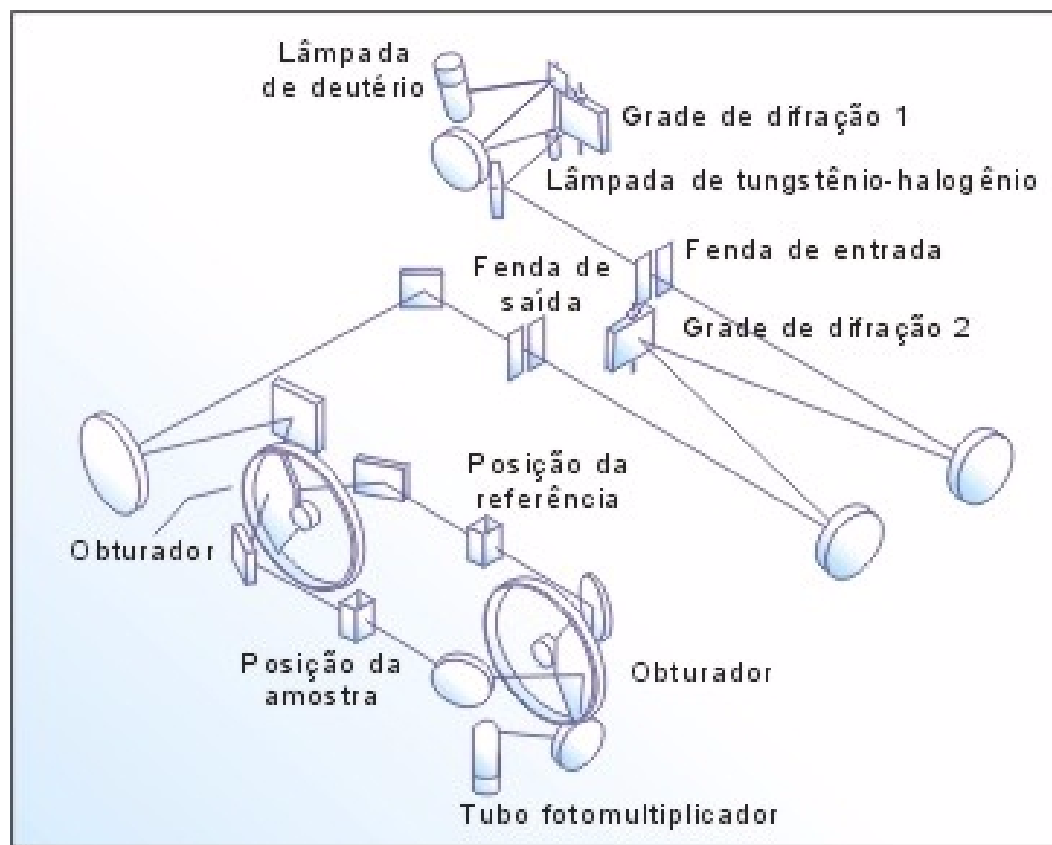


Fig. 33 – Esquema de um espectrofotômetro de duplo feixe.

O material de referência neste trabalho é o substrato limpo e sem filme. Na operação do equipamento, será utilizada a faixa de comprimento de onda de excitação de 280 a 900nm, com passo de 1 nm.

Conhecendo o coeficiente de absorção α e a energia do fóton do espectrofotômetro pode-se conhecer experimentalmente se o semiconductor possui GAP direto ou indireto.

$$(\alpha h\nu)^{2/n} = C(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 3.2.2.1})$$

Quando n for igual a 1 o semiconductor possui GAP direto e quando o mesmo for 4, o semiconductor é caracterizado por possuir um GAP indireto, C é uma constante que depende da mobilidade elétron-buraco (Tokumoto et al, 2002).

Para se determinar o valor do GAP ótico (E_g) do ZnO traça-se o gráfico $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$. O valor da energia de GAP ótico é determinada pela extrapolação da reta até a intersecção com o eixo referente a energia do fóton ($h\nu$).

3.2.3 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização elétrica dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados consiste na obtenção da resistividade em relação aos parâmetros dos filmes, como temperatura de deposição, concentração de dopantes, tratamento térmico, entre outros.

O método a ser utilizado para medição da resistividade dos filmes é o de quatro pontas, que no presente trabalho foi implementado a partir de um circuito elétrico composto por um amplificador operacional em configuração inversora, com a amostra sendo inserida na malha de realimentação, de acordo com a figura 34. Este circuito está disposto em uma caixa de medida contendo baterias para alimentação do circuito, um potenciômetro e sete conectores, conforme esquema apresentado na figura 35.

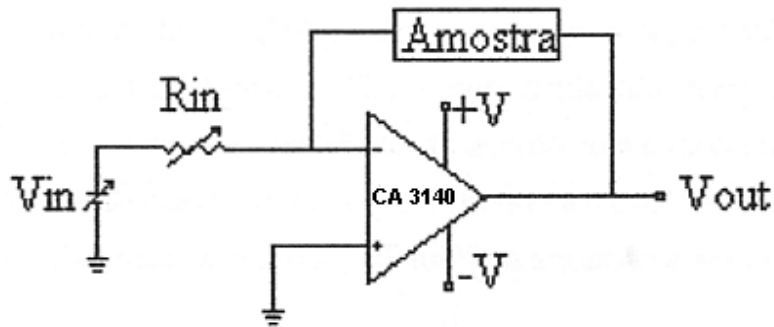


Fig. 34 – Esquema de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para medição da resistência dos filmes de ZnO.

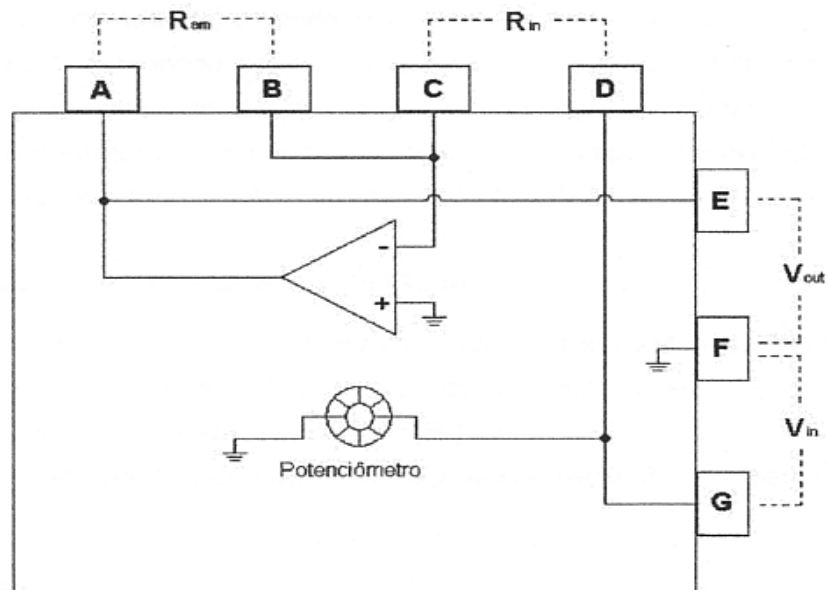


Fig. 35 – Esquema da caixa de medida que contém o amplificador operacional em configuração inversora.

O potenciômetro permite o controle da tensão de entrada do circuito (V_{in}). O valor de V_{in} é monitorado por um multímetro digital conectado aos terminais (F) e (G). A tensão de saída (V_{out}), que corresponde à tensão sobre a

amostra (V_{am}), é monitorada através de outro multímetro, conectado aos terminais (E) e (F).

A resistência de entrada (R_{in}) é conectada aos terminais (C) e (D), a equação de um amplificador operacional para uma porta inversora é dada por:

$$V_{am} = V_{out} = -\frac{R_{am}}{R_{in}} \cdot V_{in} \quad (\text{Eq. 3.2.3.1})$$

Como R_{am} é a resistência do filme, e pela lei de Ohm:

$$R_{am} = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{Eq. 3.2.3.2})$$

Considerando $A = e \cdot b$ (fig. 36), obtém-se:

$$R_{am} = \rho \cdot \frac{l}{e \cdot b} \quad (\text{Eq. 3.2.3.3})$$

onde:

l – comprimento do filme;

e – espessura do filme;

b – largura do filme

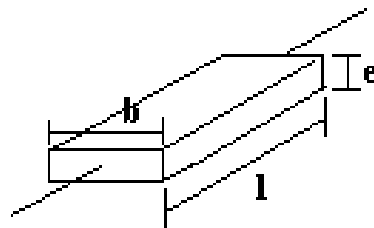


Fig. 36: Dimensões características de um filme fino.

Se $l = b$ determina-se a resistência de folha:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{Eq. 3.2.3.4})$$

De acordo com o trabalho de Riscado (2002), foi encontrado para filmes finos de ZnO intrínsecos depositados por uma hora, com temperatura de deposição de 550°C sem tratamento térmico a espessura de 0,607 μ m com índice de refração de 1,669, para o mesmo sistema de deposição e conjunto de parâmetros.

3.2.4- DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE CONDUÇÃO

Para se determinar a energia de ativação do elétron para que ocorra uma transição entre o estado que o portador ocupa e a banda de condução é utilizada a equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 2.3.3.6})$$

As medidas da variação da condutividade elétrica dos filmes intrínsecos e dopados, tratados ou não termicamente em função da temperatura são realizados através da montagem de um circuito elétrico de medida, dispondo-se basicamente de dois multímetros, um termopar, fios de cobre e solução de prata condutora.

Para a execução das medidas posiciona-se a amostra sobre uma chapa aquecedora, conectando-a ao circuito de medida através de contatos ôhmicos coplanares. Estes contatos são estabelecidos através dos fios de cobre aderidos ao filme por uma solução de prata condutora. A temperatura da chapa é controlada através de uma fonte AC, com uso de um termopar e um multímetro.

Após obtenção dos valores em estudo, constrói-se um gráfico $\ln \sigma \times 1000/T$, semelhante à fig. 12, onde σ é a condutividade e T a temperatura em Kelvin, determina-se o coeficiente angular da reta que é dado por $-\frac{E_a}{k}$, onde E_a é a energia de ativação do elétron do processo de condução e k a constante de Boltzmann.

3.2.5- FIGURA DE MÉRITO

Em condutores transparentes é comum a utilização de figura de mérito pela necessidade de otimização das propriedades elétricas e óticas do material em análise. Considerando os valores de transmitância ótica para o ponto intermediário de comprimento de onda para região do espectro visível (550nm)

e a resistência de folha, pode-se utilizar a figura de mérito mais utilizada na literatura.

$$F_{tc} = \frac{1}{\alpha\rho} \quad (\text{Eq. 3.2.5.1})$$

Como a resistência de folha do filme pode ser definida como:

$R_{sh} = \frac{\rho}{e}$ e a transmitância ótica como $T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha e)$, onde ρ é a resistividade, e a espessura, $\frac{I}{I_0}$ a taxa da radiação que consegue atravessar o filme, e α o coeficiente de absorção.

Trabalhando algebricamente estas definições, chega-se a equivalência

entre as figuras de mérito $F_{tc} = \frac{1}{\alpha\rho} = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T}$ (Eq. 3.2.5.2)

na qual será utilizada no trabalho para comparação entre os filmes depositados e alguns valores encontrados na literatura.

A tabela 9 apresenta alguns valores encontrados na literatura para futura comparação.

Tabela 9: Figuras de mérito encontradas na literatura.

Autor	Filme	F (Ω^{-1})	Técnica
B. G. Choi (2005)	ZnO:Al, F	2,70 X 10 ⁰ (reportado)	MS + TT
K. Matsubara (2003)	ZnO:Al	1,07 x 10 ⁰	PLD
M. A. Martinez (1997)	ZnO:Al	9,50 x 10 ⁻²	MS
A. F. Aktaruzzaman (1991)	ZnO:Al	9,34 x10 ⁻²	SP + TT
J. H. Lee (2004)	ZnO:Al	5,23 x 10 ⁻³	USP + TT
P. Nunes (2001)	ZnO:In	3,00 x 10 ⁻³	SP + TT
S. B. Majumder , (2003)	ZnO:Al	5,83 x 10 ⁻⁴	Sol - Gel

Legenda:

MS – Magnetron sputtering, SP – Spray pirólise, USP – Spray pirólise ultrasônico, TT – Tratamento térmico, PLD – Deposição por pulsos de laser.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 – Caracterização estrutural por difração de raios-X:

Os difratogramas de raios-X para os filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro depositados na temperatura de 450°C estão apresentados nas figuras 37 e 38, respectivamente. Todos os filmes são policristalinos e exibem estrutura hexagonal tipo wurtzita. Percebe-se que a partir da introdução do dopante na rede do ZnO resultou em modificações estruturais em seu arranjo molecular.

Para o filme fino de ZnO intrínseco, visualiza-se os picos principais na seguinte seqüência, com os respectivos ângulos 2θ (0 a 63°):

- (100) – 31,77°
- (002) – 34,42°
- (101) – 36,25°
- (102) – 47,54°
- (110) – 56,60°
- (103) – 62,86°

Observando a figura 37, que apresenta o espectro de difração de raios-X para os filmes de ZnO intrínseco e dopados com Alumínio, percebe-se que o pico de difração de maior intensidade para o filme de ZnO intrínseco é o (100). Esta característica está de acordo com o resultado obtido por Falcony e colaboradores (1987) e também comentado por Reis (1998). Na medida em que se aumenta a concentração do dopante Alumínio na rede do ZnO, verifica-se a redução de intensidade da orientação (100) em prol da elevação da intensidade das orientações (002) e (101), demonstrando uma competição na orientação preferencial entre estes planos até a concentração de 3% at. de Alumínio. Na concentração de 5%at. de Alumínio, as intensidades dos picos correspondentes as orientações (002) e (101) passam a ser semelhantes, demonstrando de forma geral, uma redução do nível de cristalinidade do material com o aumento da concentração do dopante.

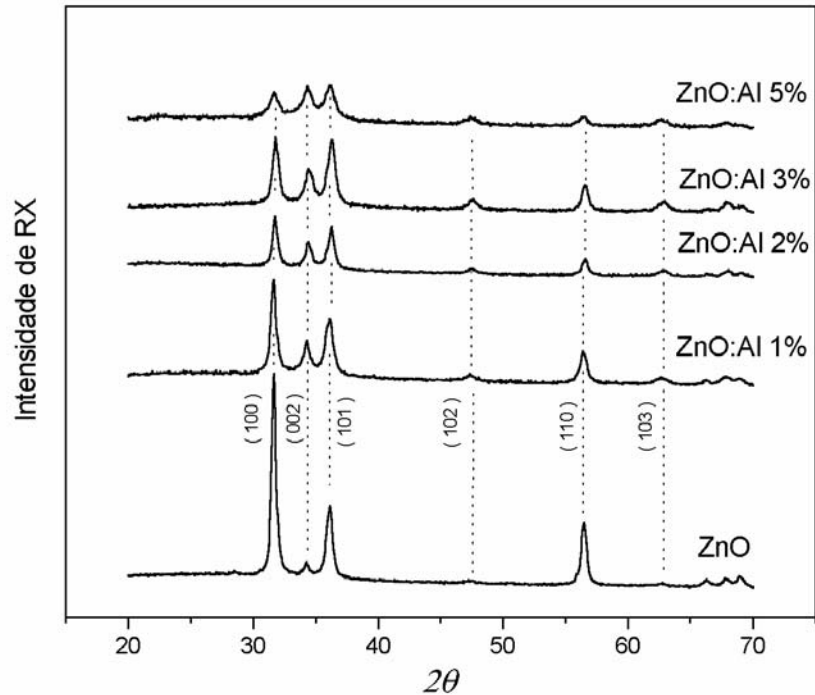


Fig. 37: Espectro de difração de raios-X de filmes de ZnO intrínseco e dopados com Alumínio de 0 a 5% depositados a 450°C.

O fato dos picos (100), (101) e (002) apresentarem maior intensidade é um resultado bastante relatado na literatura, diferenciando-se somente quanto a amplitude. Os trabalhos de Seeber (1999), para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray e Uthanna (2002) para filmes depositados por “magnetron sputtering”, para temperaturas de deposição superiores a 320°C e Paraguay (1999) para filmes de ZnO dopados com Alumínio, encontraram a orientação (002) como preferencial.

A figura 38 apresenta o espectro de difração de raios-X para os filmes de ZnO intrínseco e dopados com Boro depositados a 450°C. Verifica-se imediatamente que com a adição de uma pequena concentração do dopante (0,5%) acontece a alteração da orientação preferencial de (100) para (002), onde sua intensidade máxima é encontrada para a concentração de 1% at. A partir desta concentração, a intensidade começa a cair em prol de uma pequena elevação de intensidade da orientação (101), que na concentração de 3% at. já adquire a orientação preferencial. As demais orientações apresentam uma redução na intensidade dos picos de uma forma geral, com a elevação da concentração de Boro, igualmente aos filmes dopados com Alumínio.

