

**FILMES NANOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA  
APLICAÇÃO EM CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DE ENERGIA**

**TALITA ZANON GUZZO LENG RUBER**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
NOVEMBRO- 2014

# **FILMES NANOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO EM CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DE ENERGIA**

**TALITA ZANON GUZZO LENG RUBER**

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

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

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

NOVEMBRO- 2014

# FILMES NANOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO EM CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DE ENERGIA

**TALITA ZANON GUZZO LENG RUBER**

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

Aprovada em 28/11/2014

Comissão examinadora:

---

Prof. Márcia Giardinieri de Azevedo.  
DSc. Engenharia Química – UENF/LAMAV

---

Rosane da Silva Toledo Manhães.  
DSc. Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF/ LCFIS

---

Prof. Josemar de Souza.  
DSc .Engenharia e Ciência dos Materiais – UNIVERSO

---

Prof. Herval Ramos Paes Jr.  
DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UENF/LAMAV  
(Orientador)

**AGRADECIMENTOS:**

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre junto a mim. Sendo ao longo desses 5 anos, longe da minha família, meu inseparável amigo. Por toda proteção nas estradas e pela força para superar os momentos difíceis.

Ao meu esposo Fábio Lengruber, por todo incentivo, compreensão e paciência, fazendo-me acreditar que o amor é capaz de superar qualquer distância.

Aos meus pais, Edson e Maria Goretti, que me ensinaram na vida o caminho da retidão, essencial para que eu chegasse até aqui. Por todo amor e preocupação. Ao meu irmão Patrick, pela amizade e incentivo.

A todos os professores que me conduziram nesta caminhada, em especial a minha primeira professora de física Lineze, ao meu orientador na graduação, Prof. Roberto Faria e ao meu orientador no mestrado, Prof. Norberto Cella.

Ao meu orientador, Prof. Herval Ramos Paes Jr, por toda orientação, incentivo e paciência, o meu profundo agradecimento e admiração.

Aos meus amigos de laboratório Flávia, Mila, Daniele e em especial, ao Sandro e à Elisângela. Por terem compartilhado momentos especiais ao meu lado.

À professora Leila Rosa Cruz, pela colaboração nas medidas de Efeito Hall realizadas no Laboratório de filmes do IME, o meu profundo agradecimento.

Ao técnico Marcelo pelas medidas de transmitância realizadas no LCQUI/UENF e à Elaine, pelas medidas de DRX realizadas no LAMAV/UENF.

As minhas amigas de república, Júlia e Chris por todo companheirismo e amizade.

Muito obrigada a todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste grande sonho!

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

NOMENCLATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5

2.1- Conceitos Sobre Semicondutores e Física do Estado Sólido

5

2.1.1- Semicondutores Intrínsecos

7

2.1.2- Semicondutores Extrínsecos

13

2.2 - Fenômenos de Transporte em Semicondutores

14

2.2.1- Mobilidade e Condutividade e Densidade de Corrente

14

2.2.2- Medida de Efeito Hall

17

2.3- Junção p-n

19

2.4- Células Solares

22

2.4.1- Mecanismo de Funcionamento de uma Célula Solar

23

2.4.2- Células Solares de Filmes

24

2.4.2.1- Células de Silício Amorfo (a-Si)

25

2.4.2.2- Células Telureto de Cádmio (CdTe)

26

2.4.2.3- Células de Disseleneto de Cobre e Índio (CIS)

27

2.4.3- Requisitos para Materiais Fotovoltaicos

28

2.4.3.1- Propriedades Óticas

28

2.4.3.2- Propriedades Elétricas

29

2.5 - Óxido de Zinco

31

2.6 - Propriedades Estruturais do Óxido de Zinco

36

2.7 - Propriedades Morfológicas do Óxido de Zinco

38

2.8 - Propriedades Óticas do Óxido de Zinco

42

2.9- Propriedades Elétricas do Óxido de Zinco	46
2.10.- Técnicas de Deposição de Filmes	51
2.10.1- Deposição Física em Fase Vapor (DFV)	51
2.10.2- Deposição Química em Fase Vapor (DQV)	51
2.10.3- Deposição a Partir de Líquidos	55
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA</b>	<b>57</b>
3.1 - Metodologia	57
3.1.1 - Preparação e Limpeza do Substrato	58
3.1.2 - Preparação da Solução Precursora	58
3.1.3 - Deposição de Filmes	59
3.1.4 - Parâmetros Experimentais Utilizados	61
3.2- Caracterização dos Filmes	62
3.2.1- Caracterização Morfológica	62
3.2.2 - Caracterização Estrutural	63
3.2.2.1- Análise dos Tamanhos dos Cristalitos	63
3.2.3 – Caracterização Ótica	63
3.2.3.1- Medida da Transmitância Ótica	63
3.2.3.2- Medida do Coeficiente de Absorção	64
3.2.3.3- Medida da Energia do Gap Ótico	65
3.2.4 - Caracterização Elétrica	65
3.2.4.1- Medida da Variação da Condutividade em Função da Temperatura	65
3.2.4.2 - Medida de Efeito Hall	66
3.2.5- Figura de Mérito	68
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>69</b>
4.1- Caracterização Estrutural de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al	69
4.1.1- Análise do Tamanho de Cristalitos	71
4.2- Caracterização Morfológica de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al	73
4.2.1- A Influência da Concentração de Dopante nos Filmes de ZnO:N	73
4.2.2- A Influência da Temperatura do Substrato nos Filmes de ZnO:N 2% at.	79

4.2.3- A Influência do Tempo de Deposição nos Filmes de ZnO:N	82
4.2.4- A Influência da Concentração de Co-dopantes nos Filmes de ZnO:N:Al	89
4.3- Caracterização Ótica de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al	90
4.3.1- A Influência da Concentração de Dopantes nos Filmes de ZnO:N	90
4.3.2- A Influência do Tempo de Deposição nos Filmes de ZnO:N	93
4.3.3- A Influência da Concentração de Co-dopantes nos filmes de ZnO:N:Al	97
4.4- Caracterização Elétrica de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al	100
4.4.1- A Influência da Concentração de Dopante nos Filmes de ZnO:N	100
4.4.2- A Influência da Concentração de Co-dopantes nos Filmes de ZnO:N:Al	106
4.5- Figura de Mérito dos Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al	109
4.6- Comparação dos Resultados Obtidos para as Propriedades Óticas e Elétricas de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al	112
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES</b>	<b>114</b>
<b>CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES</b>	<b>116</b>
<b>CAPÍTULO 7 – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO</b>	<b>124</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-	Projeto pioneiro da Usina Solar Norte Fluminense em Macaé.	1
Figura 1.2-	Estádios construídos com tecnologia fotovoltaica para Copa do Mundo sediada no Brasil em 2014, a) Estádio do Maracanã ( Rio de Janeiro), b) Arena Mané Garrincha (Brasília) e c) Estádio do Mineirão (Belo Horizonte).	2
Figura 2.1-	Materiais cristalinos: (a) isolante – possuem bandas ou totalmente preenchidas ou vazias e $\text{gap} > 5 \text{ eV}$ ; (b) condutor - possui a banda de energia mais alta, banda de condução, parcialmente preenchida; (c) semicondutor com temperatura $T = 0\text{K}$ ; (d) semicondutor com temperatura $T > 0\text{K}$ .	6
Figura 2.2-	Teoria de banda do semicondutor para $T=0\text{K}$ com o elétron recebendo energia $h\nu$ e transferindo da banda de valência para a banda de condução.	6
Figura 2.3-	(a) Teoria de banda do semicondutor tipo p; (b) Teoria de banda do semicondutor tipo n.	7
Figura 2.4-	Distribuição estatística de Fermi-Dirac para temperaturas de 100K até 600K.	8
Figura 2.5-	Diagrama de bandas para semicondutores não degenerados intrínsecos. (a) Gap de energia entre a banda de condução e valência. (b) Densidade de estados permitidos nas bandas de valência e condução. (c) Distribuição estatística de Fermi- Dirac e localização do nível de Fermi. (d) Densidade de elétrons na banda de condução e valência.	10
Figura 2.6-	Gráfico de $\ln\sigma \times 1/T$ , para um semicondutor extrínseco.	17
Figura 2.7-	Esquema da medição de Efeito Hall.	17
Figura 2.8-	(a) Densidade de portadores em uma junção abrupta. (b) Esquema de uma junção p-n.	19
Figura 2.9-	Curva ( $I \times V$ ) característica de uma junção p-n.	21
Figura 2.10-	Espectro Solar Padrão.	22
Figura 2.11-	Estrutura de uma homojunção formada por filmes de ZnO:Al e ZnO:N:Al.	23



Figura 2.12-	Módulos solares fotovoltaicos de a-Si flexíveis em substrato flexíveis.	26
Figura 2.13-	Representação da não-absorção de fótons em uma célula solar.	29
Figura 2.14-	Estrutura hexagonal wurtzita (a) e cúbicas <i>zinc blend</i> (b) e <i>Rocksalt</i> (c).	31
Figura 2.15-	Defeitos pontuais: (a) Vacância; (b) Intersticial; (c) e (d) Substitucionais.	33
Figura 2.16-	(a) Esquema da formação de defeitos no retículo do ZnO. (b) Diagrama de bandas de energia do ZnO intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos.	34
Figura 2.17-	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO:N produzidos por spray-pirólise nas concentrações: 0,1M, 0,2M,0,3M e 0,4M.	36
Figura 2.18-	Difratogramas de raios X, para filmes de ZnO:N obtidos por spray-pirólise 0,4M com N/Zn : 0,1, 0,25, 0,5, 1 e 3 at.	37
Figura 2.19-	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO:N:Al e ZnO:N depositados pulverização catódica.	37
Figura 2.20-	Micrografias de topo obtidas por MEV de filmes de ZnO:N para diferentes Molaridades: a) 0,1, b) 0,2, c e d) 0,3, e)10,4M.	38
Figura 2.21-	Micrografias de topo obtidas por MEV de filmes de ZnO:N para diferentes N/Zn: a) 0,1, b) 0,25, c e d) 0,5, e)1 e f) 3.	39
Figura 2.22-	Micrografias de filmes de ZnO:N depositados a temperatura de: a) 400, b) 450 e c) 500°C.	40
Figura 2.23-	Micrografias de filmes de ZnO: (a): filmes intrínsecos (b): filme co-dopados com N-Al.	40
Figura 2.24-	Micrografias de filmes de: (a) ZnO (b) ZnO:N:Al.	41
Figura 2.25-	Espectro de transmitância de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações de molares.	42
Figura 2.26-	Espectro de transmitância de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações de N	43
Figura 2.27	Espectro de transmitância de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações de íons N <sup>+</sup> .	44

Figura 2.28-	Espectro de transmitância de filmes de ZnO preparados por pulverização catódica com diferentes concentrações de amônia – N°5:0%, N°6:20%, N°7:33%, N°8:50% e N°9:67%.	45
Figura 2.29-	Propriedades elétricas em função da concentração de dopante em filmes de ZnO:N.	47
Figura 2.30-	Esquema de uma montagem da técnica de pulverização catódica.	52
Figura 2.31-	Figura esquemática do método DQV.	54
Figura 2.32-	Visão geral mostrando a síntese pelo método sol-gel. (A) Filmes a partir de um sol coloidal. (B) a partir de um pó de sol coloidal transformada num gel.	55
Figura 3.1-	Fluxograma da Metodologia a ser empregada na preparação e caracterização dos filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al.	57
Figura 3.2-	Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.	60
Figura 3.3-	Equipamento utilizado para medida de Efeito Hall no laboratório de células solares do IME/RJ.	66
Figura 3.4-	Arranjo para medidas elétricas mostrando as permutações entre os contatos.	66
Figura 3.5-	Formas típicas de geometria para medidas elétricas usando o método de van der Pauw.	67
Figura 4.1-	Difratograma de raios X de filme de ZnO dopado com N 2% at. depositado a 400°C.	69
Figura 4.2-	Difratograma de raios X de filme de ZnO co-dopado com 2% de N e 1% de Al at., depositado a 400°C.	70
Figura 4.3-	Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios x dos filmes: a) ZnO:N 2% at. e b) ZnO:N:Al 2% at. N e 1% at. Al.	72
Figura 4.4-	Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 1% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b)1075X, respectivamente.	73

Figura 4.5-	Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b)1075X, respectivamente.	74
Figura 4.6-	Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 3% at depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b)1075X, respectivamente.	74
Figura 4.7-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 1% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X.	75
Figura 4.8-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X.	75
Figura 4.9-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 3% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X.	76
Figura 4.10-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N com (a) 1, (b) 2 e (c) 3% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de 10682X.	76
Figura 4.11-	Micrografias obtidas por microscopia confocal da secção transversal do filme de ZnO:N a 1% at depositado a 400°C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos em 3 pontos distintos.	77
Figura 4.12-	Gráfico das espessuras em função da concentração de dopante N em filmes de ZnO:N depositados a 400°C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.	77
Figura 4.13-	Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com temperatura de substrato de (a) 450 e (b) 500°C, respectivamente, com aumento de 1075X.	79
Figura 4.14-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com temperatura de substrato de (a) 450 e (b) 500°C, respectivamente, com aumento de 216X.	80

Figura 4.15-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com temperatura de substrato de (a) 450 e (b) 500°C, respectivamente, com aumento de 1075X.	80
Figura 4.16-	Gráfico das espessuras em função da temperatura de substrato em filmes de ZnO:N 2% at. com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.	81
Figura 4.17-	Figura 4.17 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075X.	82
Figura 4.18-	Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075X.	82
Figura 4.19-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075 e (c) 10682 X.	83
Figura 4.20-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075 e (c) 10682 X.	84
Figura 4.21-	Gráfico das espessuras em função do tempo de deposição de filmes de ZnO/N 2% at. depositados a 400°C, com fluxo de 2 mL/min.	85
Figura 4.22-	Micrografias em 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 e (b) 1 (c) 2 % Al, com aumento de 1075X	86
Figura 4.23-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 e (b) 1 (c) 1,5 e (d) 2 % Al, com aumento de 1075X.	87

Figura 4.24-	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 e (b) 1 (c) 2 % at. de Al, com aumento de 1075X.	88
Figura 4.25-	Gráfico das espessuras em função da concentração do dopante Al, em filmes de ZnO:N:Al 2% at. de N, depositados a 400°C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.	89
Figura 4.26-	Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de ZnO:N depositados em função da concentração de dopante, N. Os filmes foram depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.	90
Figura 4.27-	Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes de ZnO:N a 1, 1,5, 2, 2,5 e 3% at. de N.	91
Figura 4.28-	Variação do GAP ótico com a concentração de N para filmes de ZnO:N depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.	92
Figura 4.29-	Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de ZnO:N a 2% at. depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 10, 20 e 30 minutos.	94
Figura 4.30-	Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes de ZnO:N 2% at depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 10, 20 e 30 minutos.	95
Figura 4.31	Variação do GAP ótico com a concentração para filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C durante 10, 20 e 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.	95
Figura 4.32	Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de ZnO:N:Al a 2% at de N e 0,5, 1, 1,5 e 2% at. de Al depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 minutos.	97
Figura 4.33-	Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes de ZnO:N: Al 2% at. de N em função da concentração de Al, depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 minutos.	98
Figura 4.34-	Variação do GAP ótico com a concentração de Al para filmes de ZnO:N:Al 2% at. de N depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.	98

Figura 4.35-	Varição da mobilidade eletrônica e da densidade de portadores em filmes de ZnO:N dopante em função da concentração de dopante.	101
Figura 4.36-	Dependência da condutividade elétrica com a variação da temperatura para o filmes de ZnO:N 1% at.	103
Figura 4.37-	Dependência da condutividade elétrica com a variação da temperatura em filmes de ZnO dopados com N a 1, 1.5, 2, 2,5 e 3%at.	104
Figura 4.38-	Varição da mobilidade, densidade de portadores e da concentração de portadores em função da concentração do elemento co-dopante N.	107
Figura 4.39-	Dependência da condutividade elétrica com a variação da temperatura em filmes de ZnO:N:Al, a 2% at. de N e com diferentes concentrações de Al	108
Figura 4.40-	Figura de Mérito do coeficiente de absorção e mobilidade eletrônica dos filmes de ZnO:N a 1,5, 2 e 2,5% at.	109
Figura 4.41-	Figura de Mérito do coeficiente de absorção e mobilidade eletrônica dos filmes de ZnO:N:Al 2% at. de N e 0,5, 1 e 1,5% at. de Al	110
Figura 4.42-	Figura de Mérito do coeficiente de absorção e mobilidade eletrônica dos filmes de ZnO:N 2% at. e ZnO:N:Al 2% at de N e 0,5% at. Al	111

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1-	Vantagens e desvantagens das células solares de filmes.	23
Tabela 2.2-	Eficiência das melhores células solares fabricadas em laboratórios até 2012.	26
Tabela 2.3-	Propriedades óticas de filmes para conversão fotovoltaica.	26
Tabela 2.4-	Propriedades físicas e químicas de um cristal de ZnO.	30
Tabela 2.5-	Valores de diâmetros médios e das formas dos grãos de filmes de ZnO, ZnO:N e ZNO:N:Al.	39
Tabela 2.6-	Propriedades elétricas de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações molares	44
Tabela 2.7-	Propriedades elétricas de filmes de ZnO:N depositados por diversas técnicas	46
Tabela 2.8-	Propriedades elétricas de filmes de ZnO co-dopados com diversos elementos e técnicas de deposição.	47
Tabela 4.1-	Valores do ângulo $2\theta$ e seu plano correspondente	68
Tabela 4.2-	Valores dos coeficientes de absorção em função da concentração de N em filmes de ZnO:N.	90
Tabela 4.3-	Valores dos coeficientes de absorção em função do tempo de deposição em filmes de ZnO/N 2% at. depositados a 400°C durante 10,20 e 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.	93
Tabela 4.4	Valores dos coeficientes de absorção em função da concentração de dopantes em filmes de ZnO:N:Al at. depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min	96
Tabela 4.5-	Influência da concentração de dopante em filmes de ZNO:N depositados a temperatura de 400°C.	97

Tabela 4.6-	Valores encontrados de energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO:N em diferentes concentrações de dopagem.	102
Tabela 4.7-	Influência da concentração de dopante em filmes de ZNO:N:Al depositados a temperatura de 400°C	103
Tabela 4.8-	Valores encontrados de energia de ativação para altas e baixas temperaturas de filmes de ZnO:N:Al a diferentes concentrações de dopante Al.	105
Tabela 4.9-	Comparação dos resultados obtidos para propriedades elétricas e óticas dos filmes de ZnO:N	109
Tabela 4.10-	Comparação dos resultados obtidos para propriedades elétricas e óticas dos filmes de ZnO:N:Al	110



## NOMENCLATURAS

a-Si	Silício Amorfo
CIS	Disseleneto de Cobre e Índio
CdTe	Telureto de Cádmiio
DFV	Deposição Física em Fase Vapor
DQV	Deposição Química em Fase Vapor
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
LID	Light Induced Degradation
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCT	Óxido Condutor Transparente
SPP	Spray-pirólise pressurizado
SPU	Spray-pirólise Ultrassônico
ZnO	Óxido de Zinco

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

## **FILMES NANOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO EM CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DE ENERGIA**

**TALITA ZANON GUZZO LENG RUBER**

NOVEMBRO DE 2014

ORIENTADOR: PROF. HERVAL RAMOS PAES JUNIOR

Nesta tese foram investigados os efeitos da variação dos parâmetros de deposição em filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al, obtidos pela técnica de spray-pirólise pressurizado sobre as propriedades estruturais, morfológicas, óticas e elétricas, visando a aplicação destes filmes, tipo p, como camada absorvedora de células solares. Os parâmetros de deposição analisados foram a concentração de N (1-3% at.), a temperatura de deposição (400-500°C), o tempo de deposição (10-30min) e a concentração de Al (0,5-2% at.). As análises por difração de raios X revelaram que os filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al são policristalinos e apresentaram uma orientação preferencial ao longo do plano (002) revelando uma estrutura hexagonal compacta. A análise da morfologia mostrou que todos os filmes apresentaram aparência uniforme e sem trincas. A caracterização ótica revelou que os filmes de ZnO:N 2, 2,5 e 3% at. e ZnO:N:Al 0,5% at. possuem alto coeficiente de absorção ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) para o  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . A caracterização elétrica mostrou que os filmes de ZnO:N dopados a 1,5, 2 e 2,5% at. apresentaram condução tipo p. O aumento da temperatura do substrato e a diminuição do tempo de deposição dos filmes de ZnO:N 2% at. reduziram as espessuras das amostras mas não otimizaram o valor do coeficiente de absorção. O filme de ZnO:N:Al, 2% at. de N e 0,5% at. de Al foi considerado como o mais indicado à aplicação como camada absorvedora tipo p em células solares, por apresentar o mais expressivo  $\alpha = 1,70 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu = 5,84 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Os resultados obtidos viabilizam o uso a técnica de spray-pirólise pressurizado para produção de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al aplicados como camada absorvedora tipo p em células solares.

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

NANOSTRUCTURED FILMS ZINC OXIDE FOR APPLICATION ON  
PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION

November, 2014

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior.

In this thesis were investigated the effect of variation the deposition parameters in films the ZnO:N and ZnO:N:Al, obtained by spray-pyrolysis technique pressurized about the proprieties structural, morphological, optical and electrical, seeking the application of these films, type p, as observer layers of solar cells. The deposition parameters analyzed were the concentration the N (1-3% at.), the deposition temperature (400-500°C), the time of deposition (10-30min) and the concentration the Al (0,5-2% at.). The analysis by X-ray diffraction revealed that the films of ZnO:N and ZnO:N:Al are polycrystalline and showed a preferential orientation along the plane (002) revealing a structure hexagonal compact. Analysis of the morphology showed that all films showed uniform appearance and no cracks. The optical characterization revealed that the films of ZnO:N 2, 2,5 and 3% at. and ZnO:N:Al 0,5% at. has high coefficient the absorption ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ) for the  $\lambda = 550 \text{nm}$ . The electrical characterization showed that the films of ZnO:N doped to 1.5, 2 and 2.5% at. presented p-type conduction. The increasing substrate temperature and reducing the time of deposition of films ZnO:N 2% at. reduced the thickness of the samples but not optimized the absorption coefficient. The film of ZnO:N:Al, 2% at. N and 0.5% at. Al was considered as the most indicated to the application as layer absorber p-type in solar cells, to present the most expressive  $\alpha = 1.70 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ ,  $\mu = 5.84 \text{cm}^2 / \text{V.s}$  These results make the use of technique spray-pyrolysis pressurized for production films of ZnO: N and ZnO: N: Al applied as absorber layer type p in solar cells.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, a evolução tecnológica leva o homem a um consumo cada vez maior de energia em todas as formas disponíveis, com evidente crescimento do consumo de combustíveis fósseis, definindo uma matriz energética mundial amplamente baseada no petróleo. Porém, diante às previsões de exaustão das fontes de energia baseadas no petróleo, a ciência se volta para a natureza tentando aproveitar os recursos disponíveis, que são abundantes, limpos e renováveis.

Dentre as chamadas fontes alternativas ou renováveis de energia, a energia solar destaca-se devido a sua abundância (Proença, 2007). As células solares são dispositivos que possibilitam a conversão direta de energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico (Rezende, 1996).

À exemplo, em 2011 foi inaugurada a primeira usina de energia solar Norte Fluminense, em Macaé, o projeto pioneiro é apresentado na figura 1.1. Segundo a EPE, a dificuldade de implementação e ampliação do uso deste tipo de energia no Brasil está relacionada ao setor de fabricação de produtos fotovoltaicos no país que ainda é pequeno comparado com o mercado chinês que detém 50% da produção global. Ressalta também que apesar da queda significativa do preço do quilo do silício entre os anos de 2008 e 2011, o insumo de alto valor agregado encarece o produto final.



Figura 1.1- Projeto pioneiro da Usina Solar Norte Fluminense em Macaé (Fonte: [www.epe.gov.br](http://www.epe.gov.br), 2011).

Neste ano de 2014, a construção civil brasileira investiu na utilização de painéis solares nos projetos arquitetônicos dos estádios para o evento da Copa do Mundo. O projeto “Estádios Solares” foi desenvolvido pelo pesquisador Ricardo Rüther, da Universidade Federal de Santa Catarina, o mesmo é referência na área de energia solar no país.

O processo se deu através da instalação de placas fotovoltaicas em suas coberturas, como visto na figura 1.2, que ao receberem a luz solar transformam-na em energia elétrica. Esta energia gerada é conectada à rede de distribuição, assim os estádios do Maracanã, Mineirão (Belo Horizonte), Fonte Nova (Salvador) e Beira-Rio (Porto Alegre), além de arenas em Recife, Fortaleza, Brasília e Manaus também podem funcionar como pequenas usinas.

Segundo Rüther (2009) o custo de instalação é relativamente pequeno e o sistema não requer uma manutenção constante. O alto preço do sistema está justamente na compra do equipamento. As células solares de Si possuem um preço elevado.

A figura 1.2 apresenta as fotos dos estádios do Maracanã, Mané Garrincha e Mineirão construídos para Copa do Mundo sediada no Brasil neste ano de 2014.



Figura 1.2- Estádios construídos com tecnologia fotovoltaica para Copa do Mundo sediada no Brasil em 2014: a) Estádio do Maracanã ( Rio de Janeiro), b) Arena Mané Garrincha (Brasília) e c) Estádio do Mineirão (Belo Horizonte) (Disponível em: <http://www.jornaldaenergia.com.br/>, 10/10/2014).

Diante da necessidade de redução dos custos das células e módulos fotovoltaicos, as células solares de filmes representam propostas viáveis e de forma inovadora, com menor custo e aplicações em diversos locais como, por exemplo, janelas, portas, telhados e paredes de prédios (Granqvist, 2008). As tecnologias mais promissoras empregadas para esta aplicação atualmente, se encontram nas células de a-Si, CdTe, CIS e GaAs. Entretanto, os materiais CdTe, CIS e GaAs possuem fatores limitantes para a produção de módulos em grande escala, devido à escassez e a alta toxicidade dos materiais.

Todavia, materiais nanoestruturados, como os filmes de óxido de zinco (ZnO), intrínsecos e dopados, tem sido alvo de pesquisas, pois estes filmes previamente tratados, podem ser utilizados como janelas óticas das células solares, assim como material semiconductor para as camadas tipo p e tipo n, (Chopra *et al.*, 1983, Wienke *et al.*, 2008, Zhang *et al.*, 2008). O ZnO além de ser abundante na natureza não é tóxico.

Particular interesse é dado a preparação de filmes de ZnO que apresentem uma condução tipo p, pois sua preparação de forma eficiente e reprodutível ainda representa uma barreira a ser vencida, visto que intrinsecamente o ZnO possui uma condução tipo n. Estudos apontam que o melhor material a se incorporar na matriz do ZnO para se obter a condução do tipo n é o N (Morkoç e Özgür, 2005 e Golshahi *et al.*, 2009). Este pode ser inserido como único dopante, ou juntamente com outro elemento que tenha a funcionalidade de diminuir o processo de auto-compensação dos defeitos nativos, permitindo que o N se introduza na matriz do semiconductor e produza um excesso de lacunas, que reverterá o tipo de condução para o tipo p. O processo de introdução de mais de um dopante na rede do material recebe o nome de co-dopagem. Estudos apontam que a combinação dos elementos N:Al como elementos co-dopantes do ZnO é uma das mais promissoras para se conseguir a condução tipo p (Zhang *et al.*, 2005).

Entretanto, há uma escassez de trabalhos na literatura referentes a filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al depositados por diversas técnicas (Pulverização Catódica, Evaporação, Deposição Química por Vapor, Laser Pulsado, Sol-Gel, etc.) que apresentem uma condução tipo p associada a um alto coeficiente de absorção ( $>10^4 \text{cm}^{-1}$ ) no espectro visível (Fahrenbruch e Bube, 1983 e Cruz e San Miguel, 2012), o que impede a utilização destes filmes como camada absorvedora tipo p em células solares.

A técnica de spray-pirólise pressurizado possui algumas vantagens sob as demais técnicas, como o baixo custo, a facilidade de manuseio dos equipamentos e a

não exigência de um sistema de vácuo durante a deposição (Chopra *et al.*, 1983). A mesma nunca foi utilizada para produção de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al visando a aplicação dos mesmos como camada absorvedora em células solares.

Logo, o desenvolvimento inédito de uma pesquisa que busque a produção e caracterização de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al, para aplicação na camada absorvedora, tipo p, em células solares, produzidos pela técnica de spray-pirólise pressurizada, torna-se uma necessidade nesta área do conhecimento.

Com isso, o objetivo desta tese foi realizar esta investigação. Analisaram-se as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas em função da variação de parâmetros de deposição, como: concentração de N, concentração de Al, o tempo de deposição e a temperatura do substrato. Com a alteração destes parâmetros pode-se verificar a potencialidade da técnica de spray-pirólise pressurizado para produção de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al requeridas para a aplicação como camada absorvedora tipo p em células solares.

## CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1- Conceitos sobre Semicondutores e Física do Estado Sólido

Quanto aos mecanismos de transporte elétrico, os sólidos são divididos em três grandes classes: isolantes, condutores e semicondutores. A figura 2.1 apresenta um esquema simplificado dos níveis de energia e do espaçamento entre bandas desses materiais.

Os isolantes podem ser definidos como elementos que possuem altas resistividades elétricas, geralmente maiores que  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  (Griffiths, 1981), sendo os materiais mais comuns as cerâmicas, polímeros, vidros, entre outros. Tem como característica também uma larga banda Gap, banda esta que separa a banda de valência e a banda de condução, como pode ser observado na figura 2.1a. Os condutores, de forma simplória, são considerados como materiais que possuem baixas resistividades elétricas, comumente inferiores a  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  (Serway, 2003), possuem uma banda Gap estreita, o que favorece o transporte eletrônico por meio de baixas quantidades de energia. Já os semicondutores não podem ser definidos somente em termos de suas resistividades. O seu entendimento depende da magnitude de sua banda Gap e de sua dopagem. Tal tratamento diferenciado é necessário, pois estes podem ser utilizados para conduzir eletricidade ou não. Os semicondutores à temperatura  $T=0\text{K}$  apresentam uma estrutura de bandas semelhante a dos isolantes: a banda de valência preenchida e a banda de condução vazia. A diferença encontra-se na largura da banda proibida, pois nos semicondutores a largura da banda proibida é pequena comparada com a dos isolantes. No entanto, se os elétrons da banda de valência receberem uma energia igual ou maior que a energia do Gap, pode ocorrer uma transferência para a banda de condução como mostrado na figura 2.2. Neste caso, os elétrons na banda de condução são livres, podendo se movimentar livremente dentro do semicondutor respondendo à aplicação de um campo elétrico. Para  $T>0\text{K}$ , os semicondutores possuem um pequeno preenchimento da banda de condução como mostra na figura 2.1d.



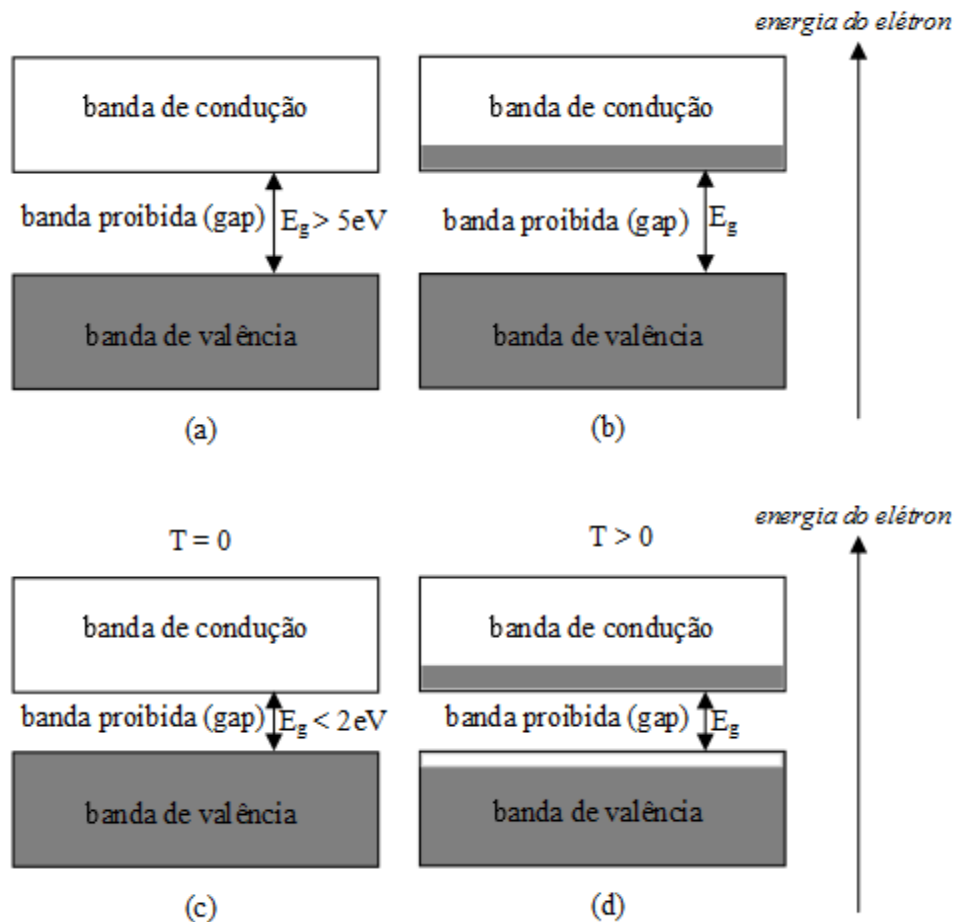


Figura 2.1- Materiais cristalinos: (a) isolante – possuem bandas ou totalmente preenchidas ou vazias e Gap  $> 5\text{ eV}$ ; (b) condutor - possui a banda de energia mais alta, banda de condução, parcialmente preenchida; (c) semicondutor com temperatura  $T = 0\text{K}$ ; (d) semicondutor com temperatura  $T > 0\text{K}$  (Callister, 2008).

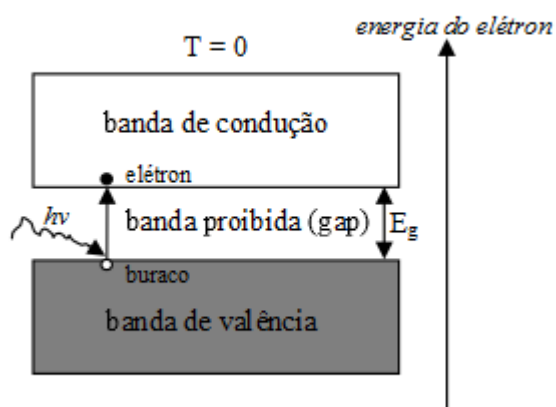


Figura 2.2- Teoria de banda do semicondutor para  $T=0\text{K}$  com o elétron recebendo energia  $h\nu$  e transferindo da banda de valência para a banda de condução (Callister, 2008).

Em cristais semicondutores intrínsecos, o nível de Fermi localiza-se aproximadamente no centro da banda Gap de energia. A dopagem é uma das formas conhecidas de modificar a concentração de portadores e conseqüentemente a posição do nível de Fermi (Callister, 2008). Esta modificação pode se dar de duas maneiras independentes. A primeira é aumentar o número de elétrons na banda de condução e a segunda é aumentar o número de buracos ou lacunas na banda de valência. Desta forma são obtidos os semicondutores dopados tipo n ou tipo p, respectivamente.

A teoria dos semicondutores dopados em relação ao nível de Fermi pode ser observada na figura 2.3.

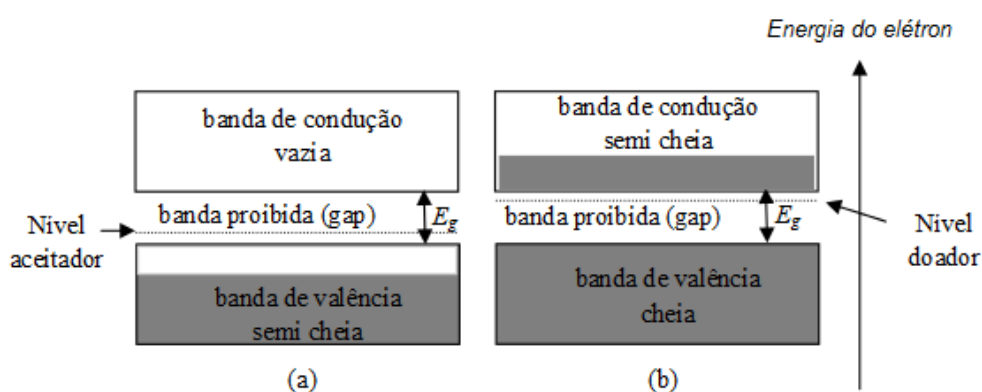


Figura 2.3 – (a) Teoria de banda do semicondutor tipo p; (b) Teoria de banda do semicondutor tipo n (Callister, 2008).

### 2.1.1- Semicondutores Intrínsecos

Semicondutor intrínseco é o semicondutor cujo cristal é perfeito e não existem impurezas na sua estrutura. A principal característica dos semicondutores intrínsecos é de que a concentração de elétrons livres na banda de condução é a mesma que a de buracos na banda de valência.

Pode-se determinar o número de elétrons livres por unidade de volume, através da integração da densidade de estados por unidade de volume ( $N(E)$ ) em uma faixa de energia ( $dE$ ), multiplicado pela probabilidade de ocupação dos estados determinada pela distribuição estatística de Fermi ( $F(E)$ ), como apresentado na equação 1 (Rezende, 2004).

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E)F(E)dE \quad (\text{eq.1})$$

Os valores de  $N(E)$  dependem da dimensionalidade do sistema em estudo, no caso foi considerado um cristal semiconductor tridimensional, onde  $N(E)$  é dado pela equação 2.

$$N(E)dE = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}(E - E_c)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3} dE \quad (\text{eq.2})$$

A distribuição de Fermi-Dirac  $F(E)$ , apresentada na equação 3 e mostrada na figura 2.4, é a probabilidade de ocupação de estados com energia,  $E$ .

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - \mu}{K_B T}\right]} \quad (\text{eq.3})$$

Onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $\mu$  é o potencial químico.

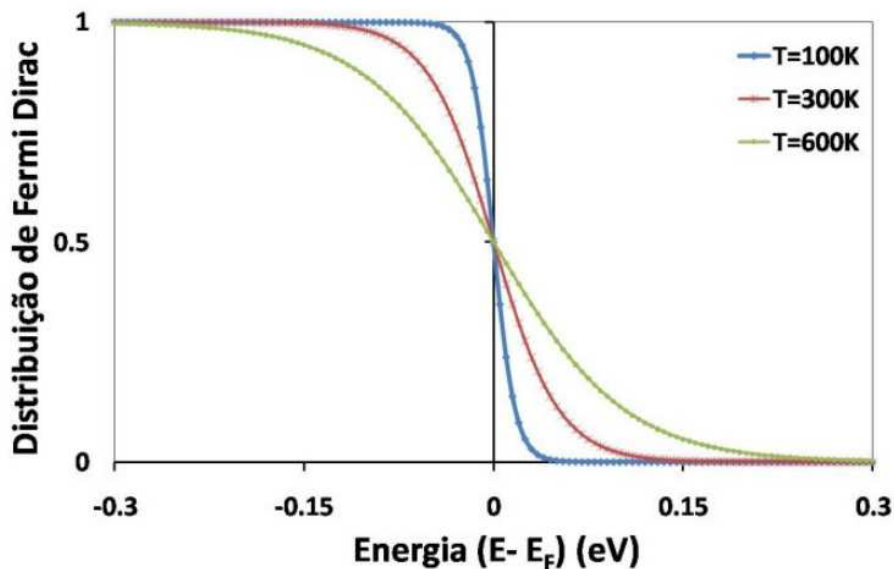


Figura 2.4 - Distribuição estatística de Fermi-Dirac para temperaturas de 100K até 600K (Rezende, 2004).

Para  $T=0K$  tem-se que  $F(E)$  é uma função degrau que vale 1 até a energia de Fermi, e é nulo para energias maiores. Para temperaturas maiores que zero, vide figura 2.4, a distribuição de Fermi Dirac varia continuamente entre 1 (energias bem menores que a energia de Fermi) e zero (energias superiores), assumindo sempre  $\frac{1}{2}$  para a energia igual ao potencial químico. A promoção de elétrons de valência para a banda de condução aumenta gradativamente com a temperatura onde o cálculo da densidade de

elétrons na banda de condução continua sendo efetuado a partir da equação 1, como mostrado na equação 4.

$$n = \frac{m^{*3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{K_B T}\right]} dE \quad (\text{eq.4})$$

que pode ser simplificada como visto na equação 5.

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F\left(\frac{E_F - E_c}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.5})$$

Nesse caso “N<sub>c</sub>” foi definido apenas por motivos de simplificação sendo igual a equação 6.

$$N_c \equiv 2 \left( \frac{2\pi m^* K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{eq.6})$$

e

$$F'(\eta_F) = \int_0^{\infty} \frac{\eta^{1/2}}{1 + \exp(\eta - \eta_F / K_B T)} \quad (\text{eq. 7})$$

Sendo ( $\eta = E - E_c$ ) e ( $\eta_F = E_F - E_c$ ). A variável “N<sub>c</sub>” atua como a densidade efetiva de portadores na banda de condução e F'(η<sub>F</sub>), equação 7, é o resultado da integral. Até este momento esse resultado é geral, porém a solução é não analítica e alguns recursos devem ser usados para determinar “n”. São esses recursos simulações computacionais ou aplicação de simplificações adequadas e que permitam o cálculo analítico de F'(η<sub>F</sub>). A seguir, serão usadas algumas aproximações para mostrar como a dopagem se relaciona com o nível de Fermi do semicondutor e a densidade de cargas livres.

Não somente para semicondutores intrínsecos, mas também para os semicondutores não degenerados (onde a densidade de dopantes é baixa o suficiente para termos uma separação de energia de alguns k<sub>B</sub>T's entre as bandas e a posição do nível de Fermi), pode-se substituir a estatística de Fermi pela distribuição de Boltzmann, facilitando as contas na equação 4. Mais precisamente, isso é válido para concentrações de dopantes menores que N<sub>c</sub>.