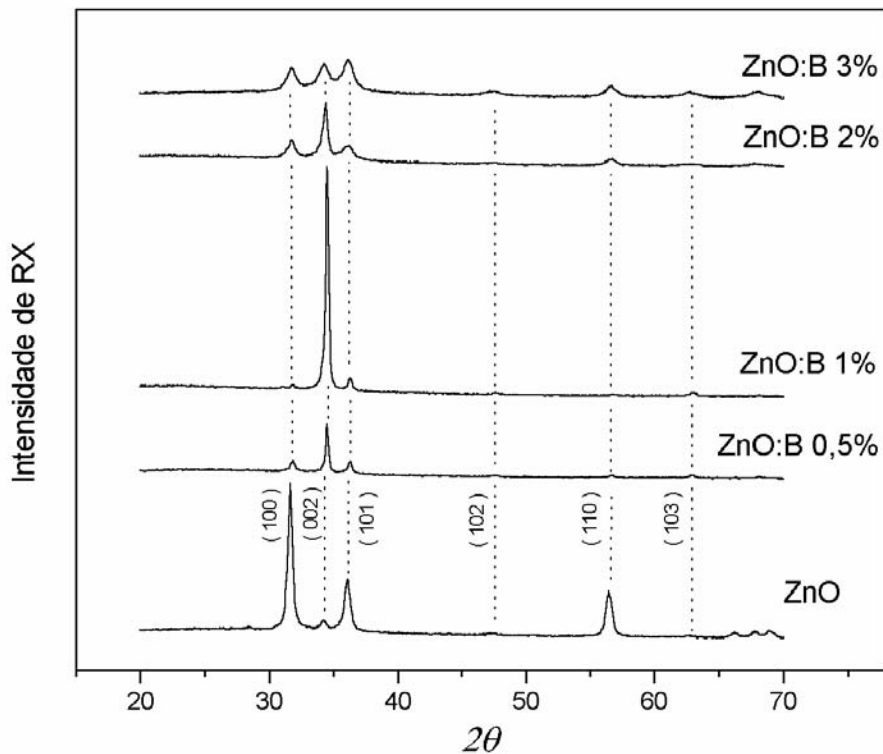


Fig. 38: Espectro de difração de raios-X de filmes de ZnO intrínseco e dopados com Boro de 0 a 3% depositados a 450°C.

O resultado encontrado para ZnO:B 1% at. encontra-se de acordo com o resultado reportado por Lokhande (2001) para ZnO:B 0,8% depositado por spray, no qual a orientação preferencial (002) é encontrada, praticamente não existindo pico com intensidade significativa para outra orientação.

4.2 – Caracterização Elétrica:

4.2.1- Variação da condutância elétrica em função da temperatura:

Na figura 39 é apresentada a variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos como depositados em função da temperatura do substrato. Observa-se aparentemente a existência de três regiões, sendo que a região intermediária, pode representar, em algumas situações, o regime de exaustão (fig. 19), pois o ZnO é caracterizado por ser um semiconductor do tipo N.

Pode-se identificar grosseiramente para cada filme, as supostas fronteiras entre as regiões de temperaturas elevadas (TA) e baixas (TB). Para cada uma destas regiões é verificada a ocorrência de um aumento contínuo da condutância elétrica com a elevação da temperatura de medida.

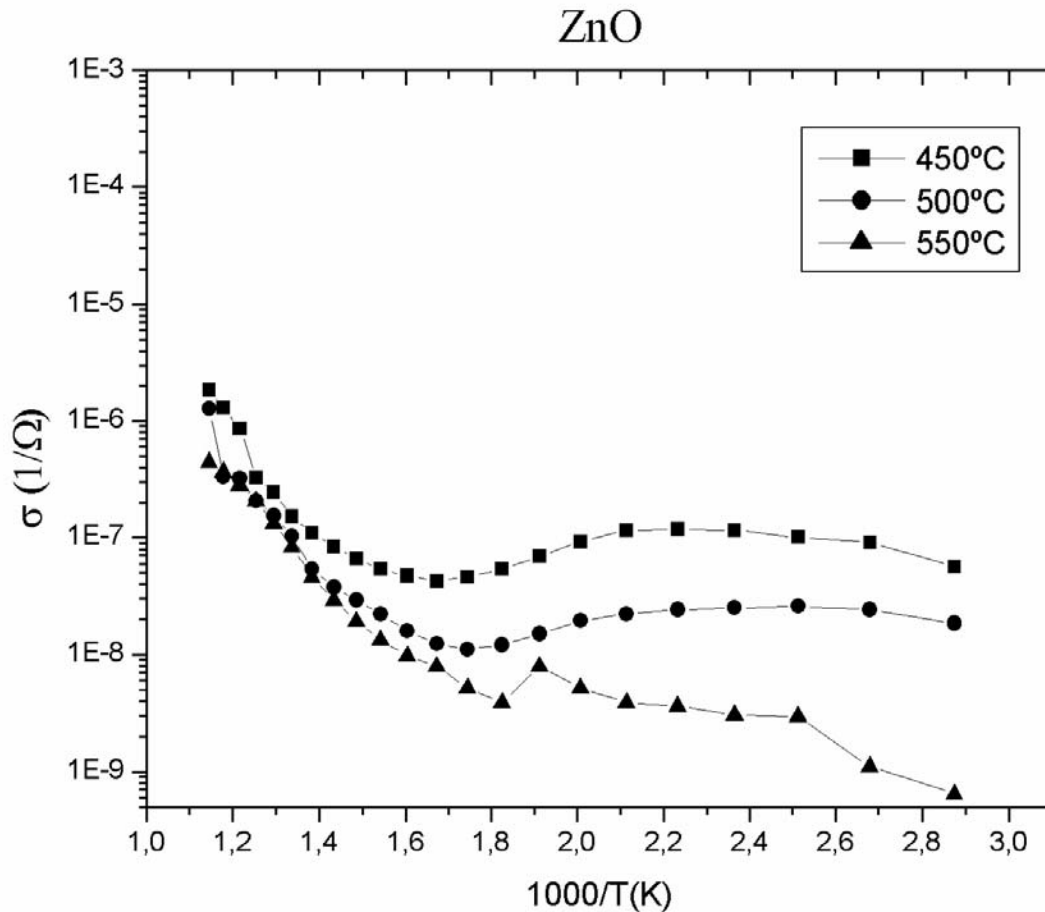


Fig. 39: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos como depositados em função da temperatura de substrato.

A tabela 10 apresenta os valores de fronteira encontrados para as regiões (TA e TB) e as respectivas energias de ativação (E_a (A) e E_a (B)), estas calculadas pela equação de Arrhenius (Eq. 2.3.3.6).

Tabela 10 – Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos como depositados.

ZnO	TA (°C)	Ea (A) (eV)	TB (°C)	Ea (B) (eV)
450°C	400	0,840	200	0,076
500°C	400	0,679	200	0,016
550°C	315	0,680	227	0,092

Pode-se relacionar os valores encontrados para a energia de ativação com alguns defeitos, como por exemplo, para temperaturas mais altas (TA), os valores podem estar relacionados com vacâncias de íons O_2^+ e vacâncias deixadas pelo Zinco intersticial e para temperaturas mais baixas (TB), vacâncias de O_2 , zinco intersticial, substituição de oxigênio na posição do Zinco (fig. 3).

Na figura 40 é apresentada a variação da condutância elétrica com o inverso da temperatura de medida para o filme de ZnO intrínseco depositado a 500°C tratado termicamente em vácuo de bomba mecânica por 1h em 450°C. Os demais filmes que compunham a série após o tratamento térmico desprenderam-se do substrato. Nesta figura é demonstrado o ajuste linear utilizado para se determinar a energia de ativação através da obtenção do coeficiente angular das retas. Verificam-se no gráfico duas regiões. Os valores da energia de ativação encontrados para este filme foram de 0,145eV para temperaturas superiores a 280°C e 0,048eV para temperaturas inferiores. Estes valores são concordantes com os valores obtidos por Jiménez-González (1998), para filmes de ZnO depositados por sol-gel, os quais apresentaram o resultado de 0,152eV para temperaturas de medida entre 620 a 250°C e 0,053eV para temperaturas entre 192 a 35°C.

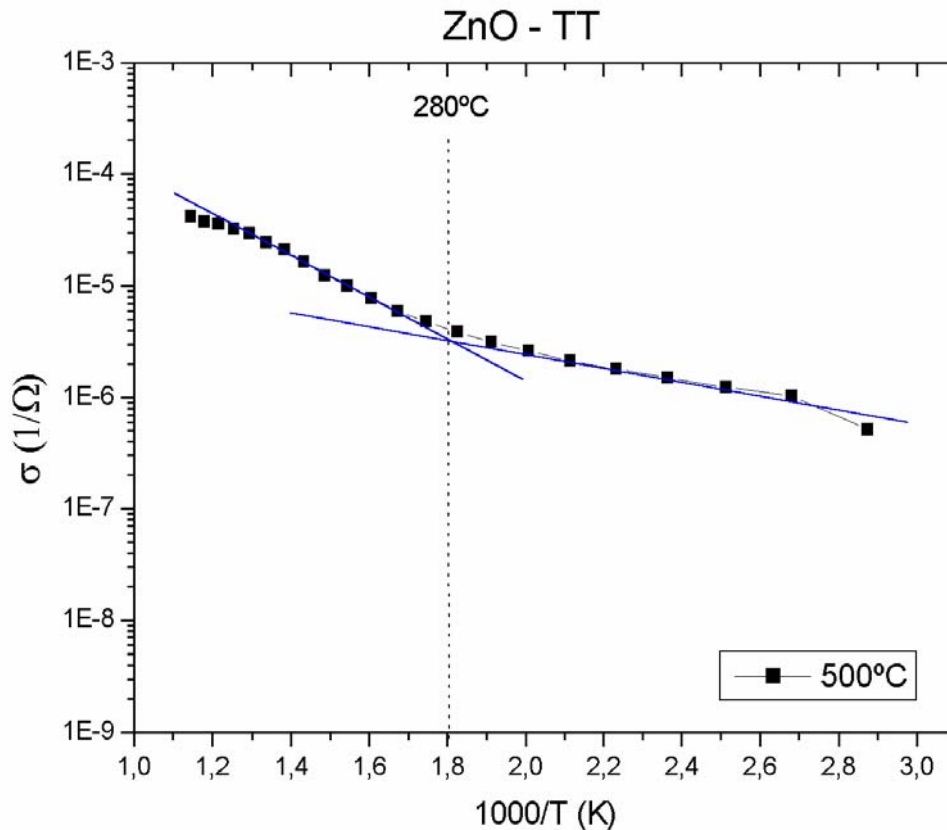


Fig. 40: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filme fino de ZnO intrínseco depositado a temperatura de 500°C e tratado termicamente.

Comparando-se as curvas para filmes de ZnO na condição de como depositados e tratados termicamente, percebe-se a ocorrência de uma forte redução da energia de ativação na região TA, enquanto que na região TB a energia de ativação praticamente não se altera. Este resultado demonstra possivelmente que o tratamento térmico a vácuo ou em atmosfera redutora, segundo Nunes (2001) e Lee (2004) provoca desorção de oxigênio nas vizinhanças dos grãos, promovendo possivelmente a desocupação de vacâncias preenchidas ou semipreenchidas mais próximas às bandas de condução ou de valência.

Pode-se observar, através das figuras 39 e 40, o aumento na magnitude da condutância elétrica para o filme tratado termicamente em relação ao filme como depositado. Essa elevação situa-se em torno de duas ordens de grandeza.

As figuras 41, 42 e 43 apresentam os gráficos da variação da condutância elétrica com o inverso da temperatura de medida para os filmes finos

de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio em até 5% at. depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C, respectivamente, na condição de como depositados.

De forma geral, esses gráficos apresentaram apenas duas regiões, uma para temperaturas mais elevadas (TA) e outra para temperaturas mais baixas (TB).

Para os filmes finos de ZnO:Al não tratados termicamente e depositados a 450°C (fig. 41) a curva ($\ln \sigma \times \frac{1}{T}$) apresenta fronteira na temperatura de 280°C nos filmes com concentrações de 1 e 2% at. Nos filmes preparados com nas concentrações de 3 e 5% at. só foi identificada apenas uma energia de ativação, indicando a atuação de apenas um tipo de defeito.

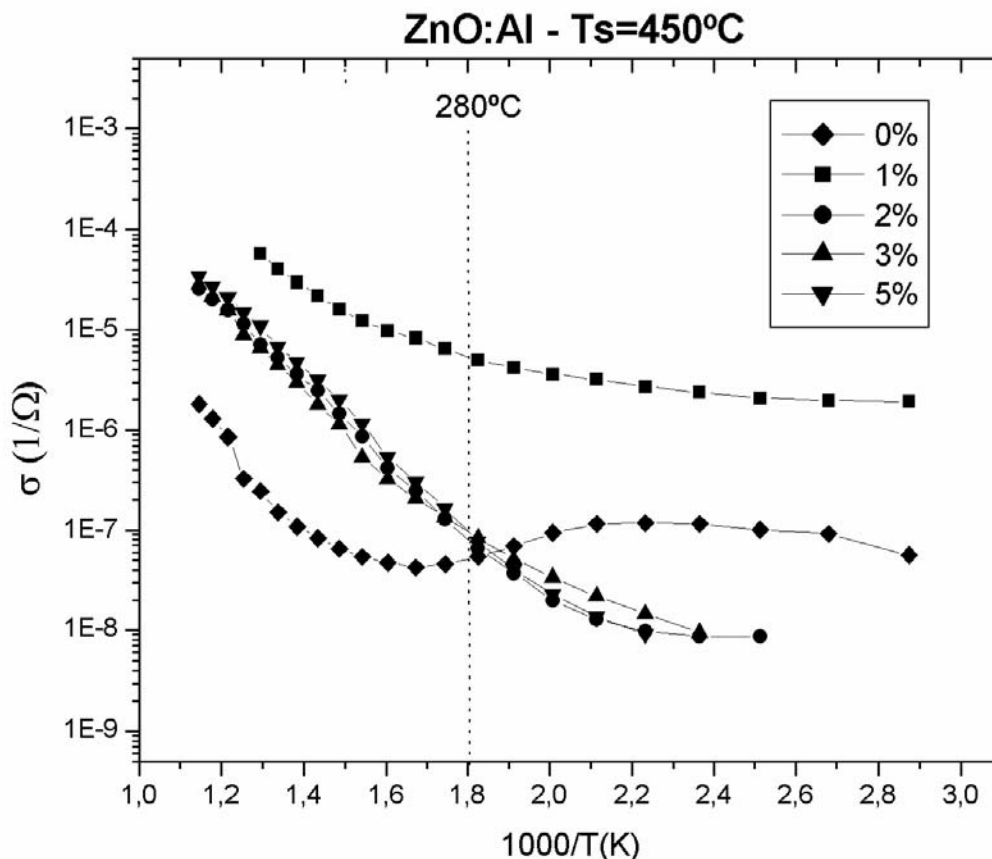


Fig. 41: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1 a 5% at.) depositados na temperatura de 450°C, na condição como depositados.

A energia de ativação destes filmes apresentou valores de 0,205 a 0,340eV para filmes com concentrações de 1 a 5% at. de Alumínio para temperaturas superiores a 280°C. Para temperaturas inferiores a esta, nas concentrações de 1 e 2% at. foram encontrados valores entre 0,079 e 0,060 eV, respectivamente.

A figura 42 apresenta os valores encontrados para a condutância elétrica com o inverso da temperatura para os filmes de ZnO:Al depositados a 500°C, onde pode ser observada a existência de duas temperaturas de fronteira: 280°C, para as concentrações de 1 e 3% at. e 352°C, para as concentrações de 2 e 5% at.

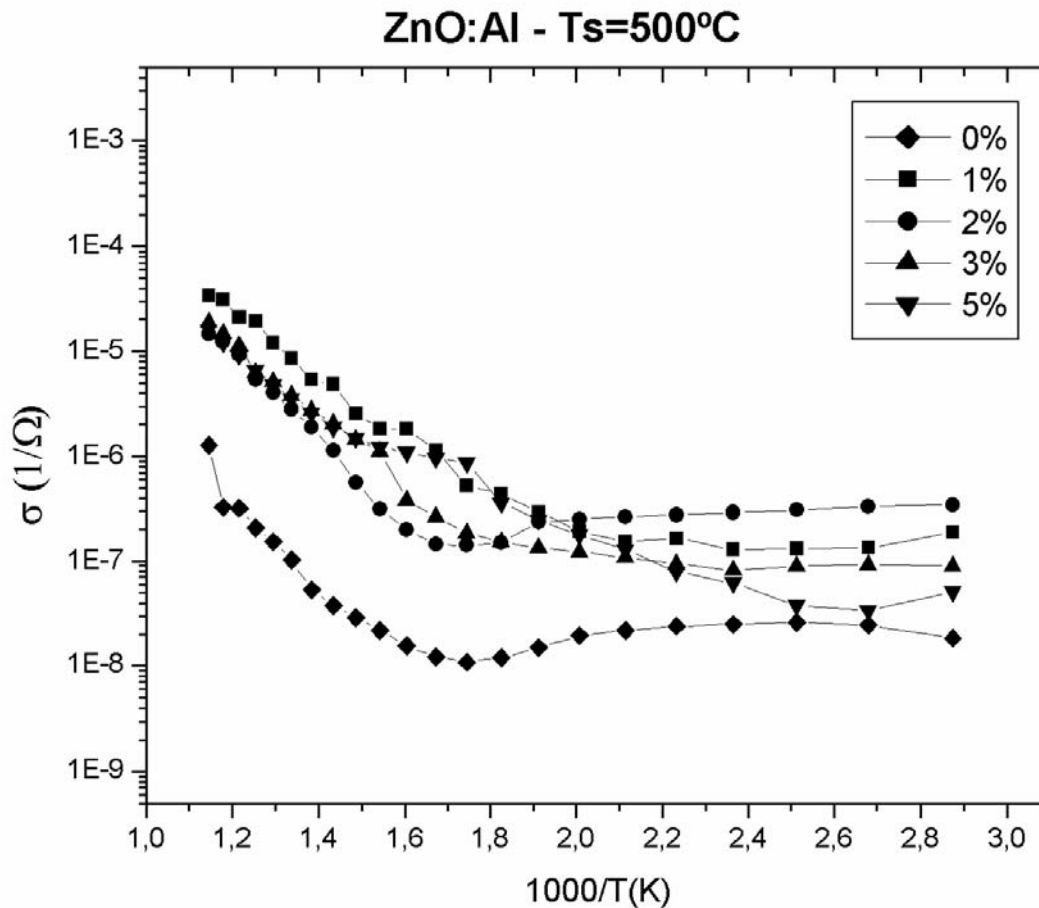


Fig. 42: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1 a 5% at.) depositados na temperatura de 500°C, na condição como depositados.