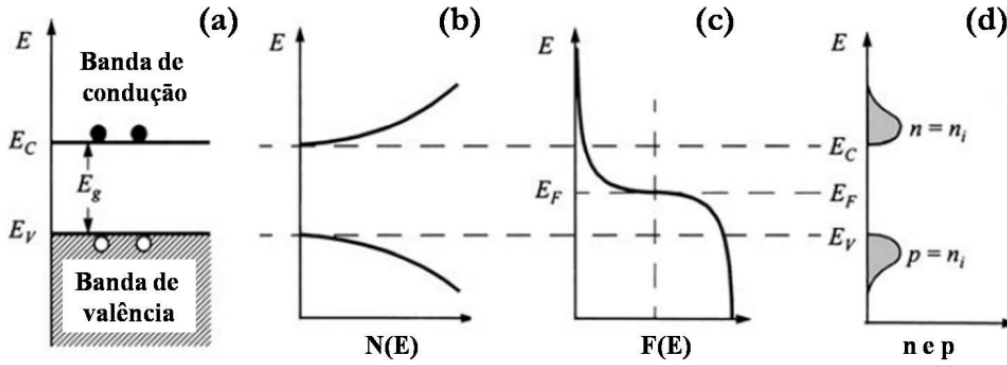


Figura 2.5- Diagrama de bandas para semicondutores não degenerados intrínsecos. (a) Gap de energia entre a banda de condução e valência. (b) Densidade de estados permitidos nas bandas de valência e condução. (c) Distribuição estatística de Fermi-Dirac e localização do nível de Fermi. (d) Densidade de elétrons na banda de condução e valência (Rezende, 2004).

Com essa aproximação pode-se apresentar a relação na equação 8:

$$F\left(\frac{E_F - E_C}{K_B T}\right) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.8})$$

A equação 9 apresenta a forma com que a concentração de elétrons na banda de condução expressa-se diretamente dependente da excitação térmica de elétrons, pela estatística de Boltzman e da densidade efetiva de estados na banda de condução  $N_C$ .

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.9})$$

De forma totalmente análoga, determina-se, na equação 10, a concentração de buracos na banda de valência. A expressão é exatamente a mesma, exceto pelo fato de que agora aplica-se a densidade efetiva de buracos na banda de valência  $N_V$ .

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.10})$$

Como trata-se de semicondutores intrínsecos, os elétrons que são excitados para a banda de condução saem de estados ligados da banda de valência. Usando  $n = p$ , igualamos as expressões 9 e 10 para determinar a posição do nível de Fermi, apresentamos as equações 11, 12 e 13, esta última que apresenta o resultado do nível de Fermi.

$$N_c \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{K_B T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.11})$$

Logo,

$$\frac{N_C}{N_V} = \exp\left[\frac{(E_C + E_V - 2E_F)}{K_B T}\right] \quad (\text{eq.12})$$

Obtendo-se o resultado para energia de Fermi de,

$$E_F = \left(\frac{E_C + E_V}{2}\right) + \frac{K_B T}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (\text{eq.13})$$

Em um semicondutor intrínseco (não dopados) todos os elétrons livres na banda de condução originam-se de excitações térmicas de estados da banda de valência, entre outras palavras,  $n=p$  e conseqüentemente o nível de Fermi localiza-se praticamente no meio do Gap de energia.

A posição do nível de Fermi pode ser estimada precisamente através da equação 13, onde o seu segundo termo é normalmente muito pequeno em consequência dos valores de  $N_C$  não diferirem consideravelmente dos valores  $N_V$ . A posição em energia do nível de Fermi nos semicondutores intrínsecos é normalmente conhecida como  $E_i$ .

A concentração desses portadores intrínsecos pode ser obtida a partir da lei das massas, multiplicando-se os valores de “n” e “p”, como apresentado nas equações 14 e 15.

$$np = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.14})$$

Sendo  $n_i$  a concentração intrínseca de portadores, ou:

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{2K_B T}\right) \quad (\text{eq.15})$$

Em algumas situações é também conveniente tratar as densidades de cargas livres das equações (9) e (10) em função do nível de energia intrínseco. Primeiramente, no semiconductor intrínseco tem-se que  $n = p$ . Assim, obtém-se através da equação 16 que:

$$n_i = N_c \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{K_B T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.16})$$

Usando a expressão 16, pode-se reescrever as equações 17 e 18, de “n” e “p” respectivamente, para o semiconductor intrínseco.

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.17})$$

e,

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_f}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.18})$$

### 2.1.2- Semicondutores Extrínsecos

Quando o semiconductor é dopado com algum tipo de impureza, essas impurezas criam estados dentro do Gap. Dependendo das impurezas, esses estados podem localizar-se próximos à banda de condução, dopando o material tipo-n, ou podem localizar-se próximos à banda de valência, dopando o semiconductor como tipo-p, como apresentado na figura 2.3. O elétron desemparelhado da impureza, para o caso de dopagem tipo-n, ocupará um nível de energia próximo da banda de condução e poderá ser excitado com uma probabilidade maior que a dos elétrons intrínsecos do material. O número das cargas livres do material pode ser estimado a partir da concentração dos dopantes, pela equação 19, chamada equação de neutralidade.

$$N_D + p = N_A + n \quad (\text{eq.19})$$

Considerando por exemplo um material tipo n, onde  $N_D = 0$ , e que o número de elétrons é muito maior que o de lacunas ( $n \gg p$ ), a equação 19 se reduz a  $n_n \approx N_D$ . Ou seja, em um material tipo n a concentração de elétrons livres é aproximadamente igual a densidade de átomos doadores. Já a concentração de lacunas pode ser expressa pela equação 20.

$$p_n = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (\text{eq.20})$$

De maneira análoga, para um semiconductor tipo p, as equações 21, 22 e 23, apresentam a concentração intrínseca, a concentração de lacunas e concentração de elétrons, respectivamente.

$$n_p p_p = n_i^2 \quad (\text{eq.21}) \quad p_p = N_A \quad (\text{eq.22}) \quad n_p = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (\text{eq.23})$$

## 2.2 - Fenômenos de Transporte em Semicondutores

### 2.2.1 - Mobilidade, Condutividade e Densidade de Corrente

De acordo com a teoria do gás eletrônico de um metal, os elétrons estão em movimento contínuo, sendo sua direção mudada após cada colisão com íons pesados. A distância média entre colisões é chamada livre caminho médio. Como o movimento é randômico, a corrente média resultante é zero.

Quando um campo elétrico  $\mathcal{E}$  é aplicado em um metal, a força eletrostática acelera os elétrons de valência, porém em cada colisão inelástica com um íon o elétron perde energia e uma nova condição de regime estacionário é atingida com um valor finito de velocidade de deriva  $v$ . Esta velocidade de deriva tem direção oposta à direção do campo elétrico aplicado. A velocidade entre colisões em um tempo  $t$  é dada por  $at$ , onde  $a$  aceleração é dada pela equação 24.

$$a = \frac{q\mathcal{E}}{m} \quad (\text{eq.24})$$



Assim, a velocidade de deriva  $v$  é proporcional ao campo elétrico  $\mathcal{E}$  de acordo com a equação 25:

$$v = \mu\mathcal{E} \quad (\text{eq.25})$$

Onde  $\mu$  é a mobilidade dos elétrons.

A velocidade de deriva em regime estacionário se sobrepõe no interior do semicondutor devido ao campo elétrico aplicado que orienta o movimento dos elétrons. Esse fluxo de elétrons constitui uma corrente elétrica.

A carga total, ou seja, o número de elétrons  $N$  multiplicado pela carga elementar  $e$ , por segundo que passa em qualquer área, por definição é a corrente elétrica. A corrente é expressa na equação 26, uma vez que  $L/T$  é a velocidade média de deriva  $v$ .

$$I = \frac{Nq}{T} = \frac{Nq v}{L} \quad (\text{eq.26})$$

Por definição, a densidade de corrente, representada pelo símbolo  $J$ , é a corrente por unidade de área do meio condutor, como mostrada na equação 27, considerando uma distribuição uniforme de corrente.

$$J \equiv \frac{I}{A} \quad (\text{eq.27})$$

Onde  $A$  é a área da seção reta de um condutor e  $J$  expresso por ampères por metro quadrado. Pela equação 27, pode-se obter a equação 28:

$$J = \frac{Nqv}{LA} \quad (\text{eq.28})$$

Sabendo que  $N/LA$  é a concentração de elétrons  $n$ , ou seja, a quantidade de elétrons por metro cúbico, a equação 28 reduz-se a equação 29.

$$J = nqv = \rho v \quad (\text{eq.29})$$

Sendo  $\rho \equiv nq$  a densidade de carga.

Esta dedução independe da forma do meio condutor, podendo ser utilizada para um volume elementar de um semicondutor, como expressa pela equação 30.

$$J = nqv = nq\mu\mathcal{E} = \sigma\mathcal{E} \quad (\text{eq.30})$$

Onde

$\sigma = nq\mu$  é a condutividade do metal.

Todavia, uma diferença fundamental entre um metal e um semicondutor é que o metal tem como portador de carga elétrica somente elétrons livres, enquanto um semicondutor possui como portadores de carga, elétrons que são portadores de cargas negativas, e lacunas, portadores de carga positivas. Desse modo, a densidade corrente total,  $J$ , em um semicondutor é dada na equação 31 por:

$$J = (n\mu_n + p\mu_p)q\mathcal{E} = \sigma\mathcal{E} \quad (\text{eq.31})$$

$n$  = concentração de elétrons

$p$  = concentração de lacunas

$\sigma$  = condutividade elétrica

Assim, a condutividade de um semicondutor pode ser expressa através da equação 32.

$$\sigma = (n\mu_n + p\mu_p)q \quad (\text{eq.32})$$

A variação da condutividade elétrica em função da temperatura para semicondutores intrínsecos pode ser expressa de acordo com a equação de Arrhenius, equações 33 e 34.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E}{KT}\right)} \quad (\text{eq.33})$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{KT} \quad (\text{eq.34})$$

Sendo  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $\Delta E$  a energia de ativação e  $T$  a temperatura absoluta.

Pode-se desta forma avaliar o comportamento de um semicondutor extrínseco em relação à temperatura de acordo com a figura 2.6. Considerando a mobilidade constante, a baixas temperaturas, a concentração de portadores do semicondutor 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. 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 semiconductor (Smith,1996).

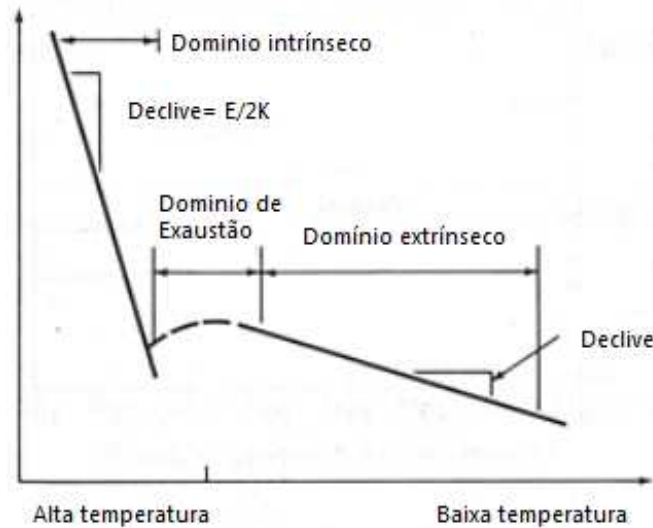


Figura 2.6 - Gráfico de  $\ln\sigma \times 1/T$  para um semiconductor extrínseco (Smith, 1996).

### 2.2.2 - Medida de Efeito Hall

O efeito Hall consiste na influência que exerce um campo magnético aplicado perpendicularmente a um campo elétrico induzido devido o fluxo de carga num dispositivo semiconductor. Ele é utilizado para determinar se um semiconductor é do tipo n ou p e, também, para encontrar a concentração de portadores, a mobilidade eletrônica e a resistência de folha. A figura 2.7 apresenta o esquema de medição do efeito Hall em uma amostra semicondutora.

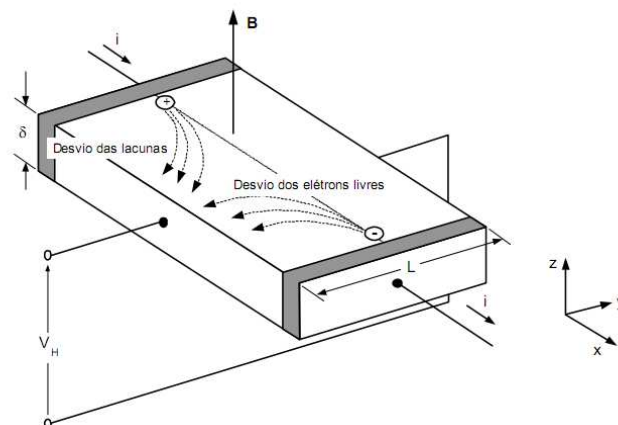


Figura 2.7- Esquema da medição de Efeito Hall (Baranauskas, 1989).

O coeficiente Hall,  $R_H$ , é definido como o parâmetro que relaciona o campo elétrico,  $E_y$ , transversal à direção do fluxo de cargas, a corrente,  $i$ , e o campo magnético  $B$ , como apresentado na equação 35.

$$R_H = \frac{E_y A}{iB} \quad (\text{eq.35})$$

$A = \delta L$ , é a área de seção transversal do semicondutor,  $\delta$  é sua espessura e  $L$  seu comprimento. O potencial ou tensão Hall é expresso pela equação 36.

$$V_H = E_y L = R_H \frac{iB}{\delta} \quad (\text{eq.36})$$

O sinal algébrico de  $V_H$  indica o tipo de condutividade predominante no material semicondutor. De acordo com a convenção,  $V_H$  é positivo para semicondutores tipo p e negativo para semicondutores tipo n.

A Mobilidade Hall é definida pela razão entre o coeficiente Hall e a resistividade  $\rho$ , como apresentada na equação 37.

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{eq.37})$$

### 2.3 – Junção p-n

Um semicondutor contendo uma região dopada tipo p e uma região dopada tipo n, separadas por uma fina camada de transição, forma o que denominamos junção p-n. A espessura da camada de transição depende do método de fabricação, estando na faixa de  $10^{-2}$  a  $1\mu\text{m}$  (Rezende, 2004). O comportamento de elétrons e lacunas nas junções de um dispositivo determina as características de corrente e tensão ( $I-V$ ) de seus diversos terminais.

Para tratar matematicamente as equações que descrevem a carga e o potencial elétrico em uma junção é necessário fazer algumas aproximações em relação a junção real, tais como:

- Reduzir o problema para uma dimensão, supondo que as grandezas variam em apenas uma direção.
- Tratar a junção como uma junção abrupta, ou seja, considerar que  $N_a$  e  $N_d$  variam bruscamente de um valor constante e positivo em  $x < 0$  para um valor constante e negativo em  $x > 0$ . Na junção real, a variação da concentração de impurezas na fronteira é gradual.

A figura 2.8 mostra o modelo da junção p-n abrupta e unidimensional.

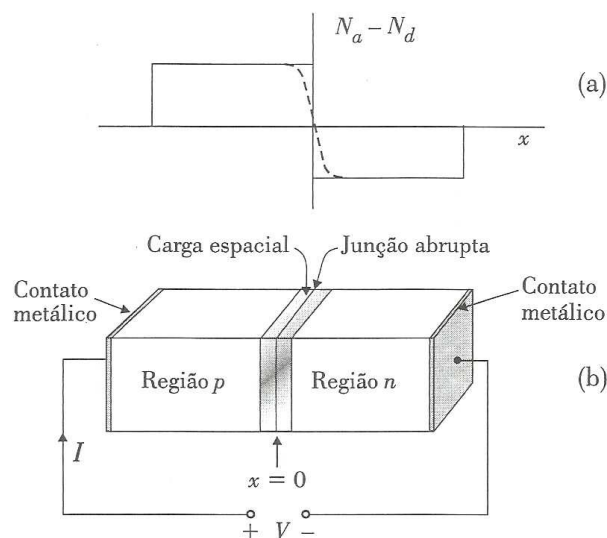


Figura 2.8- (a) Densidade de portadores em uma junção abrupta. (b) Esquema de uma junção p-n (Rezende, 2004).

Antes da junção ser formada, supondo que as regiões p e n estão separadas, têm-se que o nível de Fermi está próximo da banda de condução do lado n e próximo da banda de valência no lado p. Quando esses materiais são postos em contato, formando a junção, ocorre a difusão de elétrons do lado n para o lado p. Do mesmo modo, ocorre a difusão das lacunas do lado p para o lado n. Esta difusão de cargas de um lado para o outro produz duas camadas de cargas, formadas pelas impurezas ionizadas, doadoras do lado n e aceitadoras do lado p.

Estas camadas de cargas criam um campo elétrico dirigido do lado n para o lado p, que se opõe à continuação do movimento de cargas causado pela difusão. O campo elétrico conduz os buracos de volta para o lado p e os elétrons para o lado n,

através da corrente de deriva, oposta à corrente de difusão. No regime de equilíbrio as correntes de deriva e difusão se anulam, de modo que a corrente total seja também nula, conferindo à distribuição de cargas e ao campo elétrico, uma configuração estacionária.

A região nas proximidades da junção é chamada região de carga espacial, ou de transição ou de depleção, nela há cargas não compensadas. O campo elétrico criado nesta região corresponde a uma diferença de potencial  $V_0$ , chamado de potencial de contato, entre o lado n e o lado p. Esta diferença de potencial tende a impedir a passagem das lacunas, que são os portadores majoritários do lado p, para o lado n e de elétrons, portadores majoritários do lado n, para o lado p. Esta barreira de potencial formada é o fenômeno físico mais relevante que ocorre na junção, sendo o principal responsável por suas características elétricas.

Na junção os níveis de energia dos dois lados, p e n, se ajustam de modo que a diferença entre as energias das bandas de condução correspondem à diferença de potencial  $V_0$ , criada pelo campo elétrico produzido na junção. Sabendo que a energia do elétron é relacionada ao potencial eletrostático  $\phi$ , a equação 38 apresenta a diferença das energias entre a banda de condução entre os lados p e n da junção.

$$E_{cp} - E_{cn} = -e(\phi_p - \phi_n) = eV_0 \quad (\text{eq.38})$$

Uma junção pode ser submetida a uma diferença de potencial de um circuito externo. Quando isto ocorre seu equilíbrio é alterado e uma corrente cujo sentido depende da tensão aplicada é gerada no dispositivo, alterando a barreira de potencial  $V_0$ . Aplicando-se uma tensão externa  $V$  no sentido do lado p para o lado n, chamado direto, ela diminui a barreira de potencial, que passa a ter um valor de  $V_0 - V$ . De forma contrária, se a tensão externa fosse aplicada no sentido de n para p, chamado reverso, a barreira aumenta, passando a ter um valor  $V_0 + V$ . Estas modificações na barreira de potencial, ocasionadas pela presença de uma tensão externa podem ser observadas na figura 2.9.

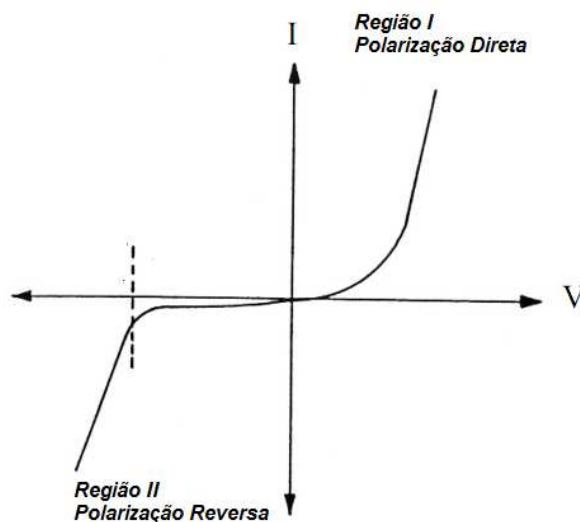


Figura 2.9- Curva (I x V) característica de uma junção p-n (Rezende, 2004).

#### 2.4 - Células solares

A conversão fotovoltaica é definida como a transformação direta da energia luminosa em energia elétrica. A Terra recebe anualmente  $1,5 \times 10^{18}$  kWh de energia solar. O espectro de emissão da radiação solar é apresentado na figura 2.10.

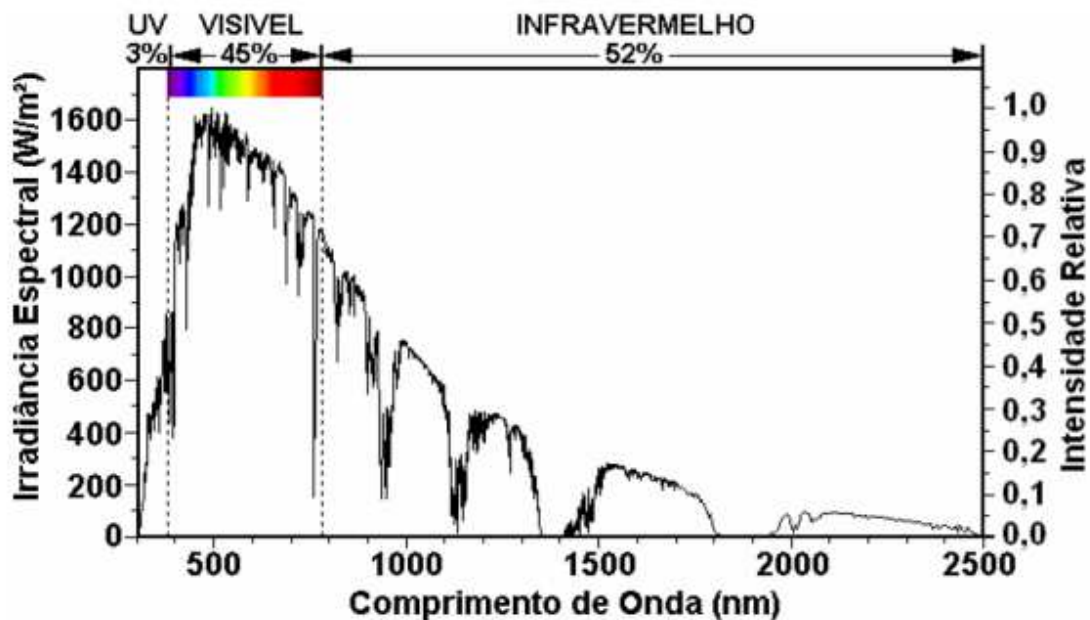


Figura 2.10 – Espectro Solar Padrão (Fonte: ASTM, 2003)

Células solares são dispositivos destinados a realizar esta função através de uma junção p-n. A energia elétrica obtida pode ser utilizada imediatamente ou, então, armazenada.

Um esquema simplificado de uma junção p-n de uma célula solar pode ser observado na Figura 2.11.

A equação 39 para a junção iluminada é dada por:

$$I = I_0 \left[ e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] - I_L \quad (\text{eq. 39})$$

Onde  $I_L$  é a corrente gerada pelo diodo sob iluminação.

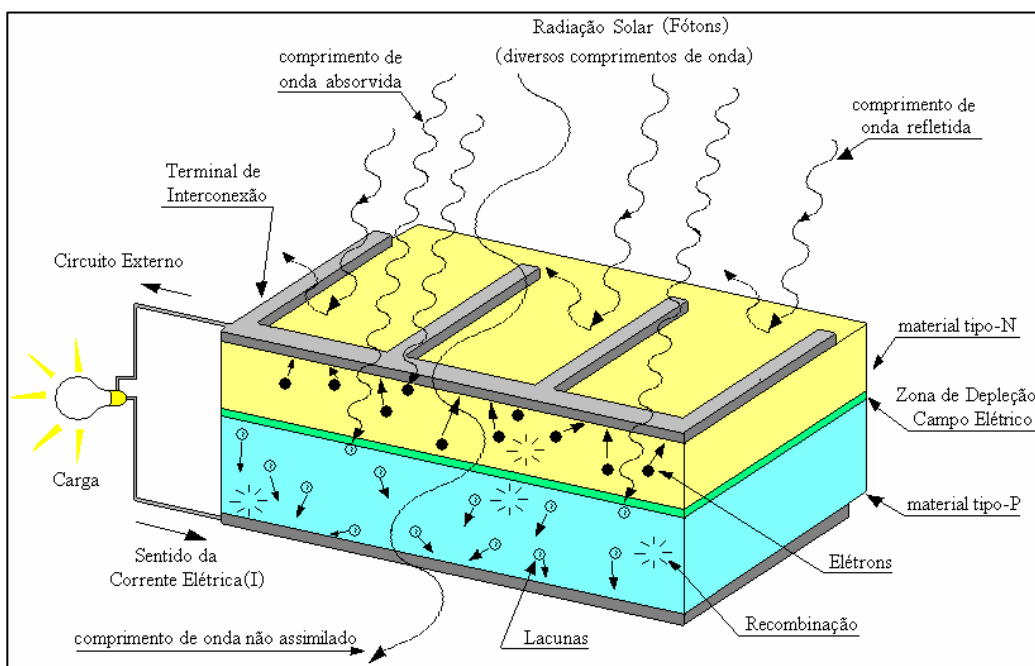


Figura 2.11- Esquema de uma célula solar (Ghensev, 2006).

As estruturas das junções das células solares podem ser de três tipos: homojunção, heterojunção ou multijunção. Nas células de homojunção os dois lados da junção são feitos do mesmo material. Nas de heterojunção os materiais são diferentes. Já nas de multijunções são diversas camadas de células sobrepostas e com gap de energia diferentes dispostas de forma decrescente; o material com maior valor de gap de energia é disposto no topo desta estrutura absorvendo parte dos fótons de alta energia da



radiação incidente, a segunda camada absorve fótons de menor energia assim sucessivamente até a última célula.

#### 2.4.1- Mecanismo de Funcionamento de uma Célula Solar

A incidência de fótons de luz, com energia suficiente para geração de um par elétron-buraco, pode atravessar a camada semicondutora tipo n da célula, atravessar a região de carga espacial e ser absorvido pela camada p. Os fótons não absorvidos simplesmente são transmitidos através do material. O elétron gerado na camada p irá difundir até a borda da região de carga espacial onde será acelerado até a camada n pela força do campo elétrico gerado na junção p-n. O comprimento de difusão do elétron, precisa ser grande o suficiente para que o elétron consiga chegar até a região de carga espacial, caso contrário ele irá se recombinar antes e a energia por ele absorvida será perdida. Se a absorção do fóton de luz ocorrer na região de carga espacial, o campo elétrico existente nesta região separará de forma imediata elétrons e lacunas.

Um fóton, com energia suficiente para gerar um par elétron-buraco, pode também incidir e ser absorvido sobre a camada de material n. Isto irá promover a geração de uma lacuna, que irá se difundir até a região de carga espacial, onde será acelerado, por ação do campo elétrico, para a camada do material tipo p. De forma análoga, é importante também que o comprimento de difusão da lacuna seja suficiente para levá-la até a região de carga espacial, senão ela irá se recombinar e a energia absorvida será também perdida. Por isso, filmes que apresentam baixa mobilidade e alta resistividade elétrica, ou seja, propriedades que dificultam o transporte efetivo de elétrons e lacunas não são indicados para esta aplicação, pois os mesmos podem se recombinar antes de chegar à região de carga espacial (Li *et al.*, 2012).

A incidência da radiação sobre uma célula solar promove esta dinâmica de cargas. Caso seja conectado às camadas n e p uma carga resistiva, haverá uma corrente através da carga, e conseqüentemente será dissipada uma potência da mesma. Essa corrente irá percorrer enquanto houver incidência de luz sobre a célula (Rezende, 2009).

#### 2.4.2- Células Solares de Filmes

Dentre as muitas tecnologias já disponíveis e as em fase de pesquisa e desenvolvimento na área de células solares, destacam-se as células fotovoltaicas de

filmes. As células solares de filmes são denominadas de células solares de segunda geração, enquanto as de c-Si são as de primeira geração. Existem vantagens e desvantagens desta tecnologia quando comparada as células solares de silício, como apresentadas na tabela 1.

Tabela 2.1- Vantagens e Desvantagens das Células Solares de Filmes (Rüther, 2004, Dhankhar, 2014).

*Células solares de filmes*

<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Diminuição dos custos de produção.	Pouca disseminação das tecnologias.
Diminuição do consumo de energia durante a produção.	Raridade de alguns materiais utilizados na produção das células fotovoltaicas.
Materiais semicondutores com espessura em torno de 1µm o que possibilita uso de quantidades pequenas de materiais por módulo.	Baixa eficiência, se comparada a outras tecnologias.
Podem-se utilizar substratos de baixo custo	
Painéis podem ser facilmente incorporados aos projetos arquitetônicos.	

Os materiais para serem utilizados como camada absorvedora de células solares, devem possuir algumas características fundamentais, que serão apresentadas no item 2.4.3. Atualmente, existem três tipos de células solares de filmes que se destacam e são uma realidade no cenário tecnológico atual. São elas:

- Tecnologia de células de Silício Amorfo (a-Si e a-Si:H)
- Tecnologia de células Telureto de Cádmio (CdTe)
- Tecnologia de células de Disseleneto de Cobre e Índio (CIS)

### 2.4.2.1 - Células de Silício Amorfo (a-Si)

As primeiras células de silício amorfo foram feitas em 1976. Seu processo permite a deposição de filmes finos de silício em substratos de baixo custo, tais como vidro, aço inox e alguns plásticos, o que permite confeccionar módulos solares para as mais diversas aplicações. Assim, encontram-se painéis flexíveis, inquebráveis, leves, semitransparentes, com superfícies curvas, entre outros. Por sua aparência estética mais atraente, o a-Si tem encontrado aplicações arquitetônicas diversas, substituindo materiais de cobertura de telhados e fachadas em instalações integradas ao ambiente construído (Rüther, 2004).

Mesmo apresentando um custo reduzido na produção, o uso de silício amorfo apresenta duas desvantagens: a primeira prende-se com a baixa eficiência de conversão comparada com as células mono e policristalinas. A segunda deve-se ao fato de as células serem afetadas por um processo de degradação denominado de LID nos primeiros meses de operação. A figura 2.12 apresenta células solares de a-Si depositadas sobre substratos flexíveis.



Figura 2.12 - Módulos solares fotovoltaicos de a-Si flexíveis em substratos flexíveis (Rüther, 2004).

#### 2.4.2.2 – Células Telureto de Cádmio (CdTe)

O mais recente competidor do silício amorfo é o Telureto de Cádmio (CdTe). Considerado um dos materiais policristalinos mais promissores para aplicação em células fotovoltaicas de filmes finos devido ao seu elevado valor de coeficiente de absorção ( $\alpha = 10^4 \text{cm}^{-1}$ ). Assim como no caso do silício amorfo, os custos de produção do CdTe são atrativamente baixos para produção em grande escala, entretanto, a baixa abundância dos elementos envolvidos, e sua toxicidade são aspectos que têm de ser levados em conta, principalmente se esta tecnologia atingir quantidades significativas de produção, por apresentar restrições ambientais (Rüther, 2004). O Telúrio que é obtido a partir de um subproduto do cobre, fonte que seria insuficiente para uma alta produção anual e as reservas de minérios com telúrio na Terra são escassas.

#### 2.4.2.3 – Células de Disseleneto de Cobre e Índio (CIS)

O Disseleneto de Cobre e Índio é formado pelos elementos químicos Cobre (Cu), Índio (In) e Selênio (Se). Estes elementos naturais são quimicamente muito estáveis e através do seu uso em conjunto pode-se conseguir um composto com propriedades semicondutoras que possui grande capacidade de absorção da radiação solar.

Como no caso de CdTe, a baixa abundância dos elementos envolvidos e sua toxicidade são aspectos a serem considerados se esta tecnologia atingir quantidades significativas de produção.

Painéis solares de CIS apresentam, como o a-Si e o CdTe, uma ótima aparência estética e no mercado já podem ser encontrados em forma de telhados, revestimentos, janelas, etc (Rüther, 2004).

A tabela 2 apresenta a eficiência das melhores células solares fabricadas em laboratórios até 2012.

Tabela 2.2- Eficiência das Melhores Células Solares Fabricadas em Laboratórios até 2012 (Green *et al.*, 2013).

<i>Tecnologia</i>		<i>Eficiência (%)</i>	
<i>Silício</i>	Monocristalino	25,0	+/-0,5
	Policristalino	20,4	+/-0,5
<i>Compostos IIIA-VA</i>	GaAs (filme fino)	28,8	+/-0,9
<i>Compostos IIB-VIA</i>	CIGS (filme fino)	19,6	+/-0,6
	CdTe ( filme fino)	18,3	+/- 0,5
<i>Silício amorfo/ nanocristalino</i>	Silício amorfo (a-Si) (filme fino)	10,1	+/-0,3
	Silício nanocristalino (nc-Si)	10,1	+/-0,2

#### 2.4.3- Requisitos para Materiais Fotovoltaicos

##### 2.4.3.1- Propriedades Óticas

Para aplicação fotovoltaica, a energia da banda Gap do material deve ser compatível com a energia dos fótons do espectro solar. Entretanto, se o Gap for muito grande, muitos fótons não serão absorvidos, por terem energia insuficiente, e consequentemente não ocorrerá a criação de pares elétrons-lacunas. Ao contrário, se o Gap for muito pequeno, muitos fótons absorvidos terão energia em excesso que deve se dissipar na forma de energia térmica. Portanto, materiais com bandas Gap na faixa de 1-2 eV são os mais apropriados para *aplicações* fotovoltaicas. A tabela 3 apresenta os valores de Gap e coeficiente de absorção ótica dos materiais mais utilizados em células solares.

Tabela 2.3- Propriedades Óticas de Filmes para Conversão Fotovoltaica (Razykov *et al.*, 2011).

<i>Propriedades</i>	<i>CdTe</i>	<i>CIS</i>	<i>GaAs</i>	<i>a-Si</i>
<i>Coef. de absorção (cm<sup>-1</sup>)</i>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>
<i>Banda Gap (eV)</i>	1,45	1,03	1,38	1,7

Segundo Rezende (2009) o inverso do coeficiente de absorção não pode ultrapassar a espessura dos filmes, pois se isso acontecer, outras partes da célula irão absorver a radiação e esse efeito é indesejado. Portanto, para filmes com espessuras de alguns  $\mu\text{m}$ , um coeficiente de absorção da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  é suficiente para total absorção da radiação no primeiro  $\mu\text{m}$  da amostra.

As perdas de eficiência devido a propriedades óticas são relacionadas à não-absorção, termalização, reflexão e transmissão (Dhankhar, 2014). A não-absorção da radiação acontece quando o fóton possui uma energia menor que a da banda Gap do material. A figura 2.13 representa este processo.

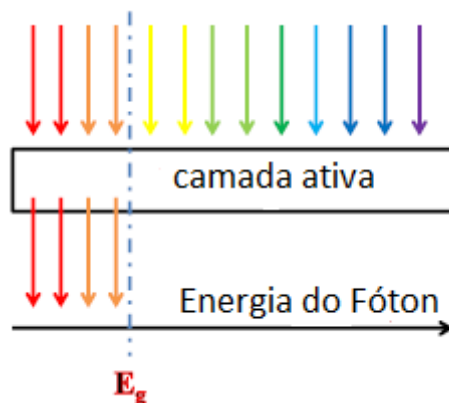


Figura 2.13- Representação da não-absorção de fótons em uma célula solar (Dhankhar, 2014).

A termalização é um efeito que ocorre quando o fóton possui uma energia superior à energia da banda Gap. Quando isso ocorre, a energia em excesso dos fótons é dissipada de forma térmica. O aumento de temperatura na célula ocasiona o aumento da corrente de saturação reversa, devido ao aumento da concentração de portadores intrínsecos e do comprimento de difusão dos portadores minoritários. Diminuindo assim a tensão de circuito aberto da célula.

A perda por reflexão é devido à reflexão da luz no contato superior que impede que a mesma atinja a camada absorvedora da célula ou a não absorção adequada da luz que é refletida no contato traseiro. E a perda por transmissão ocorre em materiais que possuem baixo coeficiente de absorção.

#### 2.4.3.2- Propriedades Elétricas

As propriedades elétricas são referentes à quantidade de portadores e as propriedades de transporte dos mesmos, como sua mobilidade e resistividade elétrica. A concentração de portadores minoritários, que irão gerar a fotocorrente, depende da intensidade de luz que incide sobre a célula solar. Esta incidência irá criar os pares elétrons-lacunas, fazendo aumentar a quantidade de portadores, entretanto, se posteriormente a recombinação ocorrer, esta quantidade de portadores efetivos na conversão de energia irá diminuir (Dhankhar, 2014). Como a recombinação é um efeito indesejado, que representa a perda da eficiência de conversão, se os filmes apresentarem baixa mobilidade eletrônica, os mesmos não atingirão a região de depleção, não ocorrendo a ação do campo elétrico a fim de realizar a separação das cargas (Li *et al.*, 2012).

Além das propriedades mencionadas nos itens 2.4.3.1 e 2.4.3.2, os materiais para aplicação fotovoltaica devem ser estáveis quimicamente, ser encontrados em abundância na natureza, não apresentarem toxicidade e terem baixos custos (Dhankhar, 2014). Diante destas propriedades requeridas, pode-se observar que apesar dos materiais CIS, CdTe apresentarem ótimas propriedades óticas, os mesmos são escassos na natureza, e o cádmio, elemento formador da célula de CdTe é tóxico, o que inviabiliza sua produção em larga escala.

Diante destes aspectos, o ZnO torna-se um material promissor para o desenvolvimento de células solares, por possuir estabilidade química, ser encontrado na natureza em abundância e não ser tóxico. Embora o Gap do ZnO encontrado na literatura tenha um valor elevado, entre 3,0 a 3,3 eV (Heiland *et al.*, 1958), quando o filme é dopado, há a possibilidade de geração de estados permitidos dentro da banda Gap que promoverão a absorção dos fótons de faixa espectral da radiação solar com uma energia menor que a requerida do Gap.

#### 2.5- Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um material cerâmico semiconductor. Em condições ambientes, possui estrutura cristalina hexagonal compacta do tipo wurtzita com sua forma mais estável com átomos de oxigênio organizados em estrutura hexagonal e átomos de zinco ocupando a metade das posições intersticiais tetragonais.

Porém, ainda existem as estruturas cúbicas conhecida como *zinc blend* e *rocksalt* (Silva, 2010). A estrutura *zinc blend* é raramente encontrada, podendo ser obtida somente sob pressões relativamente altas. Na figura 2.14 é apresentado o esquema das celas do ZnO.

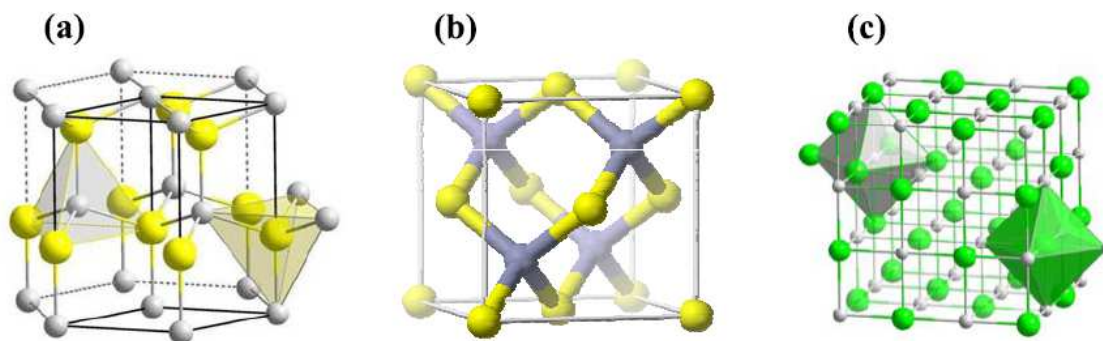


Figura 2.14- Estrutura hexagonal wurtzita (a), cúbicas *zinc blend* (b) e *Rocksalt* (c) (Heiland *et al.*, 1958).

O óxido de zinco é encontrado na natureza na forma do mineral Zincita, podendo ser produzido na forma pura a partir da queima de seu minério ou pela calcinação do hidróxido de zinco, carbonato de zinco ou nitrato de zinco (Heiland *et al.*, 1958). A tabela 4 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do ZnO.

Todavia, na produção de filmes de ZnO outras propriedades físicas tais como propriedades elétricas e ópticas, dependem basicamente da microestrutura, estequiometria e do tipo e quantidade de impurezas presentes no material. A técnica de deposição utilizada também altera as propriedades dos filmes obtidos, podendo o mesmo material, sendo depositado por técnicas distintas, conferir propriedades diferentes (Bunshah *et al.*, 1982).



Tabela 2.4 – Propriedades Físicas e Químicas de um Cristal de ZnO (Heiland *et al.*, 1958).

<i>Propriedade</i>	<i>Dado</i>
<i>Estrutura cristalina</i>	Hexagonal, wurtzita
<i>Constante de rede</i>	$a= 3,249\text{Å}$ $c= 5,204\text{Å}$ $c/a= 1,600$
<i>Distância entre os íons vizinhos de <math>Zn^{++}</math> e <math>O^-</math></i>	Na direção do c, $d=1,96\text{Å}$ Na direção dos três vizinhos remanescentes, $d= 1,98\text{Å}$
<i>Peso Molecular</i>	Zn= 65,30 g    O= 16,00 g    ZnO= 81,38 g
<i>Densidade</i>	5,62 – 5,70 g/cm <sup>3</sup>
<i>Raio Iônico</i>	0,074 nm

O óxido de zinco possui uma estrutura relativamente aberta, o que torna fácil a incorporação de impurezas ou dopantes em seu retículo, e conseqüentemente, a geração de defeitos no cristal. A existência de átomos de impureza e desvios estequiométricos comparados ao cristal perfeito podem modificar a configuração energética do material, gerando estados de energia na banda proibida que vão atuar como estados aceitadores ou doadores.

Podem-se definir os defeitos pontuais como sendo de três tipos: as vacâncias, os átomos intersticiais e os átomos substitucionais. O mais simples dos defeitos pontuais é a chamada vacância ou lacuna, que é a falta de um átomo na posição regular da rede cristalina; os átomos intersticiais são átomos que podem ocupar um sítio intersticial, ou seja, um sítio da rede cristalina antes não ocupado; átomos substitucionais são defeitos provocados pela existência de átomos estranhos que ocupam um sítio que antes era ocupado por um átomo regular da rede. A figura 2.15 ilustra esses três tipos de defeitos.

Entretanto, alguns materiais semicondutores intrínsecos podem apresentar um tipo de condução específica, p ou n, como é o caso do óxido de zinco. Devido aos desvios estequiométricos existe uma forte tendência do ZnO formar um composto com excesso de zinco ( $Zn_{1+x}O$ ), o qual se incorpora nos interstícios, formando o defeito ( $Zn_i$ ) na estrutura do ZnO. Pode ocorrer também a falta de oxigênio ( $ZnO_{1-x}$ ), que é traduzida como outro tipo de defeito, conhecido como vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ). As vacâncias de oxigênio favorecem a redução dos íons  $Zn^{2+}$  para  $Zn^+$  ou  $Zn^0$  com intuito de conservar a neutralidade elétrica do material e, fazendo com que este zinco reduzido migre para uma posição intersticial deixando no lugar a sua vacância. Com a ionização

destes defeitos, os elétrons são doados para a banda de condução, tornando o material um semicondutor intrínseco do tipo n.