A energia de ativação calculada para estes filmes situou-se na faixa de 0,258 a 0,369 eV para temperaturas mais elevadas (TA), enquanto que na região TB os valores encontrados foram de 0,016 a 0,081 eV.

A figura 43 apresenta a variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para os filmes de ZnO dopados com Alumínio (0 a 5% at.) para temperatura de substrato de 550°C, na condição de como depositados.

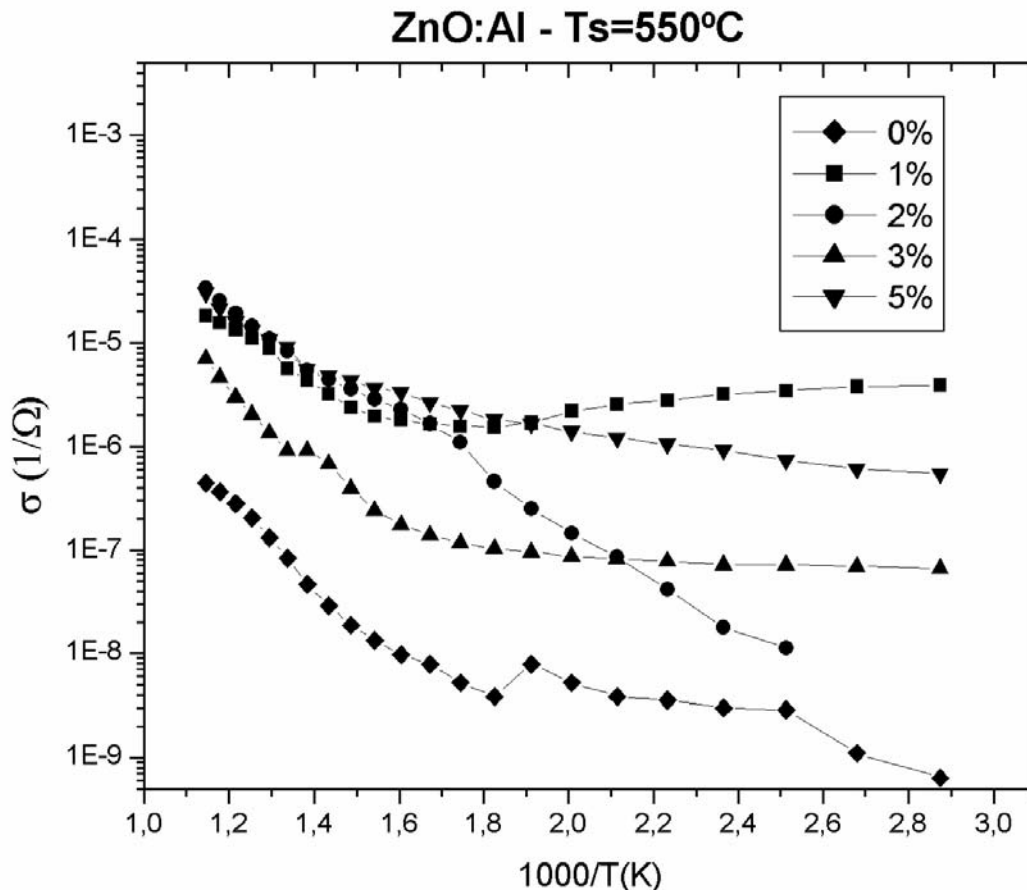


Fig. 43: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1 a 5% at.) depositados na temperatura de 550°C, na condição como depositados.

Pode-se delimitar a temperatura de fronteira em torno de 400°C para os filmes com concentrações de 1 e 5% at., 280°C para o filme com concentração de 3% at., enquanto que para a concentração de 2% at. observa-se apenas a influência de um defeito localizado no GAP.

Para temperaturas mais altas foram encontrados valores de energia de ativação entre 0,203 a 0,275eV e para temperaturas mais baixas foram encontrados para os filmes com concentrações de 3 e 5% at. os valores de 0,013 e 0,052 eV, respectivamente. No filme com concentração de 1% at., para temperaturas mais baixas, a condutância aumentou com o decréscimo da temperatura.

Para os filmes de ZnO dopados com Alumínio como depositados, nas concentrações estudadas e para todas as temperaturas de deposição, podem ser identificados estados, promovidos pela dopagem e do próprio desvio estequiométrico do ZnO, situados em determinadas energias dentro da banda “proibida”. Para temperaturas de medida mais elevadas, estes valores encontram-se numa faixa de 0,205 a 0,369 eV e para temperaturas mais baixas de 0,013 a 0,081 eV.

A tabela 11 apresenta um resumo dos valores encontrados para a fronteira e a energia de ativação entre as regiões TA e TB nos filmes de ZnO dopados com Alumínio.

Tabela 11 - Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO dopados com Alumínio como depositados com suas respectivas concentrações.

ZnO:Al	C. (%)	TA (°C)	Ea (TA) (eV)	TB (°C)	Ea (TB) (eV)	Obs:
450°C	1	280	0,205	280	0,079	Só uma energia de ativação
	2	280	0,340	280	0,060	
	3		0,310		-----	
	5		0,326		-----	
500°C	1	280	0,258	280	0,033	Condutância aumentou com a temperatura.
	2	352	0,369	352	-----	
	3	280	0,266	280	0,016	
	5	352	0,262	352	0,081	
550°C	1	400	0,231	400	-----	Condutância aumentou com a temperatura. Só uma energia de ativação
	2		0,232		-----	
	3	280	0,275	280	0,013	
	5	400	0,203	400	0,052	

A figura 44 apresenta a variação da condutância elétrica com o inverso da temperatura de medida para os filmes de ZnO:Al depositados na temperatura de substrato de 550°C tratados termicamente a 450°C durante 1h em vácuo obtido com bomba mecânica. É observado que as curvas apresentam aparentemente somente duas regiões características, de tal modo que a fronteira entre elas situa-se, próxima a temperatura de 400°C. Os valores da energia de ativação para região de altas temperatura (maior que 400°C) situaram-se entre 0,119 e 0,178 eV, e para a região com temperaturas inferiores a 400°C, os valores encontrados situaram-se entre 0,011 e 0,017 eV de acordo com o nível de concentração do dopante (1, 2 e 5%). Este pequeno valor de energia de ativação sugere a possível existência de algum defeito bem próximo à banda de condução causado pela inserção do dopante.

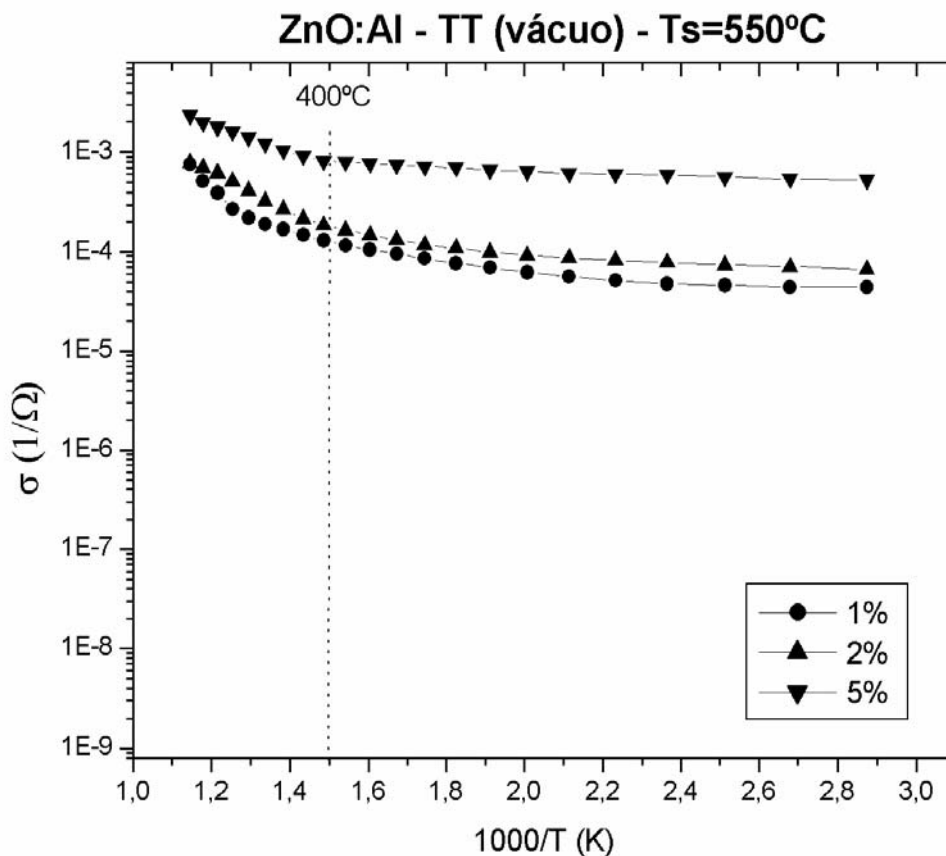


Fig. 44: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio (1, 2 e 5% at.) tratados termicamente, depositados na temperatura de substrato de 550°C.

Esta redução relativa da energia de ativação, nas duas regiões acima citadas, praticamente para todas as concentrações de Alumínio é decorrente do fato de que o tratamento térmico esteja modificando a estrutura dos defeitos, transformando defeitos profundos em defeitos localizados mais próximos à banda de condução, promovendo assim um aumento da condutância elétrica.

A tabela 12 a seguir apresenta um resumo dos valores encontrados para as fronteiras e energia de ativação nos filmes de ZnO dopados com Alumínio tratados termicamente.

Tabela 12 – Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO dopados com Alumínio depositados a 550°C e tratados termicamente, em suas respectivas concentrações.

C (%)	TA (°C)	Ea (A) (eV)	TB (°C)	Ea (B) (eV)
1	400	0,178	400	0,014
2	400	0,176	400	0,017
5	400	0,119	400	0,011

De modo geral pode-se observar uma elevação da condutividade elétrica dos filmes tratados termicamente em vácuo ao compará-los com os filmes na condição de como depositados, em todas as temperaturas medidas independentemente da concentração de Alumínio.

Valores próximos aos encontrados neste trabalho foram obtidos por Jiménez-González e colaboradores (1998), que encontraram para filmes finos de ZnO:Al depositados por sol-gel os seguintes valores para a energia de ativação 0,210 eV, para faixa de temperatura de 175 a 227°C e 0,026eV para temperaturas entre 45 e 170°C. Majumder e colaboradores (2003) encontraram para temperaturas de 25 a 175°C valores entre 0,04 a 0,14 eV para filmes finos de ZnO:Al também depositados por sol-gel.

As figuras 45, 46 e 47 apresentam a variação da condutância elétrica com o inverso da temperatura para os filmes finos de ZnO:B não tratados termicamente em função da concentração de Boro para filmes depositados em 450, 500 e 550°C, respectivamente.

Os filmes finos de ZnO dopados com Boro apresentaram, de forma geral valores de fronteiras diferentes dos filmes de ZnO dopados com Alumínio. De forma idêntica à análise dos filmes de ZnO dopados com Alumínio serão discutidos os valores encontrados para os filmes como depositados e tratados termicamente.

Uma observação interessante é que na literatura pesquisada não se encontraram trabalhos sobre a energia de ativação de filmes finos de ZnO dopados com Boro, portanto não será possível comparar as medidas realizadas com outros trabalhos.

A figura 45 apresenta a variação da condutância elétrica pelo inverso da temperatura de medida para o filme de ZnO:B depositado a 450°C, observa-se que a magnitude da condutância, para os filmes com concentrações de 0,5 e 1% at. é superior a do filme intrínseco, enquanto que para concentrações de 2 e 3% at. os valores encontrados são inferiores.

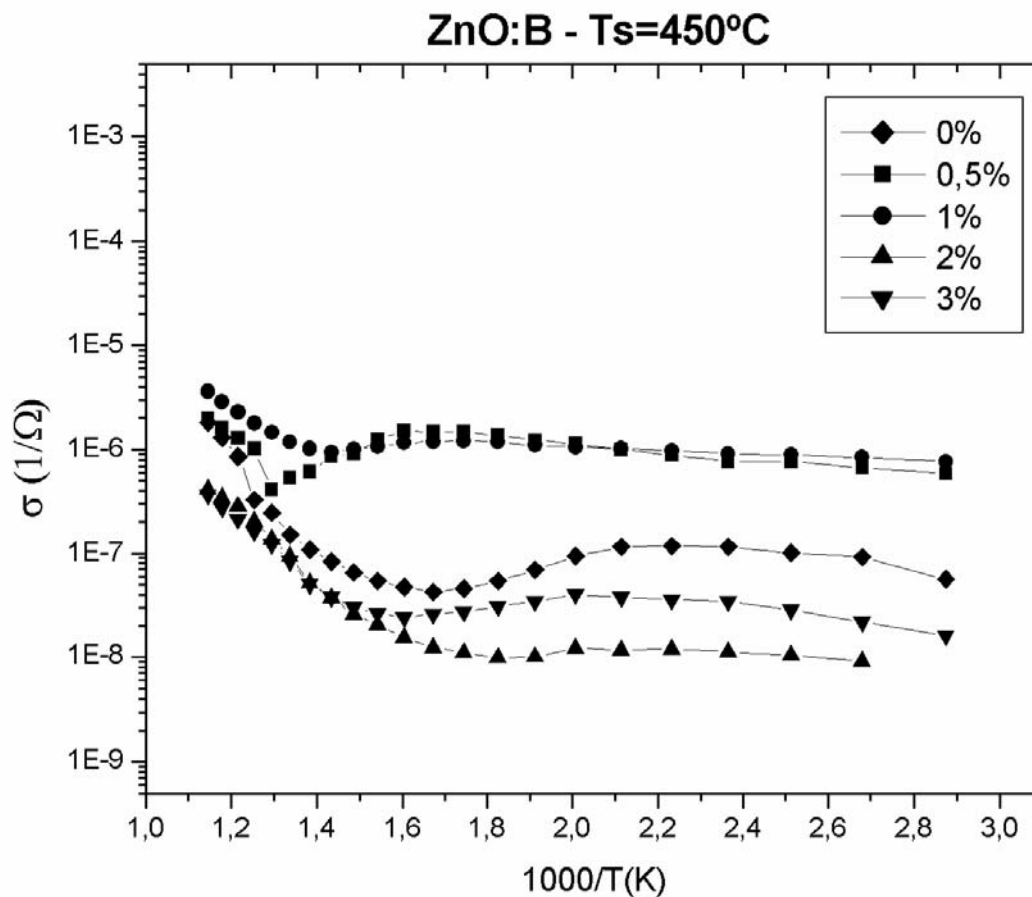


Fig. 45: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0, 5 a 3% at.) depositados na temperatura de 450°C, na condição como depositados.

Foram determinadas as fronteiras entre as regiões TA e TB para os filmes de ZnO:B depositados a 450°C. Os filmes com concentrações de 0,5 e 2% at. apresentaram temperaturas de fronteira mais altas em torno de 500°C, enquanto que os filmes com concentrações de 1 e 3% at. apresentaram temperaturas de fronteira em torno 440°C. Foram também identificados os valores para fronteira em temperaturas baixas, situou-se a 225°C, para filmes com concentrações de 0,5, 2 e 3% at., e 315°C, para o filme com concentração de 1% at. de Boro. Avaliando a energia de ativação, foi encontrada para temperaturas elevadas (TA), uma faixa de energia de 0,215 a 0,430 eV, enquanto que para temperaturas baixas (TB) foram encontrados valores na faixa de 0,014 a 0,043eV.

A figura 46 apresenta a variação da condutância elétrica com o inverso da temperatura medida dos filmes de ZnO dopados com Boro, depositados à temperatura de 500°C. Percebe-se que a magnitude da condutância para os filmes depositados com concentrações de 0,5 e 1% at. é superior a do filme intrínseco, enquanto que para os outros filmes (2 e 3% at.) somente a partir da temperatura de 145°C é que a condutância situa-se abaixo deste.