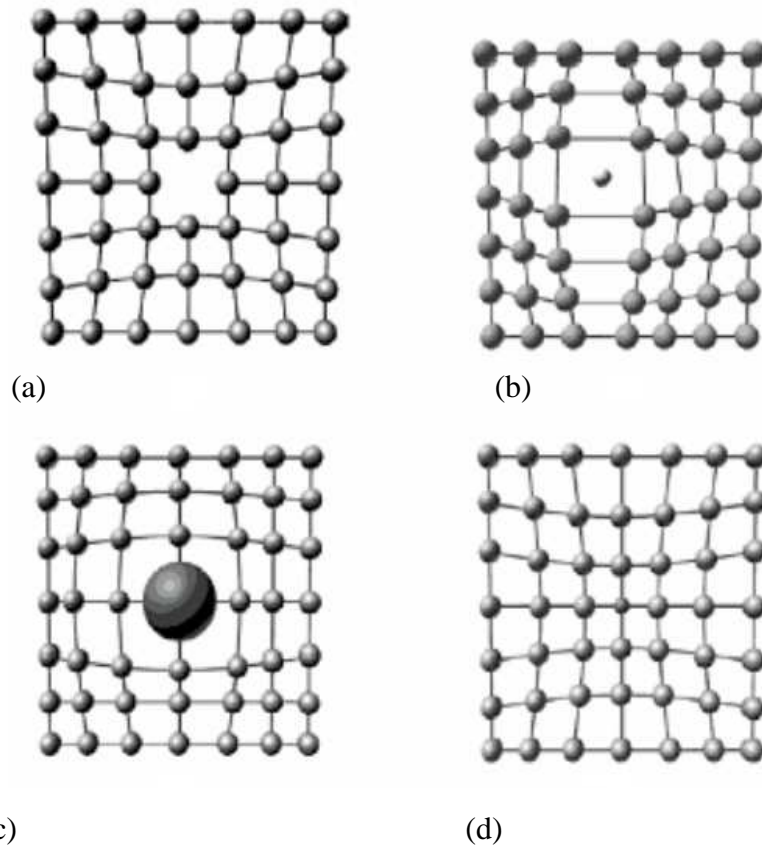


Figura 2.15- Defeitos pontuais: (a) Vacância; (b) Intersticial; (c) e (d) Substitucionais (Callister, 2008).

Todavia, não existe na literatura um consenso sobre qual desses dois defeitos é o predominante. Estudos relacionados à difusão iônica propõem a predominância do zinco intersticial, enquanto que medidas de velocidades de reação indicam a maior formação de vacâncias de oxigênio.

De acordo com a literatura existe uma faixa de valores em relação ao valor encontrado para a sua banda Gap, podendo variar de 3,0 a 3,3 eV (Heiland *et al.*, 1958), vide figura 2.16b.

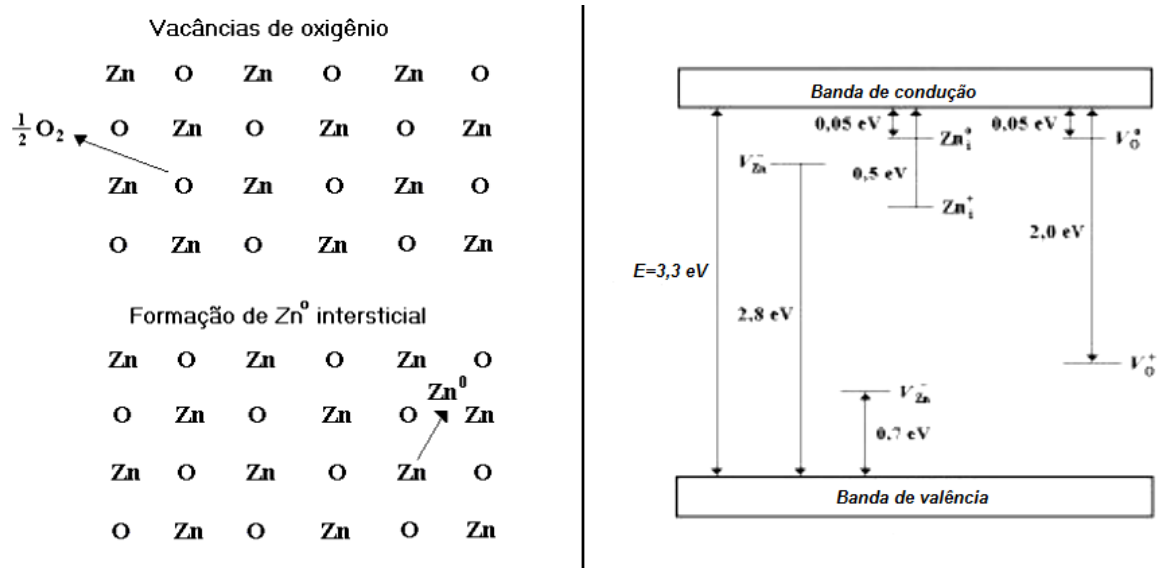


Figura 2.16 – (a) Esquema da formação de defeitos no retículo do ZnO. (b) Diagrama de bandas de energia do ZnO intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos (Heiland et al., 1958).

Legenda:  $\text{Zn}_i^0$  - Zinco metálico intersticial,  $\text{V}_0^0$  - Vacância de  $\text{O}_2$ ,  $\text{Zn}_i^+$  - Íon de Zinco intersticial,  $\text{V}_0^+$  - Vacância de íons  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{V}_{\text{zn}}^-$  - vacância Zinco intersticial.

O composto ZnO naturalmente é classificado como um semicondutor tipo n, porém, quando dopado com elementos do grupo IIIA (Al, B, Ga e In), suas propriedades elétricas são altamente melhoradas. Os íons  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  ( $0,54\text{Å}$ ) são considerados promissores dopantes por possuírem raio atômico próximo ao do  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0,74\text{Å}$ ) (Jagadish e Pearton, 2006).

Embora os avanços obtidos no entendimento dos filmes de óxido de zinco, um importante problema ainda deve ser solucionado para que o ZnO possa potencialmente realizar suas incursões no mundo dos dispositivos opto-eletrônicos: o desenvolvimento de filmes de ZnO do tipo p com estabilidade (Fan *et al.*, 2013).

Segundo Morkoç e Morkoç e Özgür (2005), as dificuldades na obtenção de filmes de ZnO tipo p decorrem do fato de que:

- Dopantes podem ser facilmente compensados por defeitos intrínsecos, ou mesmo impurezas externas.
- A baixa solubilidade dos dopantes na matriz do ZnO também impõe algumas dificuldades. Os dopantes conhecidos para o ZnO tipo p são elementos do grupo I (Li, Na, K), e elementos do grupo V (N, P, As). Todavia, apesar dos elementos do grupo I serem considerados melhores dopantes, eles possuem pequenos raios atômicos, tendendo dessa forma a ocupar posições intersticiais do Zn, estabelecendo níveis doadores ao invés de aceitadores e o comprimento da ligação estabelecido tanto pelo Na como K (2,10 e 2,42Å, respectivamente), são maiores que o ideal entre o Zn-O (1,93Å), isto ocasiona uma deformação na rede, gerando defeitos nativos, tais como vacâncias que acabam compensando os próprios dopantes. Com isso, os elementos do grupo V tornam-se mais promissores para se obter uma condução tipo p. Dentre os elementos do grupo V, o nitrogênio é o elemento tido como mais promissor para tal dopagem, pois seu comprimento de ligação é de 1,88Å. Porém, existe um grande problema em relação a sua baixa solubilidade na matriz do ZnO. Diante disto, faz-se necessário a busca por meios que desenvolvam uma melhor solubilidade do N no ZnO. O método de co-dopagem, o qual se introduz no filme impurezas doadoras e aceitadoras, tem sido utilizado para essa finalidade, elementos como Ga-N (Kumar e Lee, 2008), Al-N (Zhang *et al.*, 2005), In-N (Bian *et al.*, 2004), N-P (Vlasenflin e Tanaka, 2007), tem sido utilizados para doparem filmes de ZnO e se obter uma condutividade tipo p.

Diante da dificuldade em se obter os filmes de ZnO tipo p, com qualidade em relação às propriedades óticas e elétricas para fabricação de junções p-n para aplicação fotovoltaica de energia, isto torna-se um desafio a ser vencido nesta área de conhecimento.

## 2.6- Propriedades Estruturais do Óxido de Zinco

Golshahi *et al.*(2009) analisaram as propriedades estruturais de filmes de ZnO:N produzidos com diferentes concentrações molares via técnica de spray-pirólise pressurizado. As análises revelaram que os filmes possuem estruturas policristalinas, com estrutura hexagonal wurtzita e com forte orientação preferencial (002) para o filme produzido a 0,1M como apresentado nos difratogramas da figura 2.17. O aumento da concentração molar reduz a orientação preferencial do filme, que pode ser observada pela redução da intensidade deste pico, devido a ocorrência de possíveis distorções na estrutura cristalina causadas pela inserção do dopante. Com o aumento da molaridade a partir de 0,3M observou-se o surgimento dos picos (100), (101) e (110), que apresentaram maiores intensidades nos filmes produzidos a 0,4M.

Posteriormente, Golshahi e Rozati (2011) analisaram filmes de ZnO:N 0,4M produzidos via técnica de spray-pirólise, com diferentes N/Zn. Os filmes com N/Zn: 0,1, 0,25 e 0,5 também apresentaram a orientação preferencial (002). Para razões superiores ocorreu a redução deste pico e os picos (101) e (100) apareceram. O pico de maior intensidade para N/Zn:3 foi o (100), estes difratogramas estão apresentados na figura 2.18.

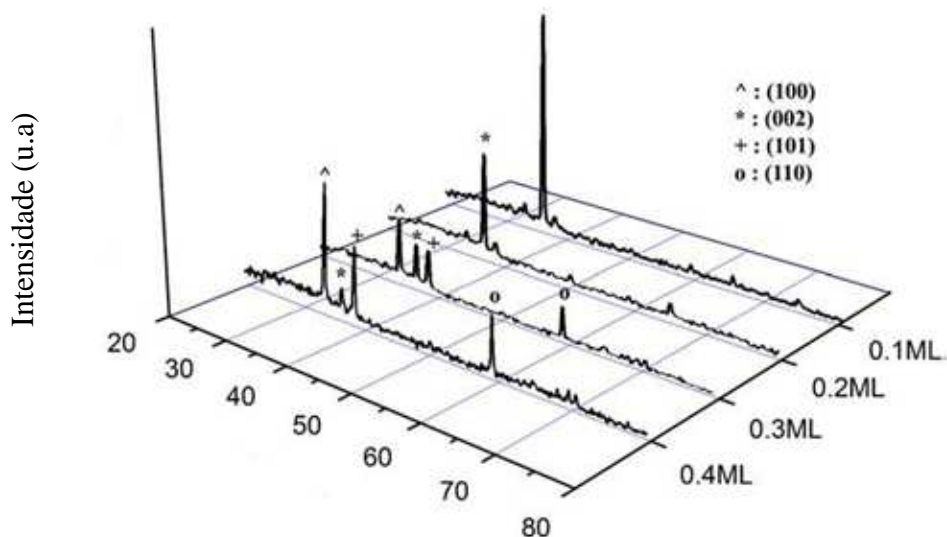


Figura 2.17 – Difratogramas de raios X de filmes de ZnO:N produzidos por spray-pirólise nas concentrações: 0,1M, 0,2M,0,3M e 0,4M (Golshahi *et al.*, 2009).

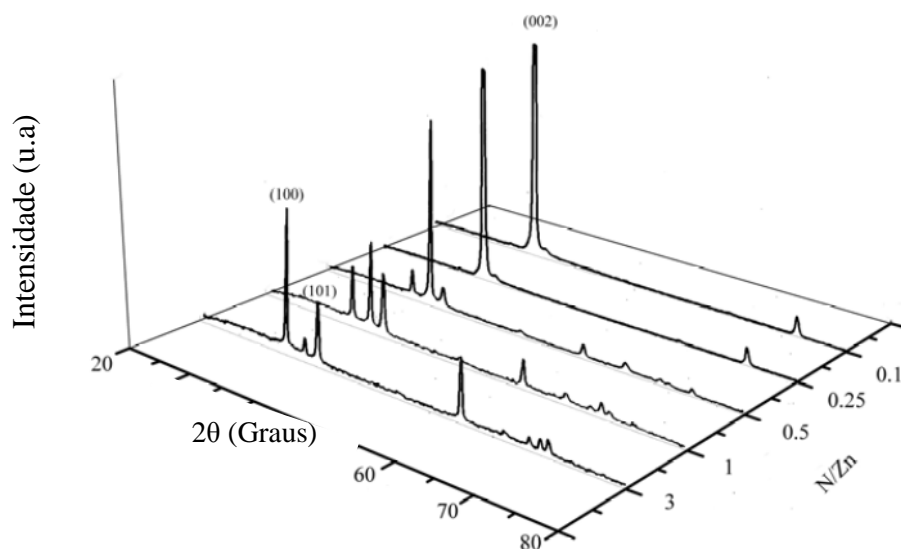


Figura 2.18– Difratomogramas de raios X, para filmes de ZnO:N obtidos por spray-pirólise 0,4M com N/Zn : 0,1, 0,25, 0,5, 1 e 3 (Golshahi e Rozati, 2011).

Lu *et al.* (2004) realizaram a deposição de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al, por meio da técnica de pulverização catódica. Foi observado que ambos os filmes apresentam orientação preferencial (002), sem diferenças em relação a largura dos picos e uma diferença de intensidade que não foi considerada acentuada, o que pode se concluir que a introdução do Al não ocasiona modificações estruturais significativas.

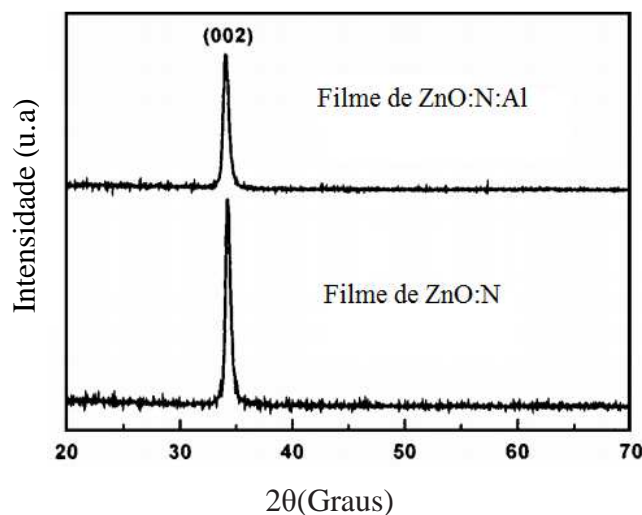


Figura 2.19- Difratomogramas de raios X de filmes de ZnO:N:Al e ZnO:N depositados pulverização catódica (Lu *et al.*, 2004).

Desta forma, conclui-se que de forma geral a orientação preferencial de crescimento para os filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al é (002). Entretanto, esta pode sofrer alterações para determinadas concentrações de N, modificando a orientação preferencial para (100) e (101).

## 2.7 - Propriedades Morfológicas do Óxido de Zinco

A variação dos parâmetros de deposição podem modificar fortemente a morfologia dos filmes. Golshahi *et al.* (2009) analisaram a influência da variação da molaridade da solução, 0,1-0,4M de filmes de ZnO:N sobre as propriedades estruturais, morfológicas, óticas e elétricas. Foi observado que a variação da molaridade influencia no tamanho e na forma dos grãos. Com o aumento da molaridade o tamanho dos grãos aumenta de 50nm-1 $\mu$ m, e a forma esférica, observada em concentrações menores, se modifica para formas irregulares em concentrações superiores, como mostrado na figura 2.20.

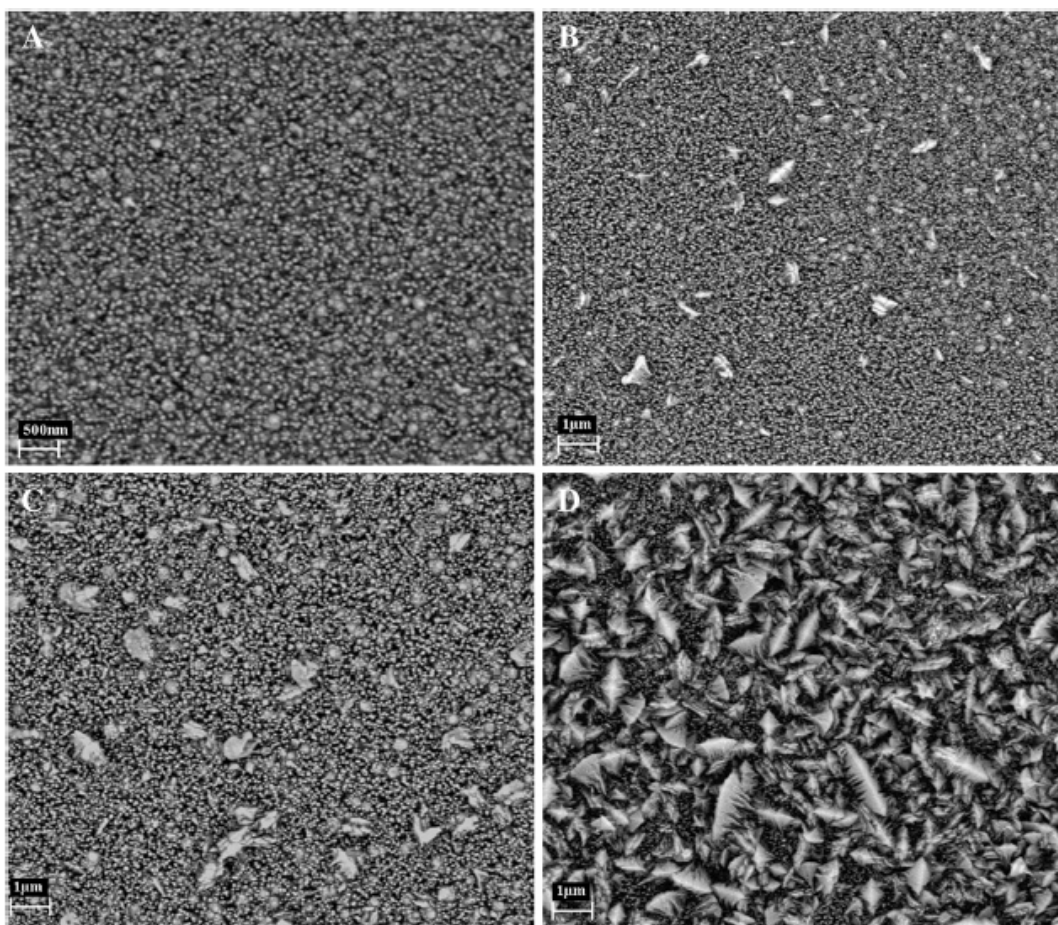


Figura 2.20- Micrografias de topo obtidas por MEV de filmes de ZnO:N para diferentes molaridades: a) 0,1, b) 0,2, c e d) 0,3, e) 0,4M (Golshahi *et al.*, 2009).

Rozati e Golshahi (2011) analisaram as propriedades morfológicas de filmes de ZnO:N 0,4 M para N/Zn de 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 e 3. A morfologia das superfícies podem ser observadas nas imagens da figura 2.21 obtidas por MEV.

Nas amostras preparadas com menor quantidade de dopante são notados grãos esféricos, que se convertem em uma forma irregular para maiores quantidades de N. Esta mudança ocorre em consequência do fenômeno de aglomeração dos grãos. O filme preparado a N/Zn 0,1 apresenta uma superfície uniforme e lisa, que é totalmente coberta por grãos esféricos com diâmetro médio de 46nm. Com o aumento da N/Zn para 0,25 a morfologia da superfície se mantém preservada, bem como a forma dos grãos, embora observa-se uma ligeira tendência para a aglomeração destes. Na N/Zn 0,5 a morfologia da superfície é ainda semelhante às anteriores, mas com grãos esféricos com diâmetro de 90 nm, e alguns aglomerados que se formaram por grãos com tamanhos que vão desde 400 nm a 1 $\mu$ m. Nas amostras de N/Zn 1-3 ocorre drástica mudança na morfologia, com grãos com tamanhos médios variando de 200nm a 1 $\mu$ m.

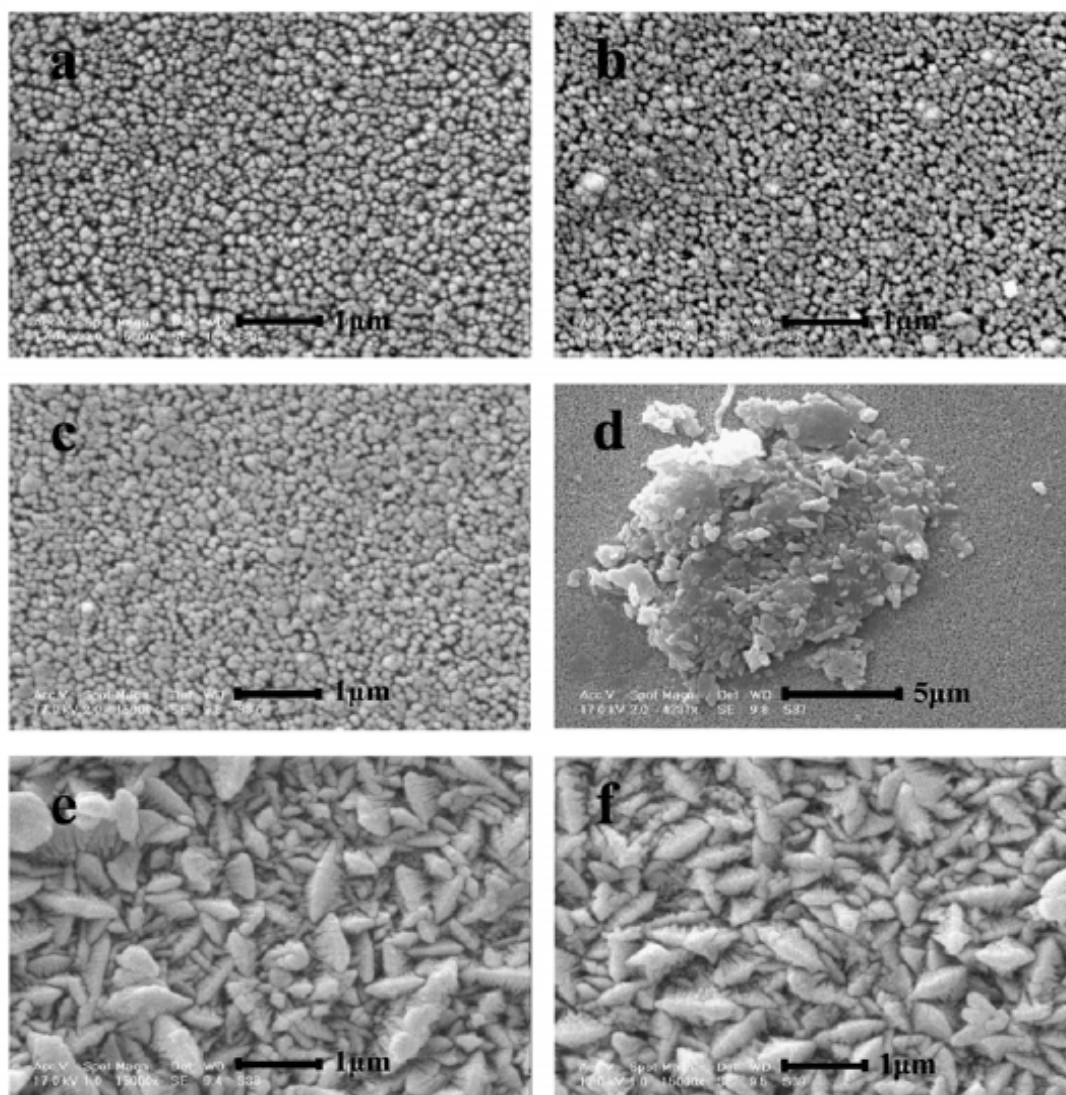


Figura 2.21- Micrografias de topo obtidas por MEV de filmes de ZnO:N para diferentes N/Zn: a) 0,1, b) e c) 0,25, d) 0,5, e)1 e f) 3 (Golshahi e Rozati, 2011).



Zeng *et al.* (2007) depositaram filmes de ZnO:N em diferentes temperaturas de substrato. Pode-se observar através das micrografias apresentadas na figura 2.22 que o aumento da temperatura de substrato favorece o crescimento dos grãos.

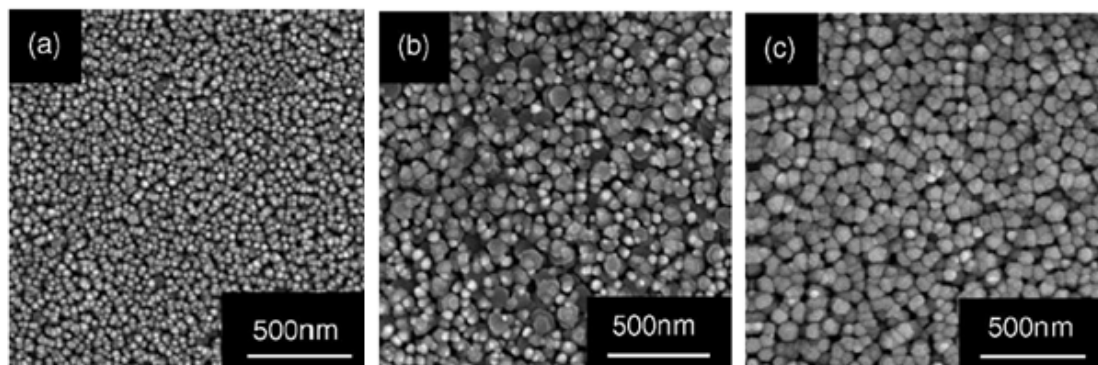


Figura 2.22- Micrografias de filmes de ZnO:N depositados a temperatura de: a) 400, b) 450 e c) 500°C (Zeng *et al.*, 2007).

Micrografias de filmes de ZnO e ZnO:N:Al, produzidos por Zhang *et al.* (2004) via técnica de spray-pirólise ultrassônica são apresentadas na figura 2.23. Observa-se pelas micrografias das amostras intrínsecas que os grãos são regulares e possuem diâmetros entre 30 e 40nm, enquanto nas amostras de filmes co-dopados os grãos apresentam-se altamente irregulares. A diferença na morfologia é atribuída ao processo de co-dopagem, todavia, ambos os filmes apresentam uniformidade em relação à espessura, não há poros visíveis e defeitos ao longo dos filmes.

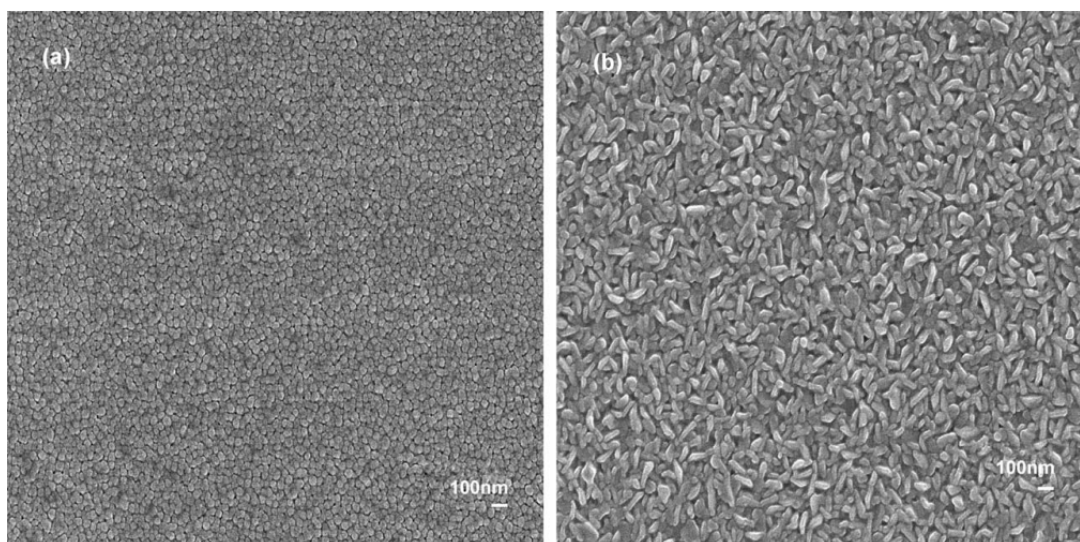


Figura 2.23- Micrografias de filmes de ZnO: (a) filmes intrínsecos (b) filmes co-dopados com N:Al (Zhang *et al.* 2004).

De forma análoga, Xiaodan *et al.* (2007), obtiveram micrografias de filmes de ZnO e ZnO:N:Al, via técnica de spray-pirólise ultrassônica, que podem ser observadas na figura 2.24. Foram analisadas as mesmas modificações na morfologia, como apresentado no trabalho de Zhang *et al.*(2004).

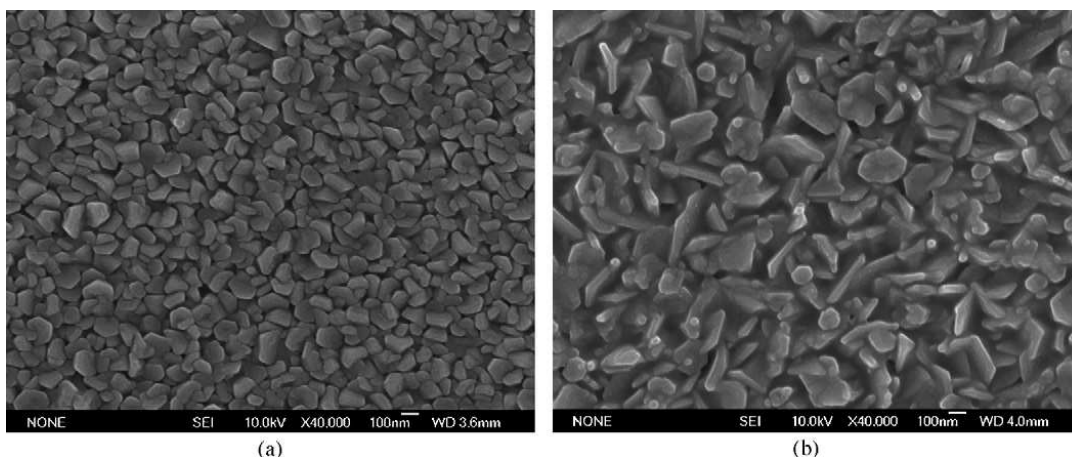


Figura 2.24- Micrografias de filmes de: (a) ZnO (b) ZnO:N:Al (Xiaodan *et al.*, 2007).

A tabela 5 apresenta valores de diâmetros médios e das formas dos grãos de filmes de ZnO, ZnO:N e ZnO:N:Al encontrados em diversos trabalhos da literatura. Pode-se observar que as inserções dos dopantes aumentam os tamanhos dos grãos. O aumento do tamanho dos grãos ocasionado, segundo Cruz e San Miguel, 2012, é um efeito que irá favorecer o funcionamento da célula solar por diminuir a densidade de contornos de grãos, os quais agem como centros de recombinação dos portadores de carga fotogerados.

Tabela 2.5- Valores de diâmetros médios e das formas dos grãos de filmes de ZnO, ZnO:N e ZnO:N:Al.

<i>Autor</i>	<i>Filme</i>	<i>Forma</i>	<i>Tamanho (nm)</i>
Zhang <i>et al.</i> (2004)	ZnO	Esférico	30 e 40
Vimalkumar <i>et al.</i> ( 2010)			38 e 39
Liu <i>et al.</i> (2010)			15 e 30
Golshahi <i>et al.</i> ( 2009)	ZnO:N	Esférico/Irregular	50-1000
Golshahi e Rozati (2011)			46-1000
Zhao <i>et al.</i> (2010)			100-200
Zhang <i>et al.</i> (2005)	ZnO:N:Al	Irregular	100
Ye (2004)			330

## 2.8 - Propriedades Óticas do Óxido de Zinco

A análise das propriedades óticas dos filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al são relativas à variação da transmitância em função do comprimento de onda incidente, este método de medida será descrito no item 3.2.3.

Golshahi *et al.* (2009) mostraram que o aumento da molaridade da solução precursora de 0,1 a 0,4M em filmes de ZnO:N, via técnica de spray-pirólise pressurizado, ocasiona uma redução na transmitância dos filmes na região do espectro visível, como apresentado na figura 2.25 Esta redução pode ser compreendida uma vez que o número de centros absorvedores aumenta para maiores molaridades.

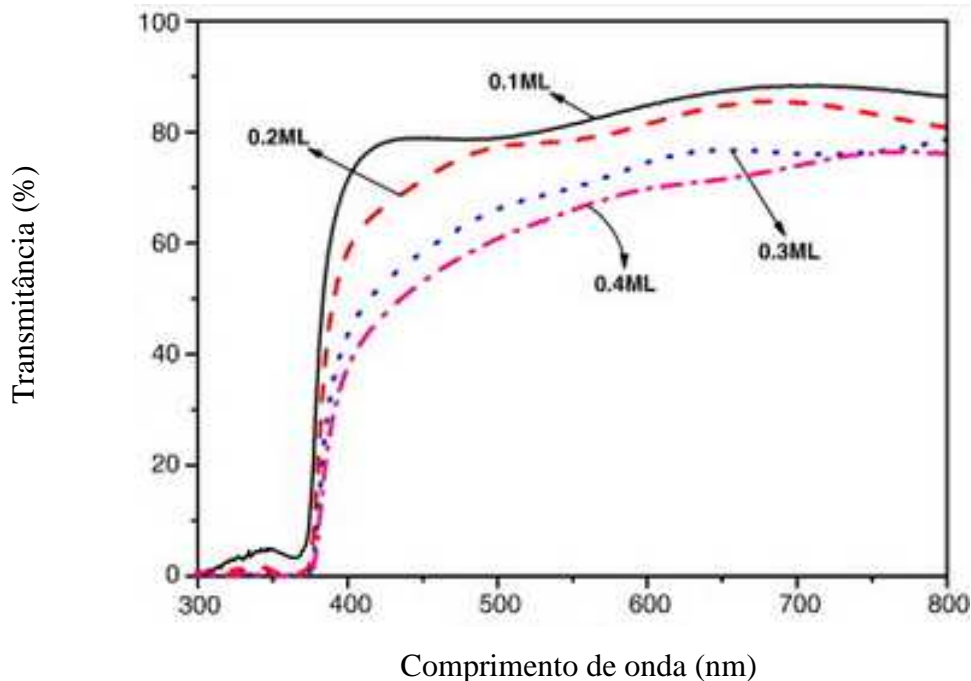


Figura 2.25- Espectro de transmitância de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações de molaes (Golshahi *et al.*, 2009).

O filme ZnO:N a 0,4ML apresentou a menor transmitância para o comprimento de onda de 550nm, aproximadamente 65%. Dada a espessura de 1 $\mu$ m, este filme apresenta um coeficiente de absorção, para  $\lambda=550$ nm, em torno de  $4,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor é considerado baixo para aplicação como camada absorvedora de células solares, visto que o valor requerido deve ser ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) para filmes com espessuras de 1  $\mu$ m.

Golshahi e Rozati (2011), analisaram o efeito da variação N/Zn sobre as propriedades óticas em filmes de ZnO:N depositados pela técnica de spray-pirólise pressurizado, vide figura 2.26. Observa-se que ao aumentar a concentração de N, a

transmitância diminui consideravelmente no espectro visível. Este comportamento confere à técnica de SPP a capacidade de produzir filmes com caráter absorvedor, com possibilidade de aplicação em camadas absorvedoras em células solares por meio da variação da concentração atômica de N.

O filme que menos transmitiu foi o dopado a 3% at., apresentando cerca de 15% de transmissão no comprimento de onda de 550 nm. O aumento da absorção pode estar relacionado ao aumento de centros absorvedores.

Como a espessura do filme não foi informada, não foi possível realizar o cálculo do coeficiente de absorção.

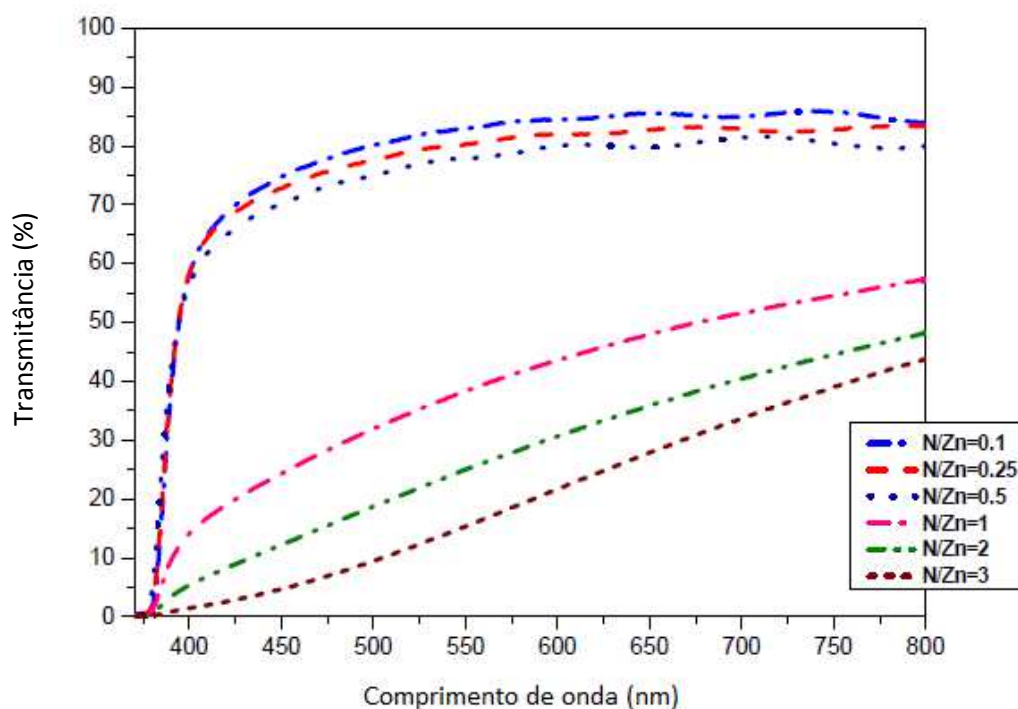


Figura 2.26 - Espectro de transmitância de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações de N (Golshahi e Rozati, 2011).

Tsai *et al.* (2008) produziram filmes de ZnO:N por pulverização catódica com implantação de íons de  $N^+$ . As transmitâncias óticas para cada concentração de íons implantados são apresentadas na figura 2.27, em função do comprimento de onda. Segundo os autores, os filmes possuem uma espessura de 550nm e uma transmitância média em torno de 80% na faixa de 500 a 550nm. Com isso, obtém-se um baixo coeficiente de absorção, de aproximadamente  $4,1 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ , sendo então estes filmes inviáveis para aplicação como camada absorvedora de células solares. Os autores sugerem que os filmes sejam aplicados OCT.

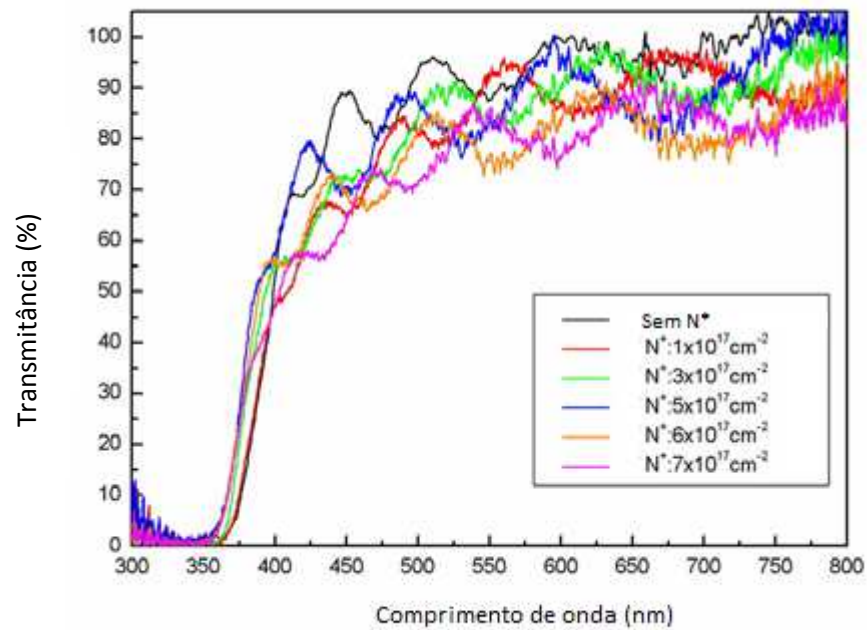


Figura 2.27 – Espectro de transmitância de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações íons de N<sup>+</sup> (Tsai *et al.*, 2008).

A figura 2.28 apresenta o espectro de transmitância dos filmes de ZnO:N produzidos por Ye *et al.* (2003), via técnica de pulverização catódica, com diferentes taxas de amônia na atmosfera, método pelo qual o N foi incorporado ao filme. A temperatura de substrato foi de 500°C e a espessura dos filmes 500nm. Nota-se para todos os filmes que a transmitância permaneceu elevada, em torno de 90%, no espectro visível. Isto impossibilita a utilização dos mesmos como camada absorvedora das células solares, visto que o coeficiente de absorção estimado para região do espectro visível foi de  $2,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

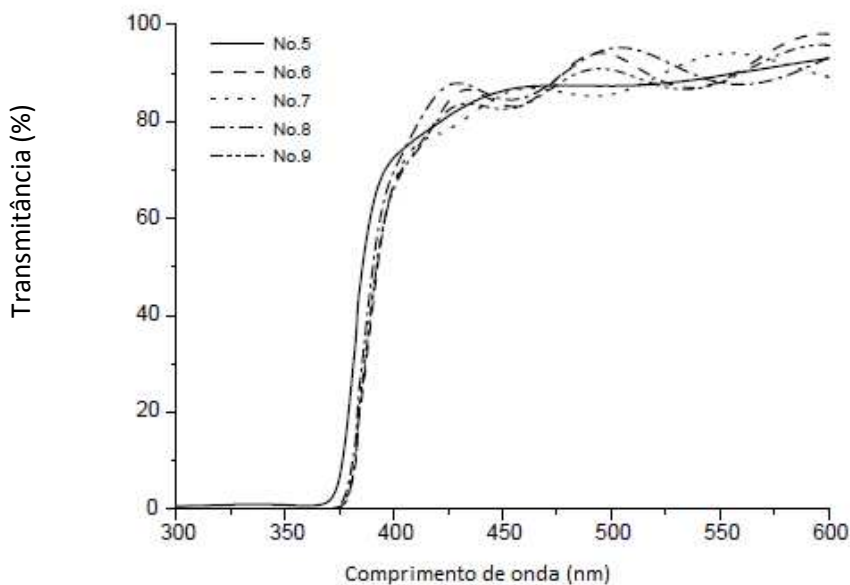


Figura 2.28– Espectro de transmitância de filmes de ZnO preparados por pulverização catódica com diferentes concentrações de amônia –N°5:0%, N°6:20%, N°7:33%, N°8:50% e N°9:67%( Ye *et al.*, 2003).