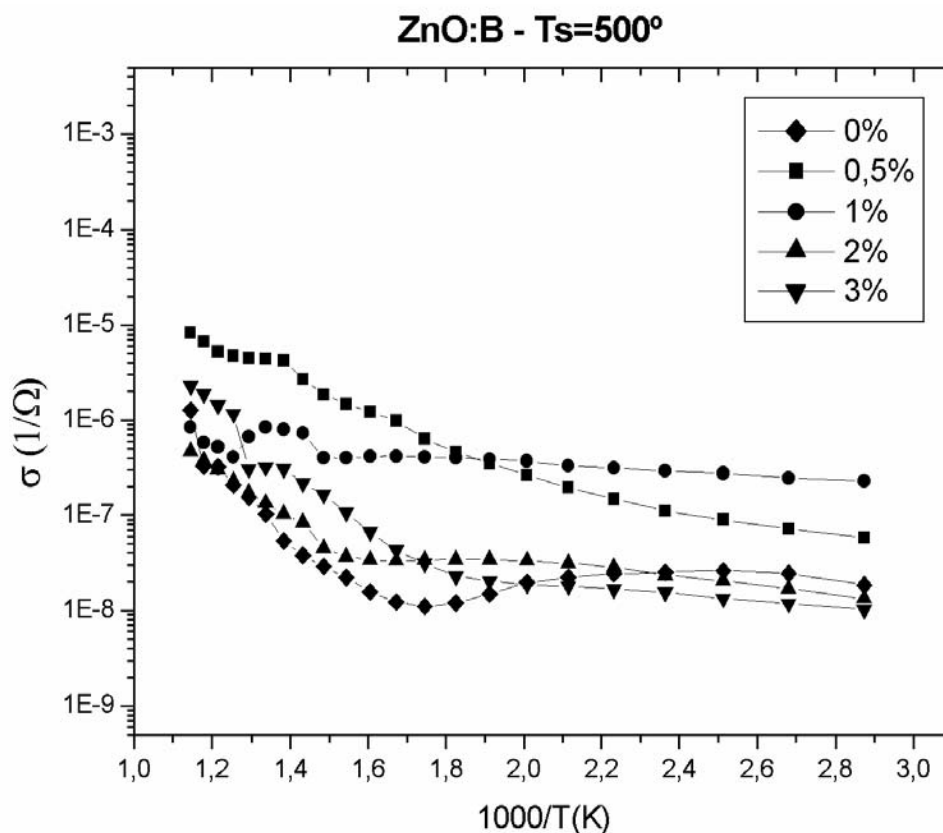


Fig. 46: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0, 5 a 3% at.) depositados na temperatura de 500°C, na condição como depositados.

Foram identificadas, para os filmes depositados a 500°C, as temperaturas de fronteira mais altas nos valores de 440°C, nos filmes com concentrações de 0,5 e 2% at. e 500°C, nos filmes com 1 e 3% at.. Os valores obtidos de energia de ativação para os referidos filmes situaram-se entre 0,122 a 0,245 eV para temperaturas mais altas (TA) e 0,020 a 0,079 eV para temperaturas baixas (TB)

Na figura 47, na qual é apresentada a variação da condutância elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:B depositados a 550°C. É observado que a magnitude da condutância dos filmes dopados é superior a do filme intrínseco para qualquer concentração utilizada.

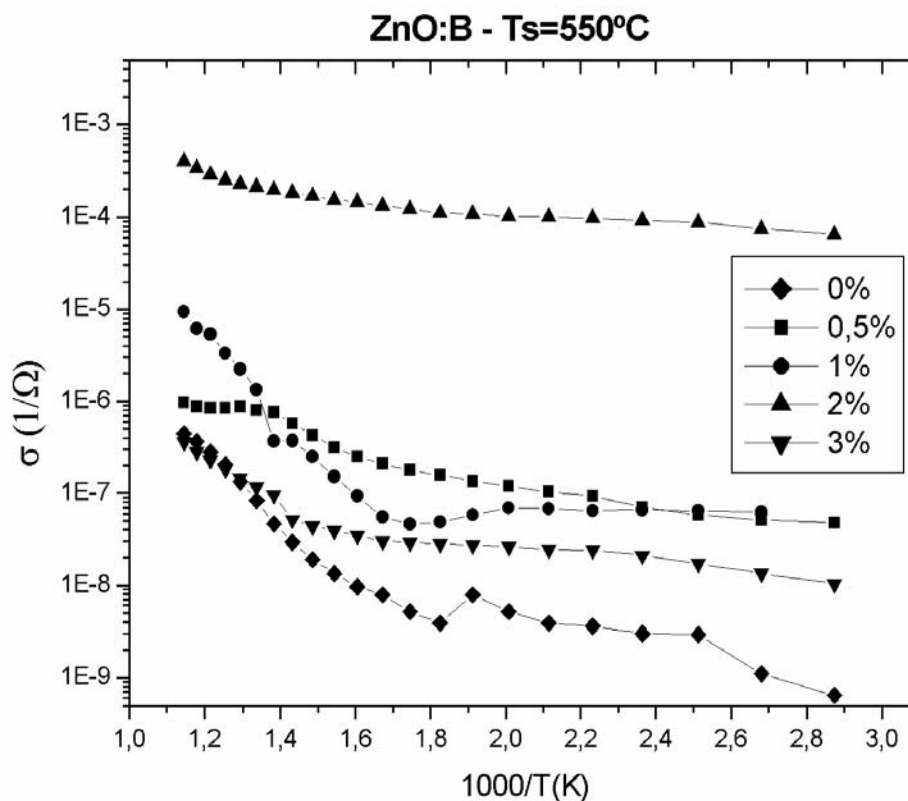


Fig. 47: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0, 5 a 3% at.) depositados na temperatura de 550°C, na condição como depositados.

Cabe destaque a magnitude da condutância elétrica do filme com concentração de 2% at. é bem mais elevada do que a do restante dos filmes, apresentando aparentemente, uma única reta para todos os pontos, indicando a existência de somente um estado contribuindo para a condução elétrica”, na qual a energia de ativação encontrada foi de 0,033 eV. Para as demais concentrações

foram determinados os valores de fronteira para temperaturas mais altas de 315, 400 e 500°C, mediante as respectivas concentrações 0,5, 3 e 1% at. A fronteira encontrada para as temperaturas mais baixas foi de 315°C, para os filmes com concentrações de 0,5 e 3% at., e de 225°C para o filme com concentração de 1% at. A energia de ativação apresentou a seguinte faixa de variação: para temperaturas mais elevadas (TA) foram encontrados os seguintes valores, 0,190 a 0,467 eV, e para temperaturas baixas (TB) foram encontrados valores de 0,006 a 0,048 eV.

Identifica-se que os defeitos produzidos através da dopagem com Boro resultam em valores um pouco mais elevados de energia de ativação dentro da faixa de temperaturas mais altas em relação aos filmes dopados com Alumínio, na região TA ($T_s = 450^\circ\text{C}$ e 550°C). Enquanto que na região TB, os valores da energia de ativação dos filmes dopados com Boro situaram-se num patamar inferior aos filmes dopados com Alumínio. Pode-se concluir que o dopante Boro introduz, na zona proibida, defeitos mais rasos para baixas temperaturas e mais profundos para altas temperaturas em relação ao dopante Alumínio.

A tabela 13 a seguir apresenta um resumo dos valores de fronteira e energia de ativação para os filmes de ZnO:B como depositados, com suas respectivas concentrações

Tabela 13 - Valores encontrados de fronteiras e energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO dopados com Boro como depositados com suas respectivas concentrações.

ZnO:B	C (%)	TA (°C)	Ea (A) (eV)	TB (°C)	Ea (B) (eV)	Obs:
450°C	0,5	500	0,430	225	0,024	Só uma energia de ativação
	1	440	0,215	315	0,014	
	2	500	0,321	225	0,015	
	3	440	0,303	225	0,043	
500°C	0,5	440	0,122	440	0,079	
	1	500	0,230	280	0,020	
	2	440	0,245	225	0,041	
	3	500	0,241	280	0,028	
550°C	0,5	315	0,190	315	0,048	
	1	500	0,467	225	0,006	
	2		0,033		0,033	
	3	400	0,221	315	0,032	

Na figura 48, é apresentada a variação da condutância elétrica com o inverso da temperatura de medida para filmes finos de ZnO:B tratados termicamente por 1h na temperatura de 450°C em vácuo de bomba mecânica. Estes filmes foram escolhidos para tratamento térmico por apresentarem as melhores séries referentes à resistência de folha e transmitância ótica.

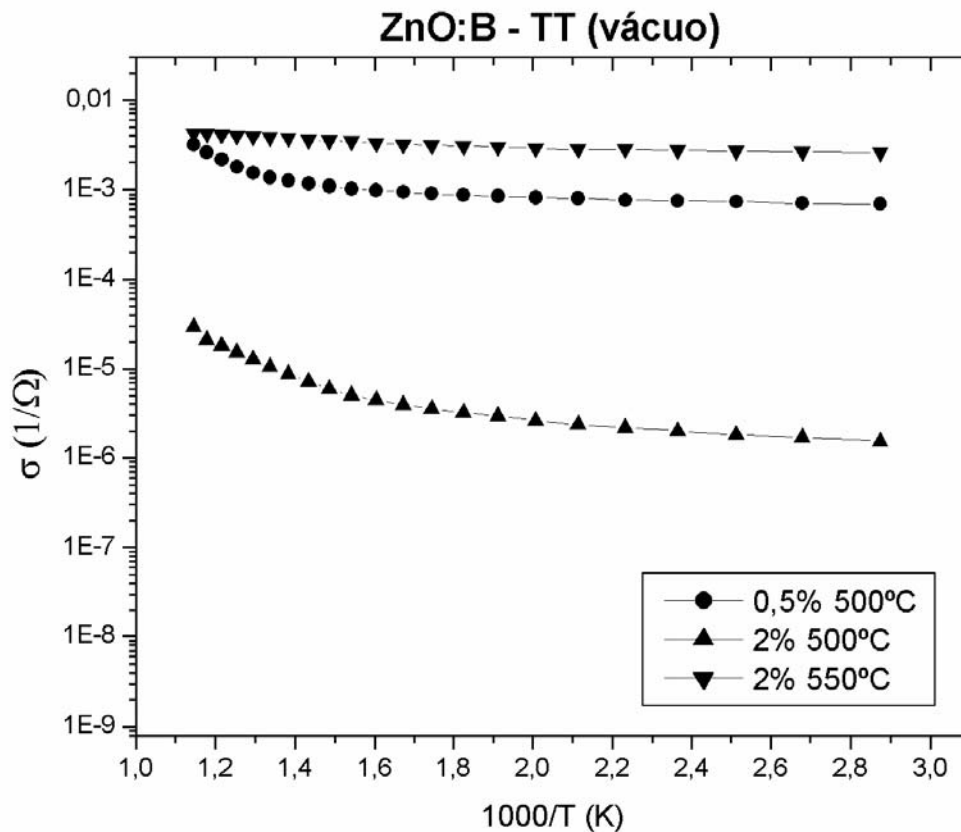


Fig. 48: Variação da condutância elétrica com a temperatura de medida para filmes finos de ZnO dopados com Boro (0,5 e 2% at.) tratados termicamente, depositados a 500 e 550°C.

Os filmes de ZnO dopados com Boro a 0,5% at. depositado a 500°C e 2% at. depositado a 550°C apresentaram magnitude de condutância maior do que a dos filmes de ZnO dopados com Alumínio, ambos tratados termicamente.

Os filmes depositados a 500°C com concentrações de 0,5% at. e 2% at. apresentaram duas regiões, uma para temperaturas altas e outra para temperaturas baixas. O filme de ZnO:B 2% at. depositado a 550°C apresentou somente uma energia de ativação em relação ao inverso da temperatura de medida, demonstrando a existência de um defeito associado com energia de

ativação de 0,011 eV, possivelmente causado pela dopagem. As temperaturas de fronteira situaram-se à 440°C e 400°C, respectivamente para os filmes de ZnO:B 0,5% at. depositado a 500°C e ZnO:B 2% at. depositado a 550°C. Esses filmes apresentaram energia de ativação de 0,101 e 0,340 eV para temperaturas mais altas e de 0,007 e 0,046 eV para temperaturas mais baixas, demonstrado que o tratamento térmico melhora significativamente a condutância elétrica dos filmes em relação aos resultados obtidos com filmes não tratados.

A figura 49 apresenta as energias de ativação média para as temperaturas altas e baixas, na qual fica caracterizada a existência de defeitos para o ZnO intrínseco para região de altas temperaturas, na média de 0,75 eV, podendo ser caracterizado por vacâncias deixadas pelos íons de Oxigênio. Sukkar (1989) encontrou valores entre 0,80 e 1,10 eV. Enquanto que para o Zinco intersticial, foi referenciado por Silva (2001), o valor de 0,70eV. Para os filmes dopados com Boro e Alumínio foi encontrado um valor médio de 0,250 eV para as concentrações estudadas, ficando demonstrada a influência do dopante. Para região de baixas temperaturas, os filmes de ZnO intrínsecos apresentam valores médios de 0,05 eV, que podem estar relacionados com os defeitos, vacâncias de Oxigênio, Zinco intersticial e substituição de Oxigênio na posição do Zinco. Os filmes dopados com Boro apresentaram valores de energia de ativação um pouco menores aos encontrados para os filmes dopados com Alumínio, indicando que os defeitos proporcionados pela dopagem com Boro possivelmente situam-se mais próximos da base da banda de condução do que os filmes dopados com o Alumínio.

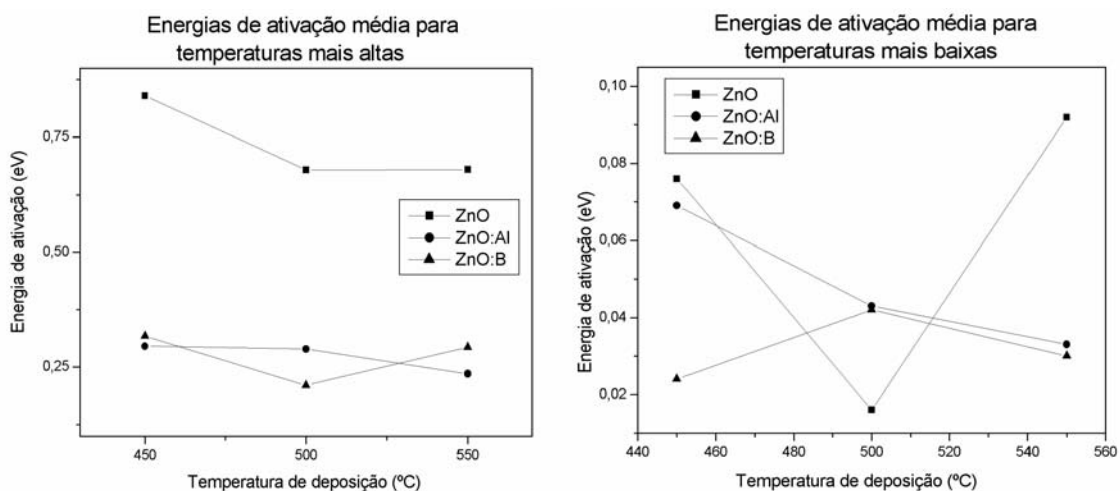


Fig. 49: Valores da energia de ativação para as regiões altas e baixas temperaturas para filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.

A figura 50 apresenta a comparação entre as energias de ativação entre os filmes como depositados e tratados termicamente para as regiões de altas e baixas temperaturas. Os valores encontrados para os filmes tratados termicamente em todos os casos são inferiores aos filmes como depositados. Isto se deve principalmente a desorção de oxigênio na vizinhança dos grãos, promovendo a desocupação de alguns estados anteriormente preenchidos ou semipreenchidos, aumentando a concentração de portadores (Lee et al, 2004). Fica evidenciado ainda que os efeitos do tratamento térmico em filmes dopados com Alumínio são mais intensos do que nos dopados com Boro, pois a diferença entre as energias de ativação para cada região TA e TB é bem menor para o Boro do que para o Alumínio.

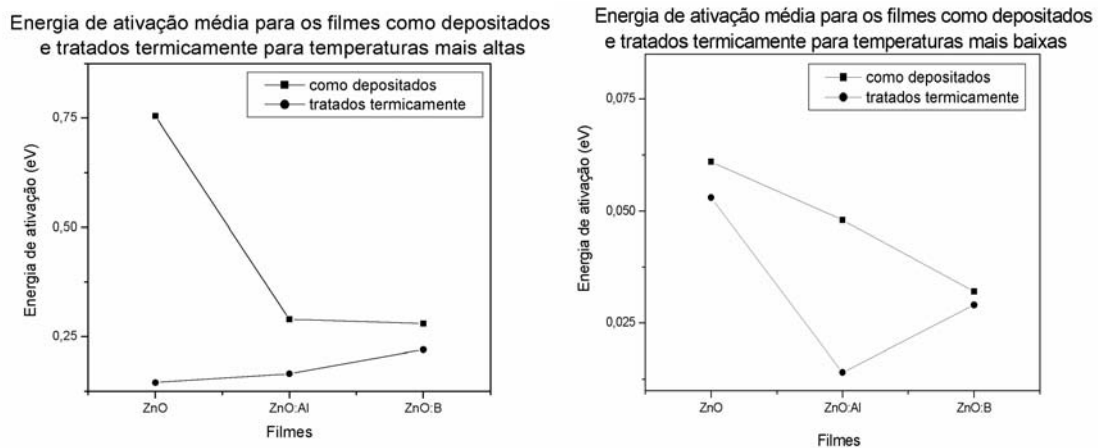


Fig. 50: Comparação entre as energias de ativação média entre os filmes como depositados e tratados termicamente para as regiões de altas e baixas temperaturas respectivamente.