Pode-se observar que a técnica de spray-pirólise, de acordo com o trabalho de Golshahi e Razoti (2011), possibilita a produção de filmes com a maior capacidade de absorção da luz no  $\lambda=550\text{nm}$ . Entretanto, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que relate a utilização de filmes de ZnO:N ou ZnO:N:Al tipo p aplicados como camada absorvedora de células solares. Os estudos ainda são direcionados a obtenção dos filmes com condutividade do tipo p e a aplicação dos mesmos não são específicas, ou sugeridas como OCT.

## 2.9- Propriedades Elétricas do Óxido de Zinco

Diante da dificuldade em se obter filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al que apresentem condução do tipo p, com estabilidade e qualidade, a otimização dos parâmetros de deposição torna-se imprescindível.

É desejável que estes filmes apresentem elevada mobilidade eletrônica para que favoreça o transporte de cargas nos dispositivos fotovoltaicos. Sabe-se que a mobilidade do material depende indiretamente da concentração de impurezas, uma vez que este é um fator determinante do tempo de colisão. Assim sendo, a mobilidade diminui com o aumento da concentração de dopante, devido à diminuição deste tempo, 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).

Golshahi *et al.* (2009), analisaram as propriedades elétricas de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações molares, produzidos via técnica de spray-pirólise pressurizado. As variações ocorridas são apresentadas na tabela 6. Pode-se observar que todos os filmes analisados apresentaram condução tipo p. Porém, o aumento da molaridade ocasionou a redução da mobilidade eletrônica, o que pode estar relacionado ao aumento da quantidade de dopante que possivelmente criou uma quantidade maior de defeitos na estrutura do material.

Tabela 2.6 - Propriedades elétricas de filmes de ZnO:N com diferentes concentrações molares (Golshahi *et al.*, 2009).

<b>Concentração molar ZnO:N (M)</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega cm</math>)</b>	<b>Mobilidade (<math>cm^2 V^{-1} S^{-1}</math>)</b>	<b>Concentração de portadores (<math>cm^{-3}</math>)</b>	<b>Tipo de condutividade</b>
0,1	72,35	46,9	$1,8 \times 10^{13}$	p
0,2	39,81	13,1	$1,2 \times 10^{16}$	p
0,3	4,17	5,99	$2,5 \times 10^{17}$	p
0,4	0,66	6,31	$1,55 \times 10^{18}$	p

Golshahi e Rozati (2011), analisaram a influência da concentração de dopante sobre as propriedades elétricas de filmes de ZnO:N 0,4M, produzidos via técnica de spray-pirólise. A figura 2.29 apresenta os resultados obtidos. Observa-se que com o aumento da concentração de dopante, a concentração de portadores diminuiu. Somente o filme dopado a 3% at. apresentou condutividade tipo p. Acredita-se que conforme a quantidade de dopante foi sendo aumentada, o número de portadores negativos, elétrons, foi reduzindo, até chegar ao ponto, com 3% at. de N, onde o número de lacunas embora menos expressivo, superou o número de elétrons, modificando o tipo de condução para o tipo p. O aumento da concentração de dopantes influenciou negativamente na mobilidade eletrônica, reduzindo-a, embora que, na dopagem de 3% at., pode-se observar um pequeno aumento, o que pode estar relacionada à diminuição

dos defeitos nativos, ao se conseguir inserir o dopante de forma efetiva na matriz do ZnO e a drástica queda da concentração e portadores. Com a dopagem de 3% at. de N a mobilidade atingiu um valor próximo a  $7,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

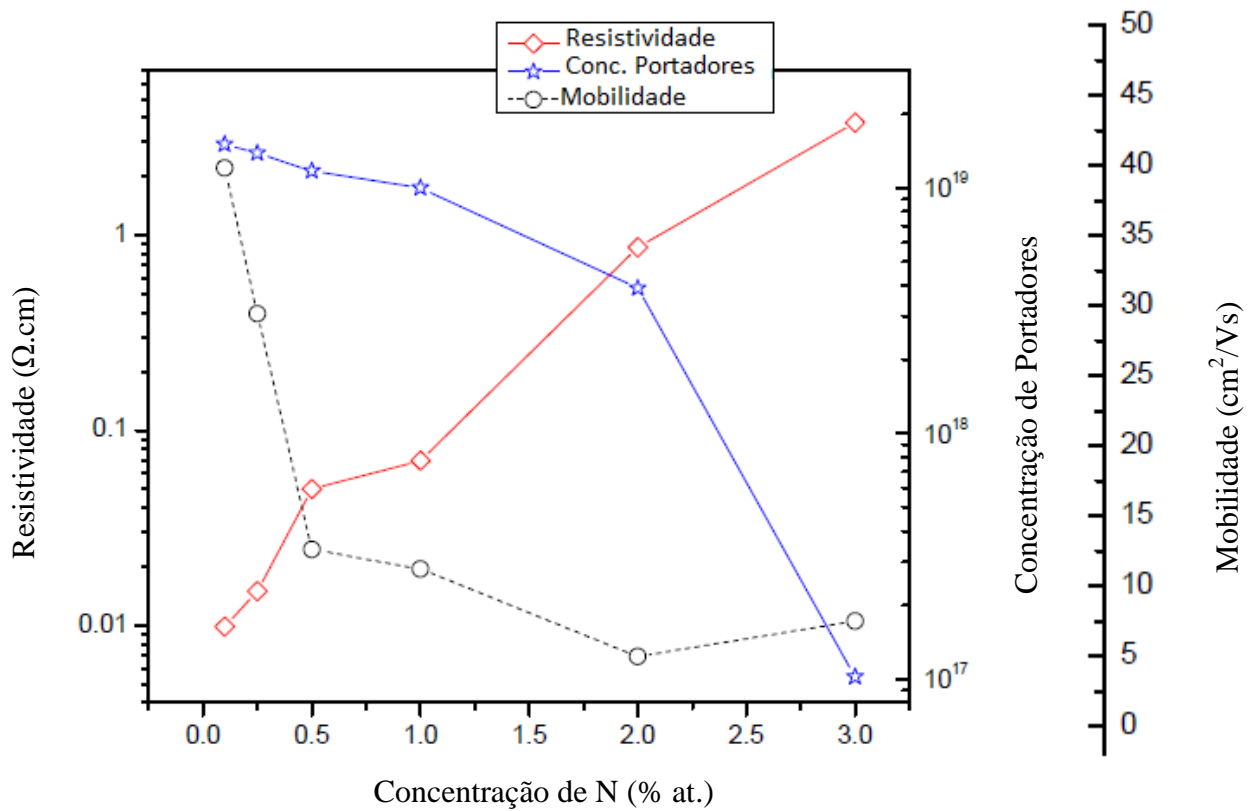


Figura 2.29 – Propriedades elétricas em função da concentração de dopante em filmes de ZnO:N (Golshahi e Rozati, 2011).

A tabela 7 apresenta resultados de resistividade, mobilidade e densidade de portadores de filmes de ZnO:N depositados por diversas técnicas (Fan *et al.*, 2013).



Tabela 2.7- Propriedades elétricas de filmes de ZnO:N depositados por diversas técnicas (Fan, *et al.*, 2013).

<i>Autor</i>	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/N.s$ )	$p$ ( $cm^{-3}$ )
<b><i>Pulverização Catódica</i></b>			
Ye <i>et al.</i> (2003)	35	1,8	$3,2 \times 10^{17}$
Tsai <i>et al.</i> (2008)	0,98	1,11	$6,84 \times 10^{19}$
Tu <i>et al.</i> (2006)	3,21	0,092	$2,11 \times 10^{19}$
Lu <i>et al.</i> (2007)	3,51	0,74	$2,4 \times 10^{18}$
Li-dan <i>et al.</i> (2011)	30,26	0,011	$9,2 \times 10^{18}$
Wang, <i>et al.</i> (2014)	2,9	18	$1,3 \times 10^{17}$
<b><i>Sol-Gel</i></b>			
Dutta e Basak (2008)	19	16	$2,7 \times 10^{17}$
Ravichandran <i>et al.</i> (2010)	62,5	4,35	$2,3 \times 10^{16}$
Nian <i>et al.</i> (2009)	0,12	29,2	$3,2 \times 10^{18}$
<b><i>SPP e SPU</i></b>			
Zhao <i>et al.</i> , (2005)	$\sim 10^{-2}$	100	$\sim 10^{18}$
Golshahi <i>et al.</i> (2009)	0,66	6,31	$1,5 \times 10^{18}$
Golshahi e Razoti (2011)	5	7,5	$1,0 \times 10^{17}$
Zhang <i>et al.</i> (2007a)	21,91	4,65	$6,8 \times 10^{18}$
Zhang <i>et al.</i> (2007b)	8,1	4,3	$4,6 \times 10^{18}$

Pode-se observar que a técnica de pulverização catódica embora produza filmes com elevadas concentrações de portadores, a mobilidade dos mesmos é baixa. Somente o trabalho de Wang *et al.* (2014) apresentou um valor expressivo. Para técnica de spray-pirólise observou-se valores de mobilidade de 4-100  $cm^2/V.s$ , e para técnica de sol-gel 4-30  $cm^2/V.s$ .

O trabalho de Zhao *et al.* (2005) apresentou valores ótimos de propriedades elétricas de filmes de ZnO:N produzidos por SPU, sobre substrato de silício em temperaturas de 350-450°C. Estes resultados, segundo o autor, são privilégios de técnicas que não utilizam sistema de vácuo. Pois os defeitos nativos, como as vacâncias de oxigênio, são reduzidos em deposições em atmosfera ambiente; desta forma, a quantidade de defeitos são menores, o que colabora para a condução da impureza, elevando o valor da mobilidade.

A tabela 8 apresenta valores de propriedades elétricas de filmes de ZnO:N:Al depositados por diferentes técnicas de deposição.

Tabela 2.8- Propriedades elétricas de filmes de ZnO:N:Al depositados por diferentes técnicas de deposição.

<i>Autor</i>	$\rho(\Omega.cm)$	$\mu (cm^2/V.s)$	$p (cm^{-3})$
<b><i>Pulverização Catódica</i></b>			
Liu <i>et al.</i> , (2004)	541,3	0,108	$1,07 \times 10^{18}$
Tang <i>et al.</i> , (2008)	25	0,015	$8,3 \times 10^{18}$
Kumar <i>et al.</i> , (2011)	57,3	0,43	$2,52 \times 10^{17}$
<b><i>SPU e SPP</i></b>			
Zhang <i>et al.</i> , (2007)	0,94	2,89	$2,30 \times 10^{18}$
Xiondan <i>et al.</i> , (2007)	0,4	3,3	$4,6 \times 10^{18}$
Zhang <i>et al.</i> , (2004)	$1,7 \times 10^{-2}$	73,6	$5,09 \times 10^{18}$
<b><i>Sol-Gel</i></b>			
Shu-Wen <i>et al.</i> , (2008)	4,8	3,67	$1,6 \times 10^{18}$
Kalyanaraman <i>et al.</i> , (2013)	$5,16 \times 10^{-2}$	198,8	$6 \times 10^{17}$

Zhang *et al.* (2004) e Kalyanaraman *et al.* (2013) apresentaram excelentes valores de propriedades elétricas para filmes de ZnO:N:Al produzidos via técnica de

SPU e Sol-Gel, respectivamente. No trabalho de Zhang *et al.* (2004), a quantidade de Zn e N permaneceram constantes, e a quantidade de Al foi otimizada. Segundo o autor, a alta solubilidade do dopante está relacionada às reações químicas e físicas de pirólise das fontes orgânicas e inorgânicas durante a deposição.

Kalyanaraman *et al.* (2013) atingiram elevados valores de propriedades elétricas para os filmes de ZnO:N:Al por meio de dois tratamentos térmicos com atmosferas rica em NH<sub>3</sub> a 550°C e N<sub>2</sub> a 700°C, ambos por 30 minutos. A deposição foi sobre substrato de safira e o método empregado foi o de spin-coating. A dopagem do N ocorreu através do tratamento término na atmosfera de NH<sub>3</sub> e posteriormente, com intuito de diminuir a quantidade de hidrogênio (passivação) foi realizado o segundo tratamento com N<sub>2</sub>. Kalyanaraman *et al.* (2013) apresentam uma revisão sobre os trabalhos de filmes de ZnO:N:Al, e verificam a potencialidade da técnica de Sol-Gel sobre a técnica de pulverização catódica em relação a produção deste tipo de filme.

Para técnica de pulverização catódica Lu *et al.* (2004) produziram filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al. Ambos os filmes apresentaram condução do tipo p, porém, através dos resultados, foi verificado que a incorporação do Al colaborou para o aumento da concentração de portadores e conseqüentemente, diminuição da mobilidade. Esses efeitos podem ser explicados devido a maior solubilidade do N na matriz do ZnO. Os valores encontrados para o filmes de ZnO:N foram:  $\rho=3,41 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu=8,3 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  e  $p=2,18 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ , enquanto que para o filme de ZnO:N:Al foram:  $\rho=57,3 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu=0,43 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  e  $p=2,52 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Liu *et al.* (2007) reportaram o mesmo comportamento que Lu *et al.* (2004). Os filmes de ZnO:N produzidos por pulverização catódica apresentaram concentração de portadores da ordem de  $10^{14}$ - $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , enquanto que para os filmes de ZnO:N:Al o valor foi de  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Foi observado que o aumento da concentração de portadores para os filmes de ZnO:N:Al, também ocasionou a redução da mobilidade.

Diante dos resultados encontrados na literatura, pode-se afirmar a potencialidade das técnicas de SP e Sol-Gel para produção de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al. A incorporação do Al pode aumentar a quantidade de portadores, uma vez que aumenta a solubilidade do N na matriz do ZnO.

## 2.10- Técnicas de Deposição de Filmes

Existem muitas técnicas de deposição de filmes. Porém, não há uma classificação única para estas, podendo uma mesma técnica ser enquadrada em diversas classes. De forma geral, as técnicas são divididas em 3 grupos: Deposição Física a Vapor (DFV), Deposição Química a Vapor (DQV) e Deposição a partir de Líquidos.

### 2.10.1- Deposição Física em Fase Vapor (DFV)

Nas técnicas de deposição física em fase vapor (DFV), o material fonte é convertido em fase vapor a partir de sua fase condensada usando energia térmica (evaporação) ou por transferência de momento (pulverização catódica). De forma geral, pode-se afirmar que o mecanismo de deposição de um filme consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte para um substrato, onde a formação e nucleação do filme se processam (Ohring, 1991).

Basicamente, o processo de (DFV) consiste em três fases:

- Formação da fase vapor do material fonte;
- Condução do vapor da fonte até o substrato e
- Crescimento do filme no substrato.

Será apresentada em detalhes a técnica de Pulverização catódica (*sputtering*), com seus mecanismos que podem ser de pulverização catódica DC, pulverização catódica utilizando rádio frequência e pulverização catódica utilizando feixe de íons.

#### ➤ Pulverização Catódica (Sputtering)

Na pulverização catódica, faz-se uma conexão entre terminal negativo da fonte de potência DC ou RF, e o alvo, que consiste em um ou mais materiais que darão origem ao filme a ser depositado. O substrato, ou anodo, é conectado ao terminal positivo. Após o bombeamento da câmara de deposição até uma pressão de  $10^{-6}$  Torr, é introduzida uma pressão parcial de Argônio de 100m Torr. Essa atmosfera de Argônio sustentará a descarga elétrica. Entre os terminais da fonte é estabelecida uma descarga luminescente, com emissão na região do espectro visível.

Íons positivos do gás ionizado colidem contra o alvo, catodo, e, por transferência de momento, ocorre a ejeção de átomos da superfície do alvo. Esses átomos ejetados, atravessam a região de descarga elétrica e se depositam no substrato.

As características finais dos filmes por pulverização catódica dependem de parâmetros de deposição tais como: a polarização e a voltagem do alvo e do substrato; a temperatura do substrato; a potência de radiofrequência; a pressão e tipo de gás de trabalho; distância da fonte ao substrato. A figura 2.30 apresenta um arranjo experimental da técnica de *sputtering*.

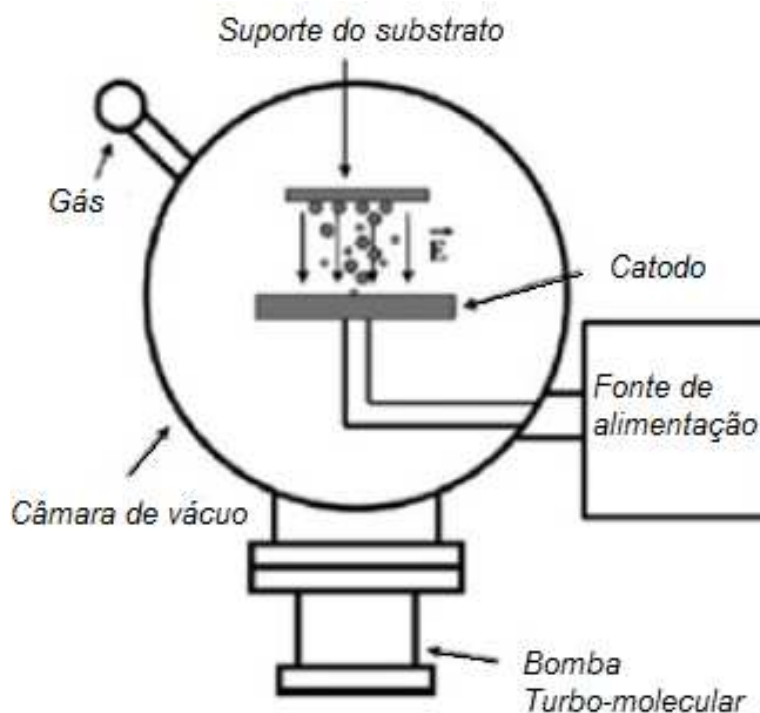


Figura 2.30- Esquema de uma montagem da técnica de pulverização catódica (Ohring, 1991).

## 2.10.2 – Deposição Química em Fase Vapor (DQV)

Já no processo de deposição química a vapor DQV, uma espécie química, na forma gasosa, líquida ou sólida, é depositada em um substrato, geralmente em elevada temperatura.

Uma mudança na estequiometria do material de partida, assim como nos parâmetros de deposição, pode alterar o material que está sendo depositado. Deve-se ter controle sobre as reações que ocorrem entre as interfaces filme e substrato e entre o substrato e os gases da reação.

O mecanismo de DQV apresenta algumas características favoráveis, tais como o fácil manuseio da técnica e o baixo custo dos aparatos experimentais; a possibilidade de produzir filmes cristalinos e amorfos, com elevada pureza; grande campo de aplicação em recobrimento de materiais semicondutores no campo da eletrônica e em ferramentas de corte, etc (Ohring, 1991).

A técnica Spray-pirólise abordada nesta tese, é uma técnica de deposição química em fase vapor.

### ➤ Técnica de deposição por spray-pirólise

O método de spray-pirólise pressurizado, ver figura 2.31, consiste em fazer incidir um “spray” (grande número de gotas, extremamente pequenas, impulsionadas por um gás de arraste) contendo uma solução iônica de um sal de interesse contra um substrato previamente aquecido. Ao entrar em contato com esse substrato, as substâncias precursoras sofrem decomposição pirolítica, ocorrendo reações químicas que dão origem ao composto desejado. A composição dos filmes formados pode ser controlada pela concentração dos constituintes da solução precursora (Ohring, 1991). A energia térmica necessária para que ocorra a reação química, provém do contato com o substrato previamente aquecido.

Diferentes tipos de atomizadores podem ser adaptados à técnica de spray pirólise, sendo os mais utilizados: eletrostático, o ultrassônico e o de ar comprimido.