4.2.2- Resistência de folha:

Na figura 51 são apresentados os valores da resistência de folha dos filmes de ZnO:Al como depositados, onde se identifica uma menor variação de valores para os filmes depositados a temperatura de 500°C, pode-se verificar que os valores de resistência de folha dos filmes de ZnO intrínsecos e ZnO:Al com concentrações de 1 e 2% at. caem para a temperatura de deposição de 550°C, diferentemente dos filmes com concentrações de 3 e 5% at. Os melhores valores

encontrados foram 0,10 e 0,30 $M\Omega/\square$, para os filmes de ZnO:Al 1% e 2% at. depositados à temperatura de 550°C, respectivamente.

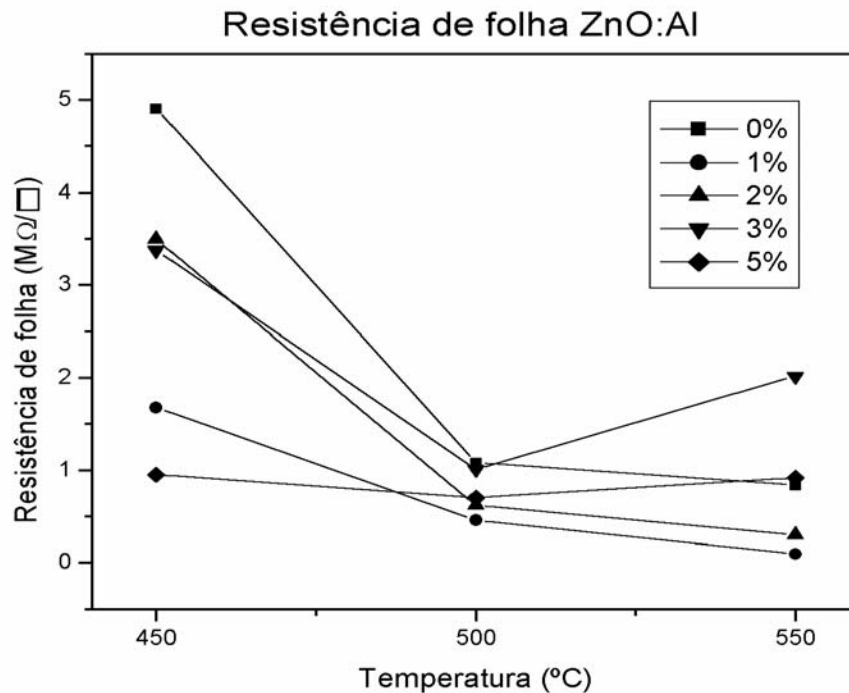


Fig. 51: Valores de resistência de folha para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (1- 5% at.) depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.

Na figura 52, são apresentados os valores da resistência de folha dos filmes de ZnO dopados com Boro (0,5- 3% at.) depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C. Observa-se que os valores de resistência de folha para os filmes depositados a 450 e 500°C apresentam menor variação dos valores. Porém os valores da resistência de folha se elevam para a temperatura de deposição de 550°C. Os melhores resultados encontrados foram o ZnO:B 0,5% at. depositado a 500°C e ZnO:B 2% at. depositado a 500°C, apresentando valores de 0,20 e 0,36 $M\Omega/\square$, respectivamente.

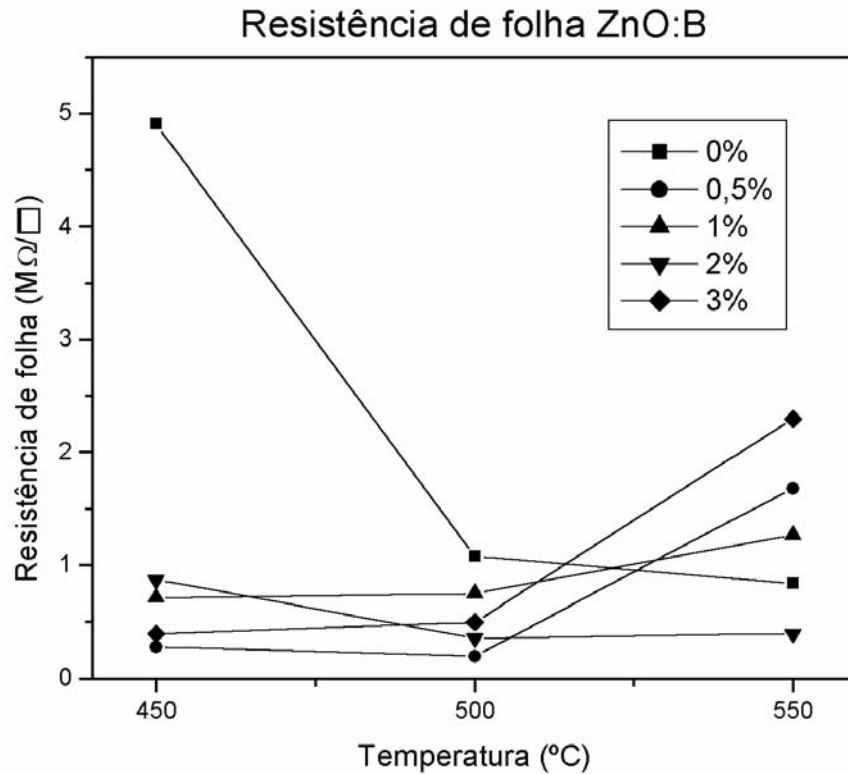


Fig. 52: Valores de resistência de folha para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Boro (0 – 3% at.) depositados as temperaturas de 450, 500 e 550°C.

O efeito de tratamento térmico, realizado com bomba mecânica por 1h em forno a temperatura de 450°C, sobre a resistência de folha dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro foram investigados. Os resultados obtidos, para medidas realizadas logo após o tratamento térmico, indicaram uma redução no valor da resistência de folha para cada filme analisado em torno de 3 a 4 ordens de grandeza, em relação ao valor correspondente na condição de como depositados. A tabela 14 apresenta uma comparação entre os valores dos filmes como depositados e após o tratamento térmico a 450°C em vácuo.

Tabela 14 – Comparação da resistência de folha de filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro nas condições como depositados e tratados termicamente.

Filme	Resistência de folha (R_{sh})	
	como depositado ($M\Omega / \square$)	tratados termicamente ($k\Omega / \square$)
ZnO 500°C	1,08	6,43
ZnO:Al 1% 500°C	0,46	1,30
ZnO:Al 1% 550°C	0,10	0,40
ZnO:Al 2% 550°C	0,30	0,87
ZnO:Al 3% 550°C	2,02	1,93
ZnO:Al 5% 550°C	0,92	0,49
ZnO:B 0,5% 500°C	0,20	0,23
ZnO:B 2% 500°C	0,36	0,31
ZnO:B 2% 550°C	2,30	4,90

Após o tratamento térmico os filmes que apresentaram valores mais baixos de resistência de folha permaneceram sendo o dopado com Alumínio 1% at. depositado a 550°C e os dopados com Boro 0,5% e 2% at. depositado a 500°C.

Utilizando a estimativa de espessura de Riscado (2002) pode-se estimar a resistividade dos filmes de ZnO:Al e ZnO:B depositados por spray-pirólise. Para o filme dopado com Alumínio em 1% at. depositado a 550°C e dopado com Boro, ambos tratados termicamente foi estimada a espessura de 0,303 μ m, que resulta uma resistividade de 1, 21 x 10⁻² Ω .cm e 6,97 x 10⁻³ Ω .cm, respectivamente. A tabela 15 apresenta os valores encontrados na literatura para a resistividade dos filmes de ZnO:B, com suas respectivas técnicas de deposição.

Tabela 15 - Melhores resultados resistividade elétrica de filmes finos de ZnO:B encontrados na literatura consultada.

Autor	$\rho(\Omega.cm)$	Técnica
LOKHANDE, B. J. (2001)	1×10^{-4}	Spray-pirólise
HAGIWARA, Y. (2001)	$4,6 \times 10^{-4}$	RF magnetron sputtering
MATSUBARA, K. (2003)	8×10^{-4}	Pulsos de laser
PAES JR., H. (1989)	2×10^{-3}	Spray - pirólise

Os filmes de ZnO:B, relatados na literatura, apresentaram valores de resistividade elétrica menores que os filmes de ZnO:Al. A estimativa da resistividade para o filme de ZnO:B 0,5% at. depositado a 500°C reportado neste trabalho encontra-se em um nível qualitativo inferior aos valores reportados. Este fato pode ser devido ao tratamento térmico ter sido realizado em vácuo de bomba mecânica, enquanto que na literatura, reportam-se vácuos com ordem de grandeza de 10^{-5} Torr, promovendo desta forma maior desorção de oxigênio, reduzindo a resistividade dos filmes.

4.3- Caracterização ótica:

Sendo a região de espectro visível situada aproximadamente na faixa de comprimentos de onda entre 400 a 700nm, corresponde a fótons com energia na faixa de 1,7 a 3,1eV. Como o “GAP” do ZnO situa-se em uma faixa de 3,1 a 3,3eV, permite, teoricamente, que praticamente os fótons com energia na faixa da região do visível consigam atravessar o semiconductor sem serem absorvidos, promovendo assim uma elevada transparência ótica. Porém, deve ser levado em consideração que o filme de ZnO, mesmo na forma intrínseca, possui diversos tipos de defeitos que podem promover uma razoável queda na transmitância ótica.

O espectro de transmitância apresenta para alguns filmes uma pequena variação da intensidade quando o comprimento de onda do feixe passa da região do visível para o infravermelho, troca de lâmpada, aproximadamente para comprimento de onda de 730nm, sendo uma característica desse aparelho.

Serão considerados para análise, os valores de transmitância ótica para um valor intermediário na região do espectro do visível, com comprimento de onda de 550nm.

A figura 53 apresenta o espectro de transmitância ótica dos filmes finos de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C, com tempo de deposição de 30 minutos. O filme de ZnO intrínseco depositado a 450°C apresentou transmitância mais baixa em relação aos demais, em torno de 38%, enquanto que os depositados a 500°C e 550°C apresentaram valores um pouco mais elevados, 45%, para comprimento de onda de 550nm.

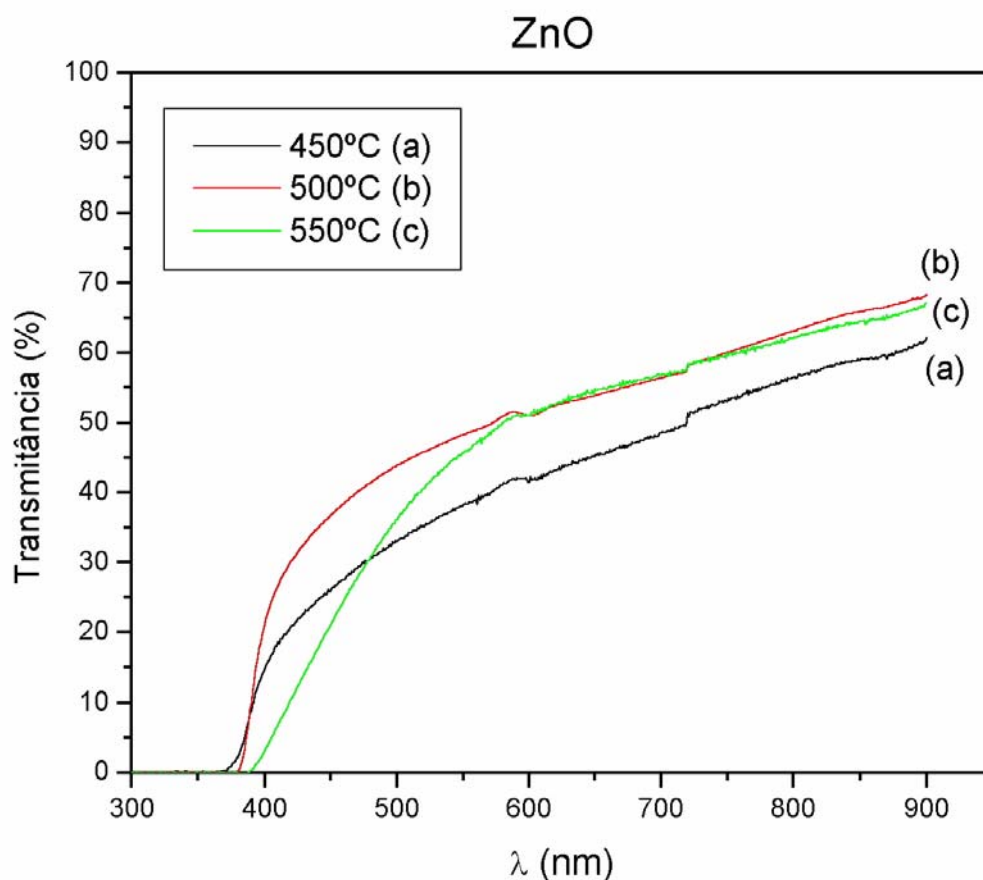


Fig. 53: Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.

As figuras 54, 55 e 56 apresentam o efeito da concentração do dopante nos espectros de transmitância dos filmes de ZnO dopados com Alumínio para as temperaturas de deposição de 450, 500 e 550°C.

Na figura 54, os filmes finos de ZnO dopados com Alumínio depositados a 450°C apresentam como característica geral a redução da transmitância com a dopagem, isto é devido a criação de centros absorvedores óticos, através da dopagem, muito embora este fato não ter sido reportado, explicitamente, na literatura consultada . Para as concentrações de 1 e 3% at. foram encontrados valores em torno de 30% de transmitância e para o filme dopado com concentração de 5% at. a transmitância se elevou um pouco, em torno de 35%.

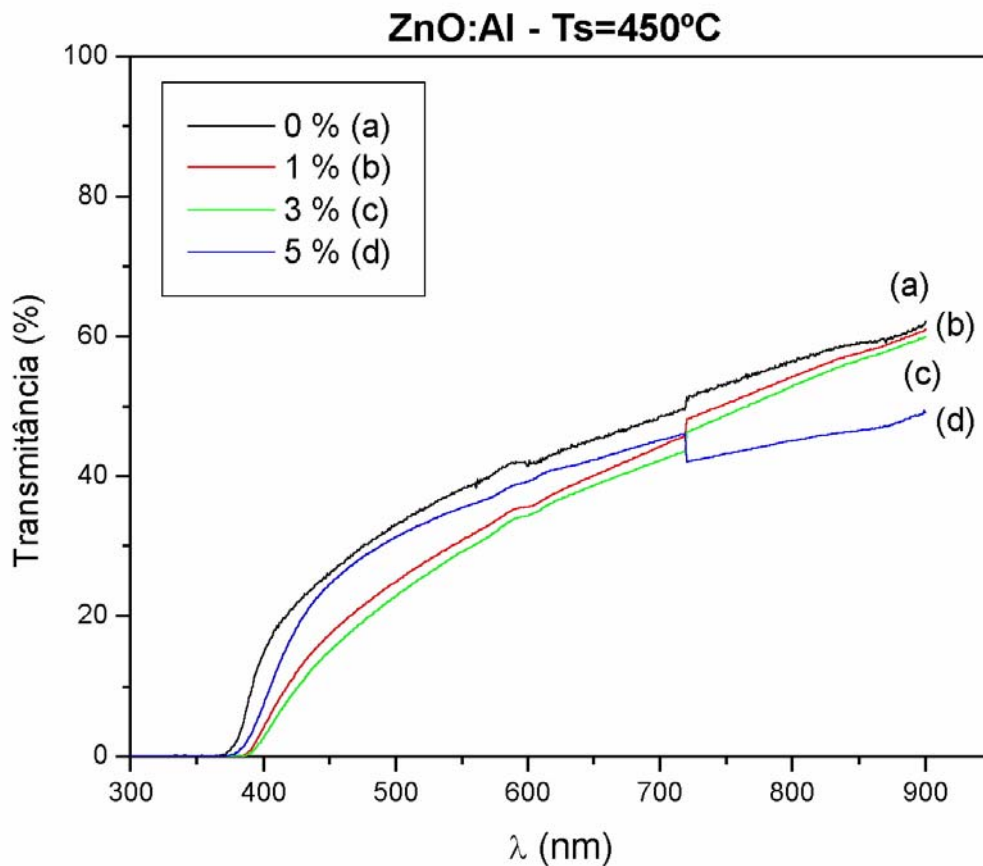


Fig. 54: Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio nas concentrações de 0 a 5% at. depositados à temperatura de 450°C.

Na figura 55, os valores de transmitância ótica para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio, para deposição à 500°C, apresentaram-se de forma semelhante aos filmes depositados à 450°C, demonstrando uma redução na transmitância com a dopagem dos filmes. O filme intrínseco

apresentou transmitância ótica de 50%, os filmes dopados com 1 e 2% at. situaram-se na faixa de 35 a 40%, enquanto os filmes com 3 e 5% at. apresentaram baixo valor de transmitância ótica, 25 e 10%, para comprimento de onda de 550nm.

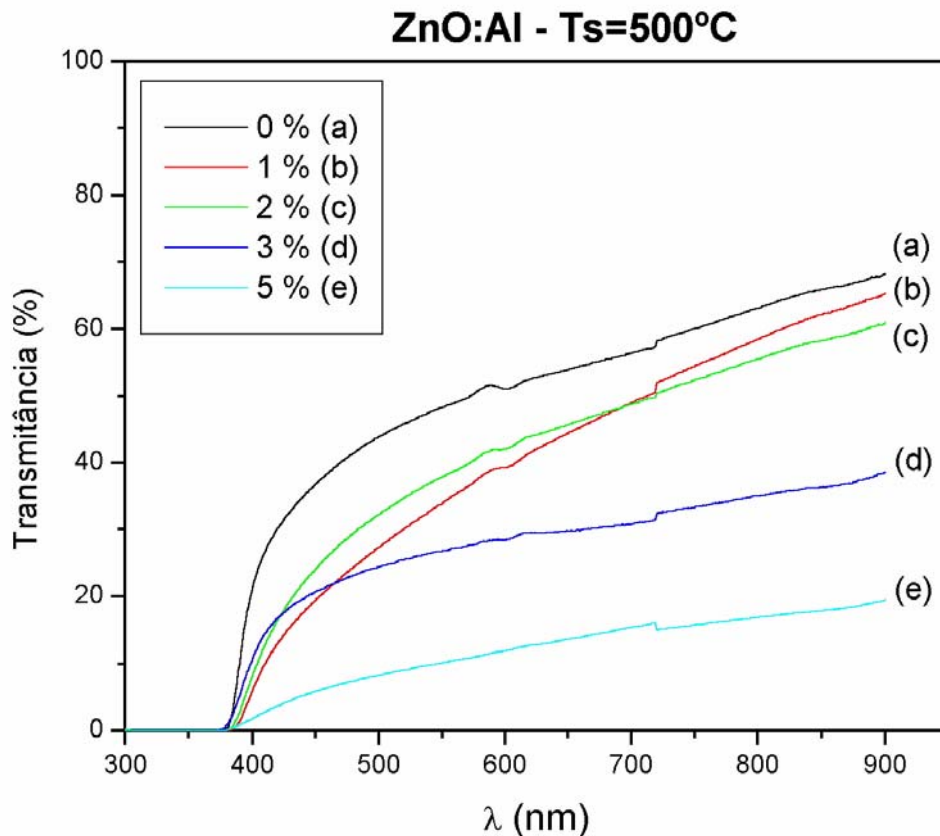


Fig. 55: Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio nas concentrações de 0 a 5% at. depositados a temperatura de 500°C .

Na figura 56, também se observou a redução da transmitância ótica com a elevação da concentração de dopante, para os filmes depositados na temperatura de 550°C . Este fato também pode ser explicado devido ao menor número de centros absorvedores óticos situados no GAP para filmes intrínsecos. O filme intrínseco apresentou transmitância em torno de 50%, enquanto que os filmes finos de ZnO dopados com Alumínio a 1 e 2% at. apresentaram valores de transmitância de 37 e 40%, enquanto que para as

concentrações de 3 e 5% at. os valores encontrados foram bem baixos, em torno de 5 e 10% , para comprimentos de onda de 550nm.

Os valores de transmitância encontrados para os filmes intrínsecos e dopados com Alumínio situaram-se bem abaixo dos valores encontrados na literatura (tabela 2), para o mesmo tipo de deposição. Esse efeito pode estar também relacionado a um grau inferior de cristalinidade. Segundo Seeber (1998) “a maior cristalinidade proporciona uma distribuição bem homogênea para os grãos menores em relação aos demais, promovendo uma superfície bem mais lisa para o filme”.

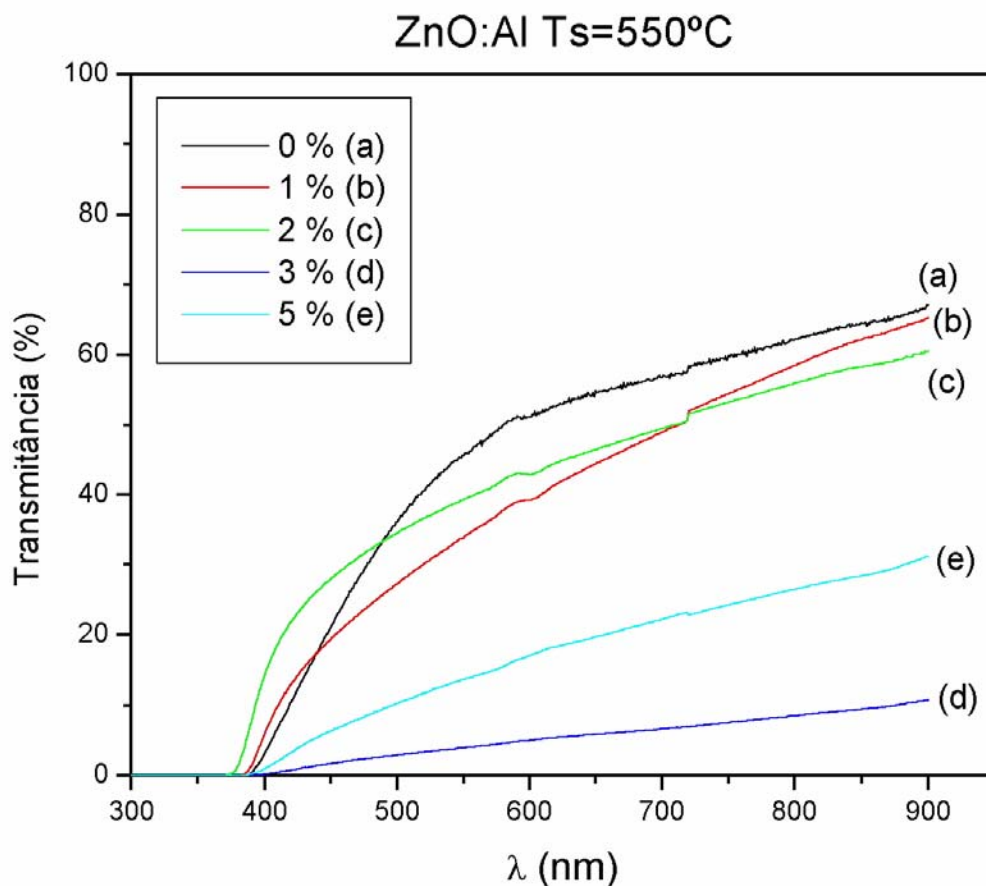


Fig. 56: Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio nas concentrações de 0 a 5% at. depositados a temperatura de 550°C.

As figuras 57, 58 e 59 apresentam os espectros de transmitância ótica para os filmes dopados com Boro depositados nas temperaturas de 450, 500 e

550°C, respectivamente. Os filmes finos de ZnO dopados com baixa concentração Boro apresentaram, de forma geral, valores de transmitância ótica superior aos filmes intrínsecos, para todas as temperaturas de deposição.

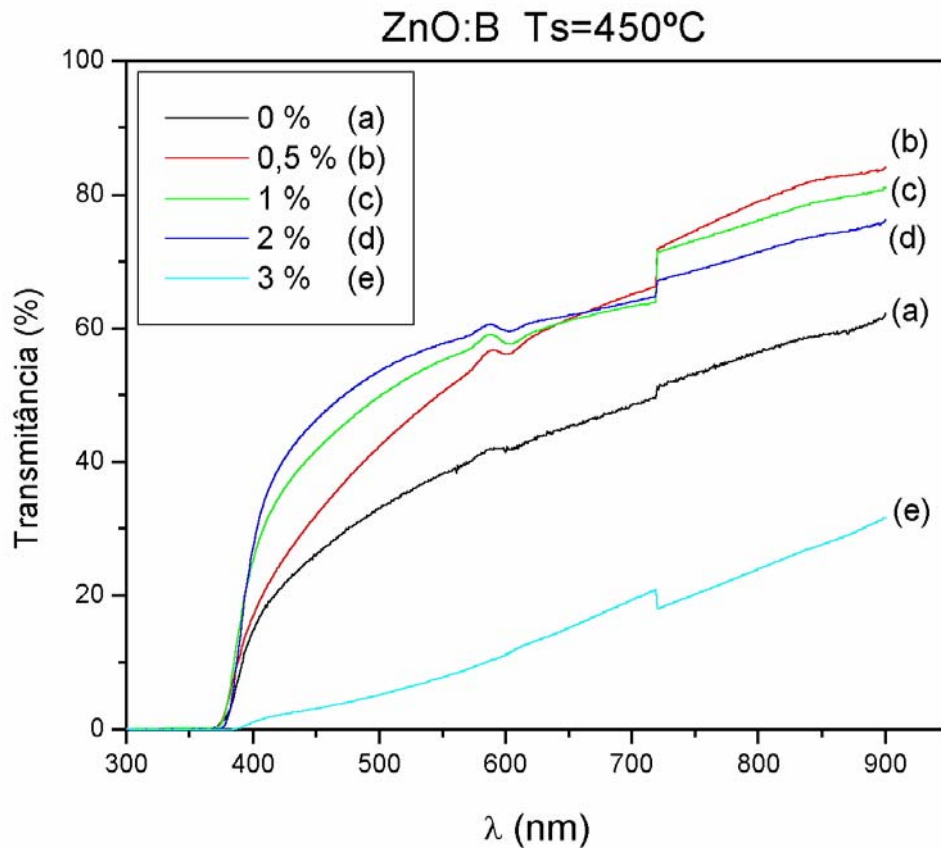


Fig. 57: Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Boro nas concentrações de 0 a 3% at. depositados a temperatura de 450°C.

Na figura 57, é apresentado o espectro de transmitância ótica para filmes de ZnO dopados com Boro depositados a 450°C, onde os valores de transmitância dos filmes dopados a 0,5, 1 e 2% at. apresentaram valores de transmitância ótica, entre 45 e 58%, enquanto que o filme intrínseco apresentou 38%, e o filme dopado com 3% at., apresentou valor de transmitância ótica bem baixo, inferiores a 10%, para comprimento de onda de 550nm.

Na figura 58, é apresentado o espectro de transmitância ótica para filmes de ZnO dopados com Boro depositados a 500°C. Deve-se destacar que os filmes de ZnO:B 0,5% obtiveram valor de transmissibilidade de 58% para comprimentos de onda de 550nm, valor superior ao filme de ZnO intrínseco depositado a mesma temperatura. Enquanto que os demais filmes apresentaram valores de transmitância inferior ao filme intrínseco.

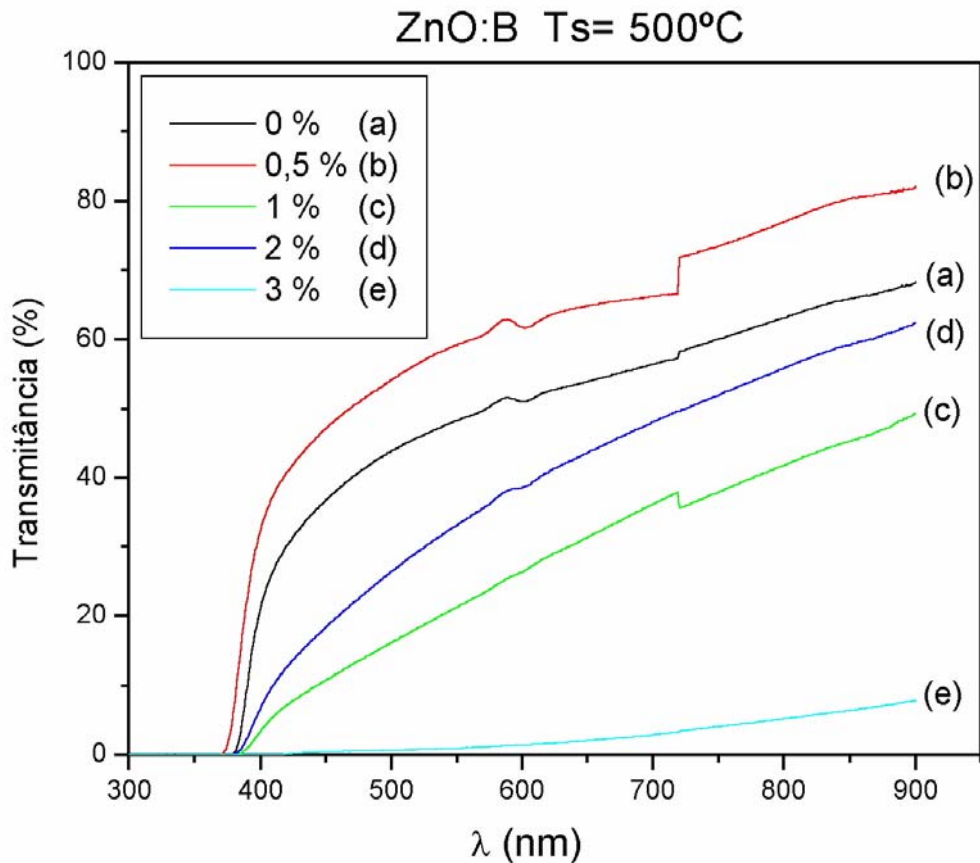


Fig. 58: Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Boro nas concentrações de 0 a 3% at. depositados a temperatura de 500°C.

Na figura 59, é apresentado o espectro de transmitância ótica para filmes de ZnO dopados com Boro depositados a 550°C. Os filmes intrínsecos e com concentração de 1% at. apresentaram transmitância ótica de aproximadamente 45%. Cabe destacar a transmitância ótica, 65% para o filme de ZnO:B com concentração de 0,5% at., na qual apresentou valor superior de em relação aos demais, para o comprimento de onda de 550nm.

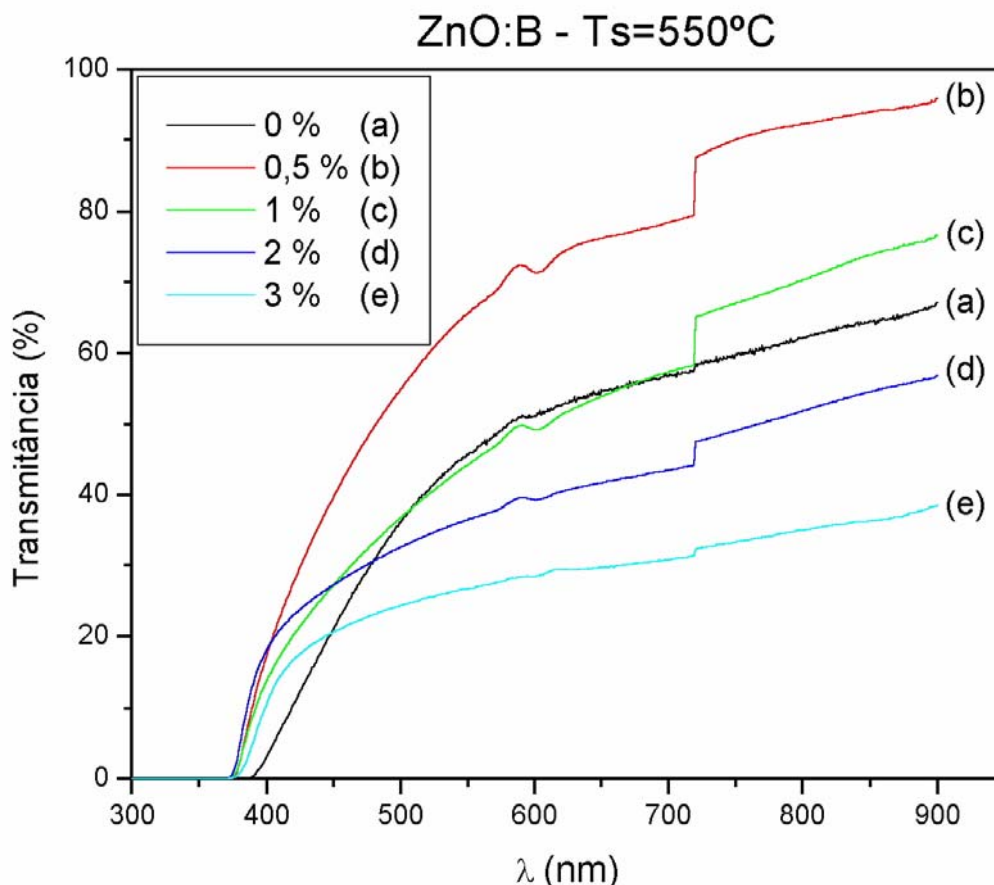


Fig. 59: Espectro de transmitância ótica para filmes finos de ZnO dopados com Boro nas concentrações de 0 a 3% at. depositados a temperatura de 550°C .

Os filmes finos de ZnO dopados com concentração de 0,5% Boro apresentaram neste trabalho, de forma geral, valores de transmitância ótica superior aos filmes intrínsecos e dopados com Alumínio, para temperaturas de deposição de 450 , 500 e 550°C . Porém, os mesmos situaram-se abaixo dos valores reportados por Lokhande (2001) – 80 a 90%, por spray pirólise e Hagiwara (2001) – 80 a 90%, por “RF magnetron sputtering”.

Segundo Hagiwara (2001), os filmes finos de ZnO:B apresentam valores de transmitância ótica superiores aos filmes de ZnO:Al, devido possivelmente à alta mobilidade do elétron nestes, provocado principalmente pela diferença do raio iônico entre o Alumínio e o Boro.

Segundo Lokhande (2001), o índice de refração dos filmes de ZnO:B diminui para concentrações entre 0 e 1%. Esta redução é promovida por uma

diminuição na reflexão do filme, possibilitando, uma elevação da transmitância do filme, podendo inclusive ser superior ao próprio filme intrínseco.

Com o tratamento térmico, a partir de uma análise visual, a maior parte dos filmes que possuía aspecto claro, tornaram-se mais opacos, e outros se soltaram parcialmente do substrato, impedindo a análise completa das propriedades óticas. A figura 60 apresenta o espectro de transmitância ótica dos filmes tratados termicamente, com seus respectivos dopantes. O filme dopado com Boro na concentração de 0,5% depositado a 500°C apresentou uma redução da transmitância ótica, enquanto que o filme dopado com Alumínio 1% depositado a 550°C apresentou acréscimo na transmitância ótica com o tratamento térmico. Este fenômeno relativo ao filme de ZnO dopado com Alumínio também é descrito por Lee (2004), que identifica valores um pouco superiores de transmitância ótica para filmes tratados termicamente em atmosfera de 95% de N₂ adicionado a 5% de H₂.

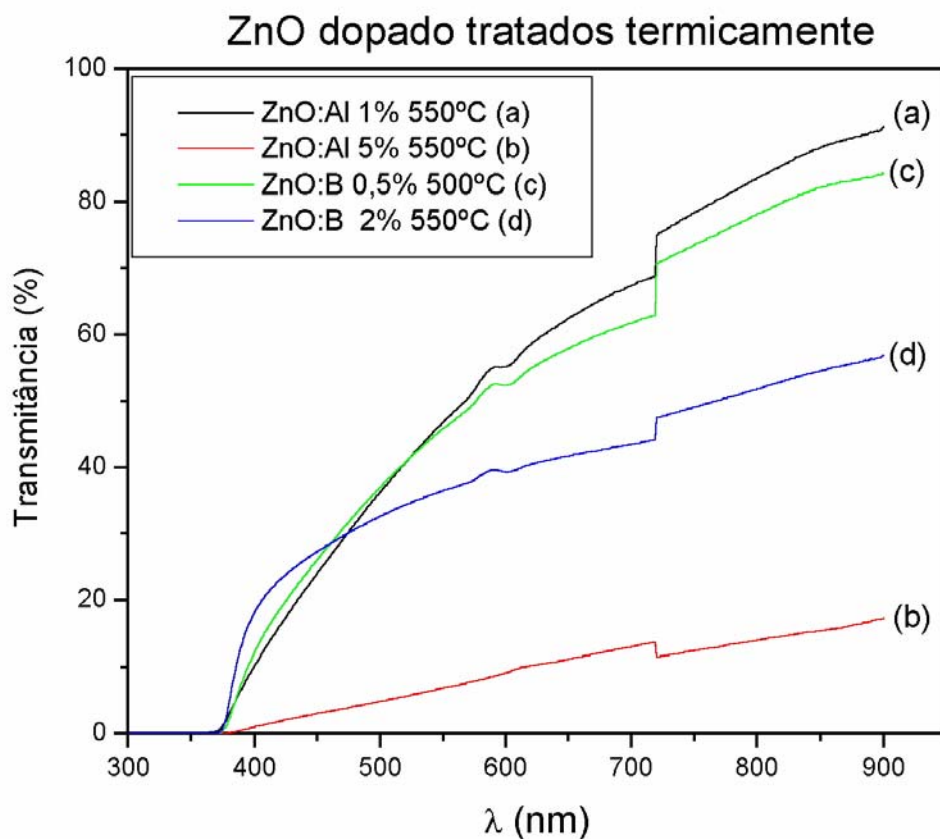


Fig. 60: Espectro de transmitância para filmes finos de ZnO dopados com Alumínio e Boro tratados termicamente.

Percebe-se claramente que os filmes que apresentaram melhores desempenhos em relação à transmitância ótica foram ZnO:Al 1% depositado a 550°C e ZnO:B 0,5% 500°C, com valor de transmitância de aproximadamente 50% para comprimento de onda de 550nm. Esses dois filmes serão avaliados em relação à figura de mérito mais adiante.

4.4- GAP ÓTICO DE ENERGIA

Através da equação: $(\alpha h\nu)^{2/n} = C(h\nu - E_g)$ é possível determinar o valor do gap ótico dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados. Sabendo que o filme de ZnO é caracterizado por transições diretas entre a banda de valência e a de condução, têm-se $n=1$. O valor da energia do GAP ótico é determinado pela extrapolação da reta até a intersecção com o eixo referente a energia do fóton ($h\nu$) - ($[\alpha(h\nu)]^2 = 0$).

A figura 61 apresenta, através da extrapolação da reta, a determinação do GAP ótico para os filmes ZnO 500°C, ZnO 550°C, ZnO:Al 1% at. 550°C e ZnO:B 0,5% at. 500°C.

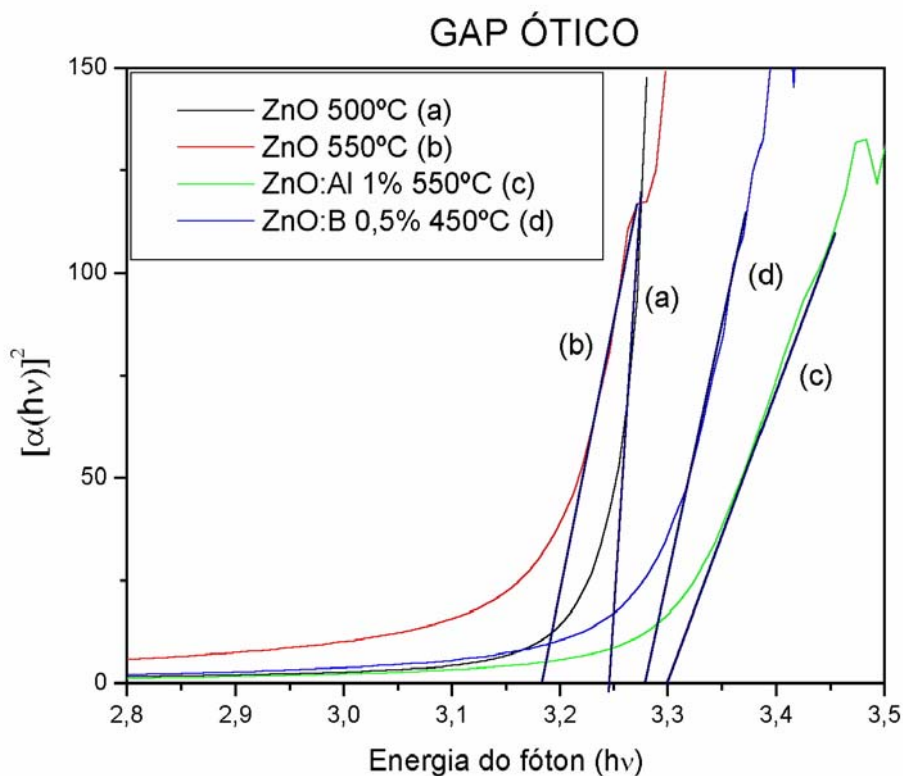


Fig. 61: Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes de ZnO 500°C, ZnO 550°C, ZnO:Al 1% 550°C e ZnO:B 0,5% 500°C.

As figuras 62 e 63 apresentam a variação do GAP ótico dos filmes de ZnO dopados com Alumínio e Boro, como depositados. Percebe-se que para filmes dopados com Alumínio para temperatura de 450°C existe uma tendência ao aumento da energia do GAP ótico com a concentração de dopante. Para a temperatura de 500°C os valores são praticamente constantes e para a temperatura de 550°C, é verificada uma variação significativa para as concentrações de 1% para 3%, apresentando uma tendência de queda. De forma geral, para a diferença de energia entre as bandas de valência e condução com a concentração do dopante.

Os filmes de ZnO dopados com Boro apresentaram pequena variação no GAP ótico, demonstrando uma ligeira tendência de queda para a temperatura 500°C, e ligeira elevação para as temperaturas de 450 e 550°C, não ficando evidenciado o efeito a influência do efeito Burstein-Moss.

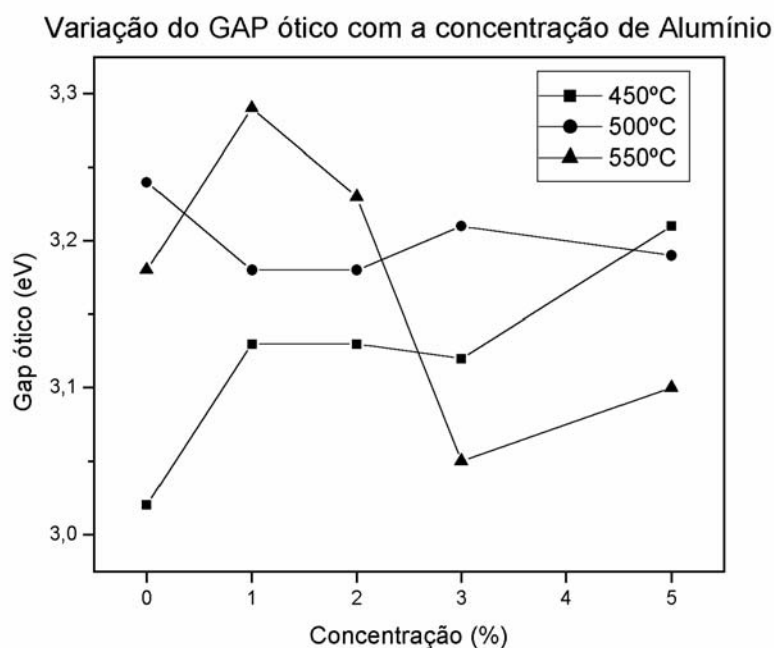


Fig. 62: Variação do GAP ótico com a concentração para filmes de ZnO dopados com Alumínio, na condição de como depositados, em função da temperatura de deposição.

Variação do GAP ótico com a concentração de Boro

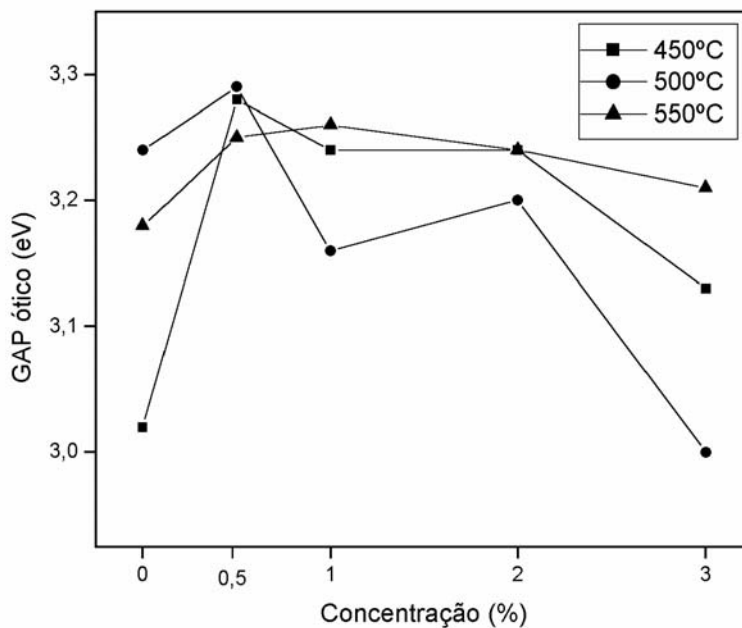


Fig. 63: Variação do GAP ótico com a concentração para filmes de ZnO dopados com Boro, na condição de como depositados, em função da temperatura de deposição.

A figura 64 apresenta a determinação do GAP ótico para os filmes finos tratados termicamente.

Gap ótico: filmes tratados termicamente

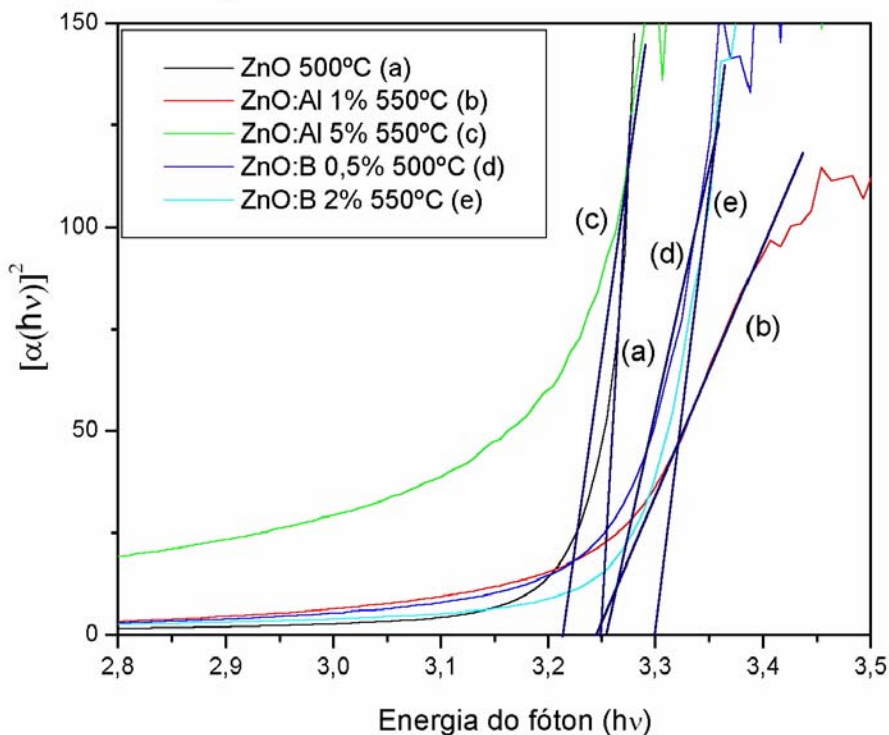


Fig. 64: Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes finos de ZnO tratados termicamente.

A tabela 16 apresenta os valores do GAP ótico dos filmes tratados termicamente, na qual praticamente é verificada uma variação muito pequena nos valores obtidos.

Tabela 16 - Valores encontrados de GAP ótico para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro tratados termicamente em vácuo.

Filmes tratados	GAP ótico
ZnO 500°C	3,24 eV
ZnO:Al 1% 550°C	3,24 eV
ZnO:Al 5% 550°C	3,21 eV
ZnO:B 0,5% 500°C	3,25 eV
ZnO:B 2% 550°C	3,29 eV

Foram encontrados na literatura alguns valores de GAP ótico para filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro, no qual variam pouco em relação ao encontrado no trabalho.

4.5- FIGURA DE MÉRITO

Para análise de figura de mérito será utilizada a equação 3.2.5.2, na qual é a mais utilizada pela literatura consultada.

$$F_{tc} = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T}$$

Após o tratamento térmico, os valores de resistência de folha caíram cerca de 3 a 4 ordens de grandeza. Portanto, os valores a serem discutidos serão os melhores encontrados para os filmes tratados termicamente. Assim sendo, a tabela 13 apresenta os valores encontrados para figura de mérito (F_{tc}).

Tabela 17 - Figura de mérito para os melhores filmes tratados termicamente.

Filmes	Rsh (Ω/\square)	T (%)	Ftc
ZnO:Al 1% 550°C	400	48	$2,78 \times 10^{-3}$
ZnO:B 0,5% 500°C	230	48	$5,92 \times 10^{-3}$
ZnO:B 2% 550°C	4900	38	$2,17 \times 10^{-4}$
ZnO:Al 5% 550°C	490	10	$8,08 \times 10^{-4}$

A figura 65 apresenta os valores encontrados de resistência de folha com o valor de transmitância ótica dos filmes de ZnO tratados termicamente. Quanto melhor o filme mais à direita e na parte de baixo o mesmo deve ficar situado. Assim sendo, o filme de ZnO dopado com 0,5% Boro foi o que obteve melhor resultado, seguido bem de perto pelo filme de ZnO dopado com Alumínio 1% depositado a 550°C.

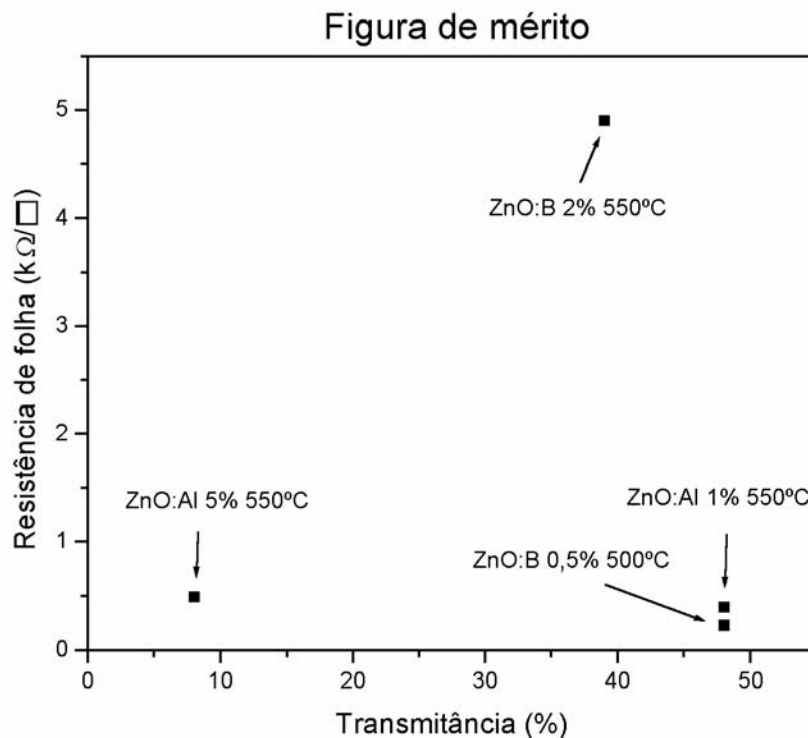


Fig. 65: Figura de mérito da resistência de folha com a transmitância ótica para comprimentos de onda de 550nm para filmes finos de ZnO tratados termicamente.

Comparando os resultados da figura de mérito obtida no presente trabalho com os da literatura (tabela 9), a técnica spray pirólise, admite resultados mais favoráveis que a técnica Sol-Gel. Porém, esta promove, ainda, resultados inferiores às técnicas de Magnetron sputtering e Deposição por pulsos de laser.

Cabe destacar que o filmes de ZnO:B 0,5% at. depositado a 500°C e o filme de ZnO:Al 1% at. depositado a 550°C, ambos tratados termicamente em vácuo de bomba mecânica, que apresentaram bons resultados em relação à técnica de deposição por spray, situando-se em região intermediária em relação aos resultados obtidos na literatura. Sendo que o primeiro filme (ZnO:B 0,5%), em relação à figura de mérito, obteve resultado superior aos encontrados por Nunes (2001) e Lee (2004).

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Filmes finos de ZnO dopados com Alumínio e Boro nas concentrações de 1% e 0,5% at. depositados a 550 e 500°C, respectivamente, e tratados termicamente em vácuo de bomba mecânica apresentaram os melhores resultados nesse trabalho, portanto, algumas conclusões podem ser verificadas a partir dos resultados obtidos:

- O tratamento térmico com bomba mecânica à temperatura de 450°C propicia uma redução de 3 a 4 ordens de grandeza na resistividade elétrica dos filmes de ZnO:Al (1% at.) e ZnO:B (0,5% at.) depositados respectivamente nas temperaturas de 550 e 500°C.

- Foi apresentada a determinação aproximada de uma faixa de valores para a energia de ativação para a variação da condutividade elétrica com a temperatura que foram relacionadas aos estados encontrados no GAP dos filmes de ZnO intrínsecos, ZnO:Al e de ZnO:B depositados a diversas temperaturas de substrato para filmes como depositados e tratados termicamente. Cabe ressaltar a não existência de valores reportados na literatura pesquisada para os filmes de ZnO dopados com Boro, de tal forma que ficou identificado no trabalho que a dopagem com Boro proporciona defeitos na banda proibida mais próximos da banda de condução do material, e que o efeito do tratamento térmico nas energias de ativação das regiões acima citadas em filmes dopados com Alumínio é mais intenso do que nos dopados com Boro.

- Com relação à transmitância ótica, o filme ZnO:B 0,5% at., depositado a 500°C, apresentou um ligeiro decréscimo nas propriedades óticas, com o tratamento térmico, enquanto que no filme de ZnO:Al 1% at., depositado a 550°C, ocorreu efeito contrário. Devido à elevada melhora das propriedades elétricas, em prol de variações não comprometedoras na transmitância ótica fica demonstrada a necessidade da utilização do tratamento térmico em vácuo ou atmosfera redutora, no sentido de procurar viabilizar o material como óxido condutor transparente.

- A figura de mérito apresentou uma ligeira superioridade do filme de ZnO:B 0.5% at. sobre o filme de ZnO:Al 1% at, depositados respectivamente a 550 e 500°C e tratados termicamente em vácuo. Os valores encontrados,

porém, apresentaram-se inferiores aos filmes preparados pela técnica de “RF magnetron sputtering” e deposição por pulsos de laser. Além disso, os mesmos valores situaram-se abaixo dos reportados para o ITO (óxido misto de Índio Estanho), devido principalmente, indisponibilidade de realização do tratamento térmico em alto vácuo.

- Não foram identificadas as causas da baixa transmitância ótica obtida nos filmes. É necessário realizar um estudo, mais elaborado, entre o nível de rugosidade e a transmitância ótica para melhorar as propriedades óticas dos filmes.

- Os valores do GAP ótico situaram-se entre 3,00 e 3,29 eV, o que está de acordo com a literatura.

- A análise estrutural demonstrou a existência de uma competição preferencial entre as orientações (002) e (101) para os filmes dopados tanto com Boro quanto com Alumínio, respectivamente. Ficou confirmado que com o aumento da concentração do dopante, os filmes diminuem seu nível de cristalinidade.

Chopra e colaboradores (1983) indicaram os parâmetros para que um filme seja considerado um bom óxido condutor transparente, os seus valores de resistividade devem ser iguais ou inferiores a $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, e os de transmitância ótica superiores a 80% na região do espectro visível. Portanto, os resultados obtidos nessa dissertação não permitem caracterizar os filmes produzidos como bons óxidos condutores transparentes.

SUGESTÕES

- Realizar tratamento térmico nos filmes em alto vácuo e em outras atmosferas, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica.
- Fazer uma análise entre a rugosidade da superfície dos filmes, preparados através da técnica de spray-pirólise, com a transmitância ótica e a espessura, visando a elevação da propriedade de transmitância.
- Comparar as modificações estruturais entre os filmes como depositados e tratados termicamente por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Identificar a melhor concentração para otimização das propriedades óticas e elétricas, para ambos os filmes de ZnO:Al e ZnO:B.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKTARUZZAMAN, A. F., SHARMA, G. L., MALHOTRA, L. K. (1991) Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al prepared by Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*, 198: 67-74.
- BASU, S. e DUTTA, A. (1994) Modified heterojunction based on zinc oxide thin film for hydrogen gas-sensor application. *Sensors and Actuators B*, 22: 83-87.
- BENDER, M., GAGAOUDAKIS, E., DOULOOUFAKIS, E., NATSAKU, E., CIMALLA, V., KIRIAKIDIS, G., FORTUNATO, E., NUNES, P., MARQUES, A. e MARTINS, R. (2002) Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. *Thin Solid Films*, 418: 45-50.
- BUNSHAH, R. et al (1982) Deposition Technologies for Films and Coating: Developments and Applications. *Noyes Publications*, New Jersey.
- CALLISTER, William D. Jr. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 590p.
- CANTO, Eduardo L. (1996) *Minerais Minérios Metais: De onde vêm? Para onde vão?* São Paulo: Ed. Moderna, 128p.
- CHEN, M., PEI, Z. L., SUN, C., GONG, J. e WEN, L. S. (2001) ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels. *Material Science and Engineering B*, 55: 212-217.
- CHOI, B. G., KIM, I. H., LEE, K. S., LEE, T. S. e CHEONG, B. (2005) Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter. *Journal of the European Ceramic Society*, 25: 2161-2165.

- CHOPRA, K. L., MAJOR, S., PANDYA, D. K. (1983) Transparent Conductors – A Status Review. *Thin Solid Films*, 102: 1-46.
- CULLITY, B. D. (1978) *Elements of X-Ray Diffraction*. 2ª ed. Addison-Wesley Series Publishing Company, Inc. 547p.
- DEMIAN, S. E. (1994) Optical and electrical properties of transparent conducting ZnO films prepared by Spray Pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 5: 360-363.
- DEMIRYONT, H., SITES, J. R., GEIB, K. (1985) Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering. *Applied Optics*, 24: 490-495.
- FONSTAD, C. G. e REDIKER, R. H. (1971) Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics* 42: 2911-2918.
- GOMES, Alzimar F. (2002) *Filmes finos de cromita de lantânio intrínsecos e dopados com Ca e Mn*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Norte-Fluminense – UENF, 79Pp.
- GORDON, Roy G. (2000) Criteria for choosing transparent conductors. *MRS bulletin/ august*, 6p.
- GIROTTI, E. M. e SANTOS, I. A. (2002) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, 25: 639 -647.
- HAGIWARA, Y., NAKADA, T., KUNIOKA, A. (2001) Improved J_{sc} in CIGS thin film solar cell using a transparent conducting ZnO:B window layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67: 267-271.
- HAMPIKIAN, J. M., CARTER, W. B. (1999) The combustion chemical vapor deposition of high temperature materials. *Materials Science and Engineering A*, 267: 7-15.

- HEILAND, G., MOLLWPO, E., STOCKMANN, F. (1958) *Electronic Processes in Zinc Oxide*. Solid State Physics Series, edited by F. Seitz and Turnbull. Academic Press, 2: 191-323.
- HOSONO, H., OHTA, H., ORITA, M., UEDA, K. e HIRANO, M. (2002) Frontier of transparent conductive oxide thin films. *Vacuum*. 66: 419-425.
- ISMAIL, B., ABAAD, M. e REIZIG, B. (2001) Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen-printing technique, *Thin Solid Films*. 383: 92-94.
- JAYARAJ, M. K., ANTHONY, A., RAMACHANDRAN, M. (2002) Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering. *Bull Mater. Sci.(Indian Academy of Sciences)*, 25: 227-230.
- JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, A. E., URUETA, J. A. e SUÁREZ, R. (1998) Optical and electrical characteristics of Aluminum doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique. *Journal of Crystal Growth*, 192: 430-438.
- KITTEL, Charles (1978) *Introdução à Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 572p
- KLUTH, O., BERND, R. e WAGNER, H. (2001) Sputtered zinc oxide films for silicon thin film solar cells: Material Properties and Surface Texture. In: presented at the 17th *European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany.
- KOBAYASHI, H., MORI, H., ISHIDA, T. e NAKATO, Y. (1995) Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method. *Journal of Applied Physics* 77: 1301-1307.

- LEE, J. H., KO, K. H. e PARK, B. O. (2003) Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. *Journal of Crystal Growth*, 247: 119-125.
- LEE, J. H. e PARK, B. O. (2004) Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment. *Materials Science e Engineering B* 106: 242-245.
- LOKHANDE, B. J., PATIL. P. S., UPLANE, M. D. (2001) Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray-pyrolysis technique. *Physica B*, 302-303: 59-63.
- MAJUMDER, S. B., JAIN, M., DOBAL, P. S. e KATYVAR, R. S. (2003) Investigation on solution derived aluminum doped zinc oxide thin films. *Materials Science and Engineering B*, 103: 16-25.
- MALDONADO, A., ASOMOZA, R., CAÑETAS-ORTEGA, J., ZIRONI, E.P., HERNANDEZ, R. e PLATINO, R. (1999) Effect of the ph on physical properties of ZnO:In thin films deposited by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 57: 331-344.
- MANIFACIER, J. C., GASLOT, J. e FILLARD, J. P. (1979) In₂O₃: (Sn) and SnO₂: (F) films – application to solar energy conversion part II – Electrical and optical properties. *Materials Research Bulletin* 14: 163-175.
- MÁRQUEZ, E., RAMIREZ-MALO, J. B., VILLARES, P., JIMÉNEZ-GARAY, R. e SWANEPOEL, R. (1995) Optical characterization of wedge-shaped thin films of amorphous arsenic trisulphide based only on their shrunk transmission spectra. *Thin Solid Films*, 254: 83-91.
- MARTINEZ, M. A., HERRERO, J., GUTIÉRREZ, M. T. (1997) Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for

photovoltaic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 45: 75-86.

- MASS, J., BHATTACHARYA, R. S., KATIYAR, R. S. (2003) Effect of high substrate temperature on Al- doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B*, 103: 9-15.
- MATSUBARA, K., FONS, P., IWATA, K. e SAKURAI, K. e TAMPO, H. (2003) ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications. *Thin Solid Films*, 431-432: 369-372.
- MONDRAGÓN-SUÁREZ, H., MALDONADO, A., OLVERA, M. de la L. e REYES, A. (2002) ZnO:Al thin films obtained by chemical spray : effect of the Al concentration. *Applied Surface Science*, 193: 52-59.
- NANTO, H., MINAMI, T., ORITO, S. e TAKATA, S. (1998). Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films prepared on low-temperature substrates by RF magnetron sputtering under an applied external magnetic field. *Journal of Applied Physics* 63: 2711-2716.
- NÓBREGA, M. C. S. (1990) *Relações entre os aspectos microestruturais e propriedades elétricas de cerâmicas para varistores*. Tese de doutorado PEMM/COPPE/UFRJ.
- NUNES, P., MALIK, A., FERNANDES, B., FORTUNATO, E. e VILARINHO, P. (1999) Influence of the doping and annealing atmosphere on zinc oxide thin films deposited by spray-pyrolysis. *Vacuum*, 52: 45-49.
- NUNES, P., FORTUNATO, E., TONELLO, P., VILARINHO, P. e MARTINS, R. (2001) Influence of annealing conditions on properties

of ZnO thin films. *International Journal of Inorganic Materials*, 3: 1125-1128.

- NUNES, P., COSTA, D., FORTUNATO, E. e MARTINS, R. et al (2002) Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*, 64: 281-285.
- NUNES, P, FORTUNATO, E. e MARTINS, R. (2002) Performances presented by zinc oxide thin films deposited by r. f. magnetron sputtering. *Vacuum*, 64: 293-297.
- OLVERA, M. de la L., KONAGAI, M. e ASOMOZA, R. (1993) Growth of textured ZnO:In thin films by chemical spray deposition. *Thin Solid Films*, 229: 196-200.
- OLVERA, M. de la L., MALDONADO, A., ASOMOZA, R. e MELÉNDEZ-LIRA, M. (2002) Effect of the substrate temperature and acidity of the spray solution on the physical properties of F-doped ZnO thin films deposited by chemical spray. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74: 61-71.
- OHRING, M. (1991) *The Materials Science of Thin Films*. San Diego (USA): Academic Press, Inc, 704p.
- PAES JR., H., PINHO, L. M. C., LOSCH, W. (1989) Properties of Al doped ZnO films produced by spray pyrolysis. In: Anais do 9th European Photovoltaic Energy Conference and Exhibition, Freiburg: 63-65.
- PAES JR., H., PINHO, L. M. C., LOSCH, W. (1989) Filmes finos de Óxido de Zinco produzidos por spray pirólise. In: Anais do IV Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica. Porto Alegre-RS: 393-402.
- PARAGUAY D., F., ESTRADA L., W., ACOSTA, N. e ANDRADE, E. (1999) Growth, structure and optical characterization of high quality

ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 350: 192-202.

- PARAGUAY D., F., MORALES, J., ESTRADA L., W. e ANDRADE, E. (1999) Influence of Al, In, Cu, Fe e Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 366: 16-27.
- RANDHAWA, H. S., MATTHEWS, M. D. e BUNSHAH, R. (1981) SnO₂ films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films* 83: 267-271.
- REIS, José C. (1998) *Filmes finos fotoluminescentes de óxido de zinco dopados com terras-raras (Sm, Tb, Ce e La)*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Norte-Fluminense – UENF, 81p.
- REZENDE, Sérgio M. (1996) *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Recife – PE: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 530p.
- RIBEIRO, Cristina S. (2001) *Filmes finos de óxido de zinco dopados com Alumínio, Samário e Lantânio*. Monografia para obtenção de grau de bacharelado em Engenharia Metalúrgica- Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 92p.
- RISCADO, Marcos S. (2002) *Caracterização elétrica de contatos ZnO/p-Si produzidos pela técnica de spray pirólise*. Monografia para obtenção de grau de bacharelado em Engenharia Metalúrgica- Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 57p.
- SANG, B., YAMADA, A. e KONAGAI, M. (1997) Growth of Boron- doped ZnO thin films by atomic layer deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49: 19-26.

- SANTHI, E. et al (1988) Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, *Journal of Applied Physics* 51: 6243-6251.
- SEEBER, W. T., ABOU-HELAL, M. O., BARTH, S., BEIL, T. HÖCHE, T. e DEMIAN, S. E. (1999) Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2: 45-55.
- SHAN, F. K., YU, Y. S. (2004) Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, 24: 1869-1872.
- SILVA, Rodrigo F. (2001) *Filmes de óxido de zinco dopados com alumínio ou európio: preparação e caracterização*. Tese de Doutorado - Área: Química. Universidade de São Paulo – USP, 127p.
- SMITH, William F. (1996) *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. Lisboa – Portugal: Editora McGraw-Hill, 892p.
- SUKKAR, M. H., JOHNSON, K. H. e TUELER, H. L. (1990) Defects and Electronic Structure of Interfaces in ZnO: Cluster Molecular Orbital Circulations, *Materials Science and Engineering B*, 6: 49-59.
- TOKUMOTO, M. S., SMITH, A., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., CRAIEVICH, A. F. e ELKAIM, E. (2002) Structural, electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by pyrosol process at different temperatures. *Thin Solid Films*, 416: 284-293.
- UTHANNA, S., SUBRAMANYAM, T. K., SRINIVASULU, N. e RAO, G. M. (2002) Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films. *Optical Materials*, 19: 461-469.
- VIANA, Cátia C. B. (2001) *Caracterização estrutural e ótica de filmes finos de Alumina dopados com Cério depositados por Spray-Pirólise*.

Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF. 71p.

- WU, X., MULLIGAN, W. P. e COUTTS, T. J. (1996) Recent developments in RF Sputtering cadmium stannate films. *Thin Solid Films*, 286: 274- 276.
- XU, P. S. et al (2003) The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments and Method in Physics Research B*, 199: 286-290.
- YAMAMOTO, S., YAMANAKA, T. e UEDA, Z. (1987) Properties of Sn-doped In_2O_3 by reactive magnetron sputtering and subsequent annealing. *Journal Vacuum Science and Technology A* 5: 1952-1955.
- YAMAMOTO, Y., SAITO, K., TAKAHASHI, K. e KONAGAI, M. (2001) Preparation of boron-doped ZnO thin films by photo-atomic layer deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65: 125-132.
- YOON, I. T., JI, T. S. e PARK, H. B. (1997) Observation of the Burstein-Moss shift in heavily Te-doped $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ layers grown by liquid phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 302: 270- 274.
- ZHAO, Z., VINSON, M., NEUMULLER, T., McENTYRE, J. E. e GANGULY, H. G. (2002) Transparent Conducting ZnO:Al films via CCVD for amorphous silicon solar cells. In: *presented at 29th IEEE PVSC New Orleans 20-24th May*.
- ZHOU, Y., KELLY, P. J., POSTILL, A., ABU-ZEID, A. e ALNAJJAR, A. (2004) The characteristics of aluminum-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from power targets. *Thin Solid Films*, 447-448: 33-39.