➤ Parâmetros de Deposição

As propriedades adquiridas pelos filmes produzidos dependem, sobretudo, das condições nas quais foram depositados, ou seja, da escolha dos parâmetros de deposição. Na técnica de spray-pirólise os parâmetros de deposição são:

- Composição da solução precursora - ( % at.)
- Fluxo da solução precursora -  $\phi$  (ml/min)
- Temperatura do substrato - ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Distância do bico atomizador - (cm)
- Pressão do gás de arraste - ( $\text{kgf/cm}^2$ )
- Tempo de deposição – (min)

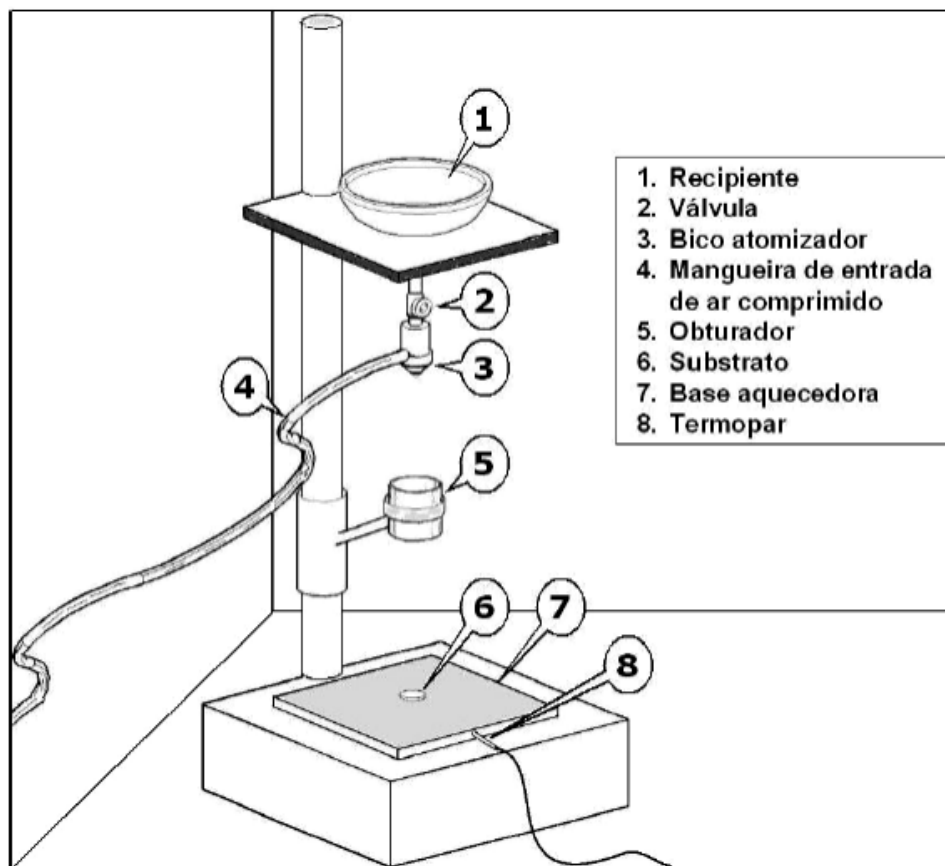


Figura 2.31- Figura esquemática do método spray-pirólise pressurizado (Rabelo, 2009).

A técnica de spray-pirólise possui grande versatilidade, pois variando-se a solução precursora e os parâmetros de deposição é possível produzir filmes com propriedades diferentes. O processo de dopagem pode ser feito na preparação da própria solução precursora.

A técnica de spray-pirólise produz filmes com aplicações diversas, a exemplo no ramo da eletrônica com dispositivos fotovoltaicos, display, sensores, entre outros. Todavia, a técnica de spray-pirólise apresenta também algumas desvantagens, como a dificuldade em se controlar a homogeneidade e o tamanho de grão dos filmes produzidos, devido ao fato da temperatura da reação depender da temperatura do substrato (Ohring, 1991).

Muitos são os fatores favoráveis da técnica de spray-pirólise, do ponto de vista econômico é considerada de baixo custo, pois apresenta pequeno gasto energético, dispensa sistema de vácuo, os equipamentos e matérias-primas não possuem alto valor agregado. A técnica permite deposições em grandes áreas e oferece reprodutibilidade dos filmes depositados (Ohring, 1991). Estes fatores tornam a esta técnica altamente viável para produção de células solares, pois o custo de produção deste dispositivo, na forma de filme, torna-se muito reduzido.

### 2.10.3- Deposição a Partir de Líquidos

#### ➤ Sol-Gel

O método de deposição por Sol-Gel consiste em dois processos distintos de deposição, o processo *dip-coating* e *spin-coating*, a figura 2.32 apresenta estes dois processos.

O processo *dip-coating* consiste basicamente na imersão e emersão do substrato na solução coloidal e em seguida em seu aquecimento com o objetivo de causar a evaporação do solvente para formação do filme. Já o processo de *spin-coating* consiste em após a preparação da solução coloidal, a mesma seja depositada sobre o substrato com uma rotação de 2500 a 3000 RPM no intervalo de 30 segundos a 1 minuto, sendo posteriormente colocada no forno para que ocorra a evaporação do solvente e remoção de resíduos orgânicos.



A economia desta técnica em relação aos demais métodos é sua principal vantagem, pois não é necessária a utilização de uma grande variedade de equipamentos, além da possibilidade da cobertura de grandes e pequenas áreas.

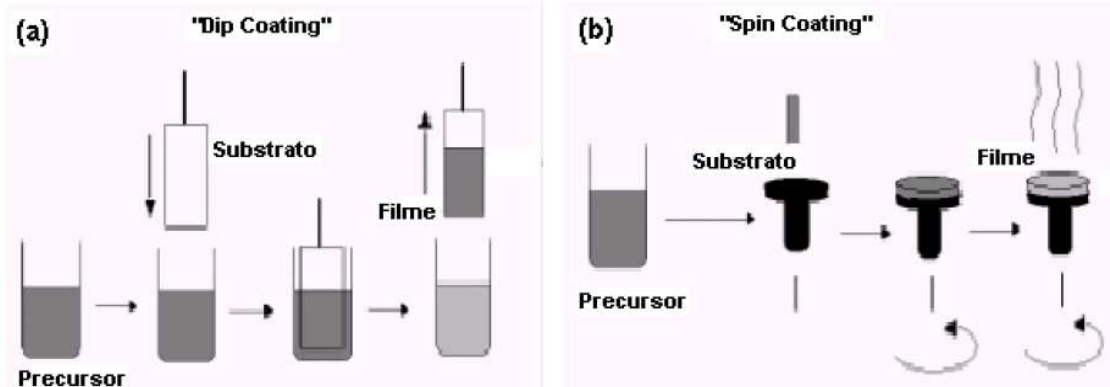


Figura 2.32- Visão geral mostrando a síntese pelo método sol-gel. (a) Filmes a partir de um sol coloidal. (b) a partir de um pó de sol coloidal transformada num gel (Nassar, E.J. *et al.*, 2003).

Dentre as muitas tecnologias já disponíveis e as em fase de pesquisa e desenvolvimento na área de células solares, a tecnologia das células fotovoltaicas de filmes destaca-se por utilizar uma quantidade menor de material, reduzindo o consumo de energia durante a produção das células. Diante disto, torna-se imprescindível a busca sobre estudos de novos materiais e técnicas de deposição, assim como as sínteses de nanomateriais semicondutores, visando o avanço nessa área do conhecimento.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

## 3.1 – Metodologia

A metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al é mostrada no Fluxograma da figura 3.1 sendo posteriormente discutida separadamente.

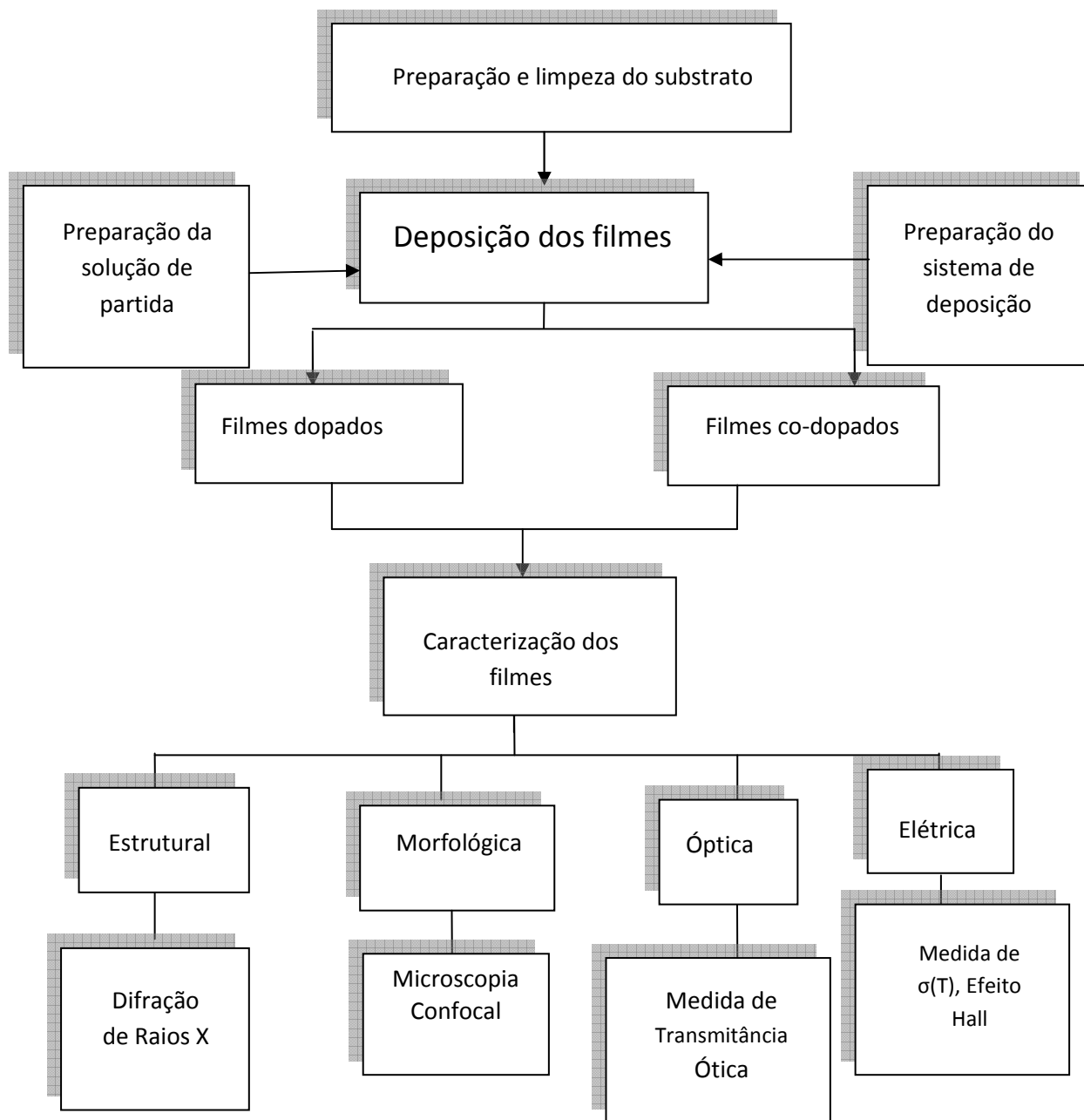


Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia a ser empregada na preparação e caracterização dos filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al.

Os filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al foram depositados via técnica de spray-pirólise pressurizado em substratos de vidro comum. Os parâmetros de deposição tais como: temperatura do substrato, pressão do gás de arraste, tempo de deposição, fluxo da solução, concentração da solução, distância do substrato ao bico, foram determinados em função das propriedades esperadas dos filmes. Os ajustes desses parâmetros objetivaram principalmente que os filmes tenham uma boa aderência e homogeneidade em relação ao substrato utilizado.

### 3.1.1- Preparação e Limpeza do Substrato

Os substratos passaram por um processo de limpeza de acordo com a ordem de procedimentos a seguir:

- Lavagem das lâminas com água deionizada e detergente neutro.
- Fervura em água deionizada durante o tempo de 30 minutos.
- Posteriormente ao processo de fervura as lâminas já resfriadas foram postas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de ultra-som por 15 minutos.
- Por fim foi realizada a secagem das lâminas, através de sopro de ar comprimido filtrado ou nitrogênio gasoso comercial.

### 3.1.2 - Preparação da Solução Precursora

Os filmes ZnO:N e ZnON:Al foram produzidos a partir de uma solução de acetato de zinco 0,1 M diluída em água deionizada e álcool isopropílico na proporção 1:3. Para a preparação de 01 litro de solução de acetato de Zinco 0,1M, foram utilizados 21,95g de acetato de zinco bi-hidratado  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  diluído em 250 ml de água deionizada e 750 ml de álcool isopropílico.

Os elementos químicos dopantes foram o N e Al, para produção de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al. Os filmes de ZnO 0,1M foram dopados com N nas concentrações atômicas de: 1, 1,5, 2, 2,5 e 3% at., utilizando como reagente o acetato de amônia. Os filmes de ZnO:N:Al 0,1M foram todos produzidos com 2% at. de N e nas concentrações de 0,5, 1, 1,5 e 2% at. de Al, utilizando cloreto de alumínio.

### 3.1.3 - Deposição de Filmes

A deposição dos filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al desta tese foram realizadas na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF. O procedimento experimental que foi realizado é descrito abaixo:

- A solução precursora deve ser colocada no recipiente do sistema de deposição.
- Ao passar pelo bico atomizador, a solução, cujo fluxo deve ser controlado por uma válvula, recebe o impacto de gás sob alta velocidade através de uma linha de gás nitrogênio comercial ou uma linha de ar comprimido.
- Ao passarem por uma câmara no interior do bico atomizador, um spray cônico será formado. Este spray, formado por pequenas gotículas, descera verticalmente, atingindo o substrato.

Sendo assim, a distância entre o bico atomizador e o substrato pode ser controlada, movendo-se o conjunto recipiente, válvula e bico atomizador ao longo do suporte. A interrupção e liberação da passagem do spray para o substrato são feitas pelo posicionamento adequado de um obturador.

O sistema de aquecimento do substrato é composto de um aquecedor formado de uma base de aço inoxidável, aquecida por um resistor. O isolamento térmico é feito por tijolos refratários, sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio. Através de ajustes em uma fonte AC regulável é realizado o controle da temperatura. A monitoração da temperatura é feita através de um termopar do tipo K (Cromel-Alumel), conectado a um milivoltímetro digital. Todo o processo de deposição de filmes ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão.

Uma representação do aparato experimental da técnica de spray-pirólise é apresentada na figura 3.2.

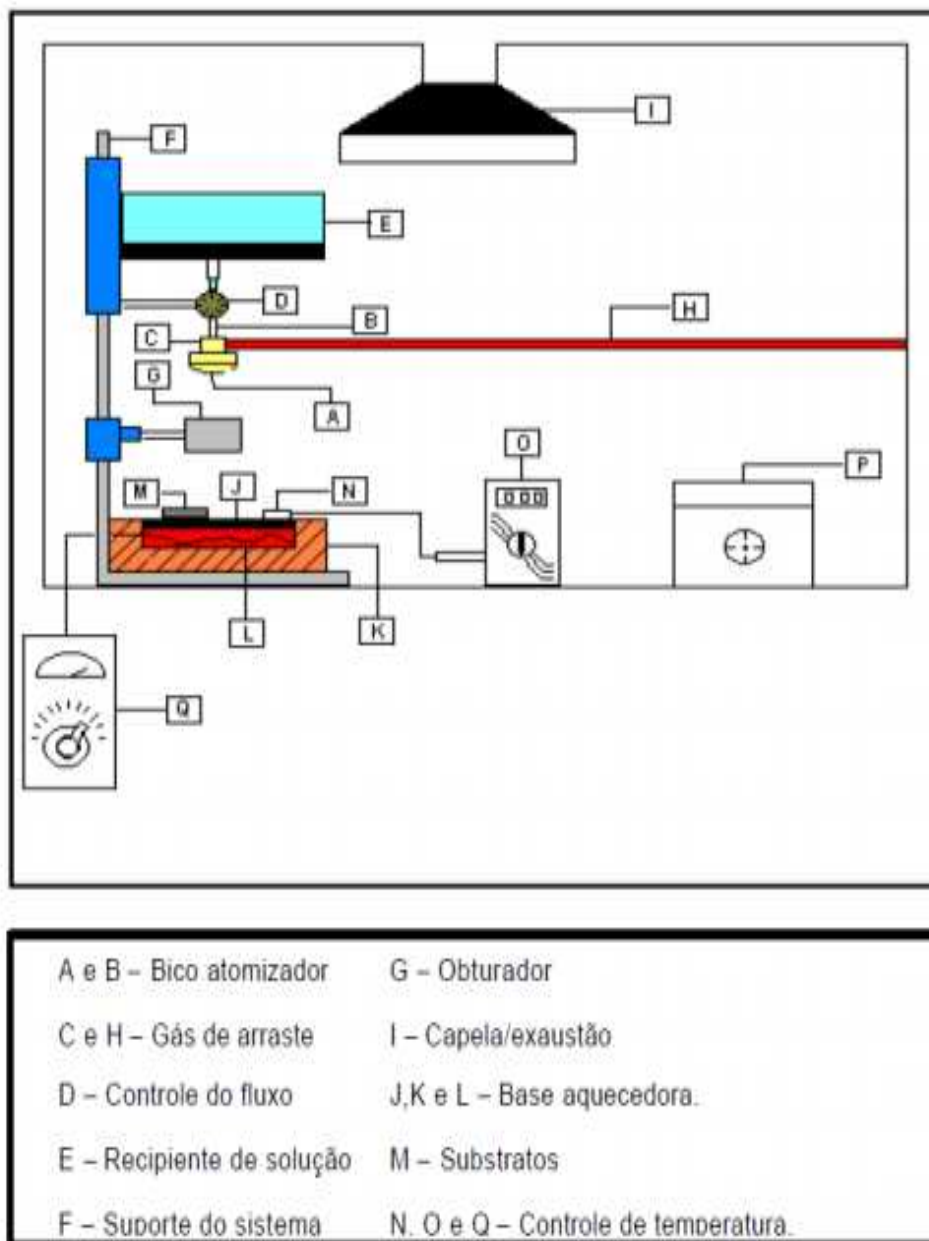


Figura 3.2 - Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

### 3.1.4- Parâmetros Experimentais Utilizados

Os parâmetros experimentais da técnica de spray-pirólise utilizados neste trabalho foram:

- Concentração de dopante – Foram produzidos filmes de ZnO:N nas concentrações de: 1, 1,5, 2, 2,5 e 3% at.
- Concentração de co-dopante – Filmes de ZnO:N:Al foram depositados na concentração de 2% at. de N e nas concentrações de 0,5, 1, 1,5 e 2% at de Al.
- Temperatura de substrato – Filmes de ZnO:N a 1, 1,5, 2, 2,5 e 3% at. foram depositados na temperatura de 400°C. Os filmes dopados a 2% at. de N foram analisados também nas temperaturas de 450 e 500°C. Os filmes co-dopados ZnO:N:Al foram todos depositados a 400°C.
- Tempo de deposição – Filmes de ZnO:N a 1, 1,5, 2, 2,5 e 3% at. foram depositados nas temperaturas de 400°C durante 30 minutos. Os filmes de ZnO:N 2% at. em temperaturas de 450 e 500°C também foram depositados por 30 minutos, e também, filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C, foram depositados durante de 10 e 20 minutos. Os filmes co-dopados de ZnO:N:Al foram todos depositados durante 30 minutos.

### 3.2- Caracterização de Filmes

#### 3.2.1 - Caracterização Morfológica

Foi utilizado o Microscópio de Varredura a Laser (Confocal), marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 3D, operando com um laser de 405 nm e um conjunto ótico, gerando aumentos da ordem de até 17091 vezes. O equipamento se encontra disponível no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF, com o objetivo de se obter imagens com maiores resoluções para ser possível identificar, por exemplo, micro-rugosidades, micro-defeitos, entre outras características dos filmes. A espessura dos filmes foi determinada através da análise da secção transversal. Foram realizadas várias medidas em posições diferentes da secção transversal da amostra e realizando uma média para o resultado, possibilitando com isso a análise de erro da medida.

### 3.2.2 – Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de difração de raios X, com o método do pó, onde a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável. Com este método conseguiu-se determinar a estrutura cristalina, as fases presentes nos filmes e a orientação preferencial de crescimento dos grãos. O difratômetro de raios X, utilizado para a caracterização estrutural dos filmes foi o DRX 7000 marca Shimadzu, com tubo de cobre e monocromador de grafite, do Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF. Os parâmetros utilizados na análise de filmes de ZnO por DRX foram:

- Faixa de varredura: 20-70°
- Velocidade de varredura: 2,0 (graus/min)

#### 3.2.2.1 - Análise dos Tamanhos dos Cristalitos

Para a análise dos tamanhos dos cristalitos, foi utilizada a equação 40, equação de Debye- Scherrer (Sherrer, 1918). A aplicação da equação de Scherrer permite a determinação de um comprimento de correlação para espalhamento coerente que pode ser considerado, em primeira aproximação, como sendo o tamanho de grãos.

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{eq.40})$$

Onde,

- $D_{hkl}$  é o tamanho do cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade (hkl) na direção de raios X;
- k é uma constante relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material usualmente 0,9.
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, no caso  $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ ;
- $B_{hkl}$  é a largura de pico a meia altura;
- $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg.

### 3.2. 3– Caracterização Ótica

#### 3.2.3.1 - Medida da Transmitância Ótica

A variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda incidente será o método utilizado neste trabalho para caracterização ótica dos filmes produzidos. O espectro de transmitância foi obtido por meio de um espectrofotômetro modelo ZEISS VIS / UV SPECORD 500, que se encontra no LCQUI/CCT/ UENF. Foi utilizada a faixa de comprimento de onda de 300 a 900nm.

#### 3.2.3.2 - Medida do Coeficiente de Absorção

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 pela equação 41 como:

$$T = \frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha e} \quad (\text{eq.41})$$

onde:

T – transmitância ótica

R- energia refletida

I – energia transmitida

$\alpha$  - coeficiente de absorção

$I_0$  – energia incidente

e – espessura do filme

Desprezando as reflexões, a equação 41 se reduz a equação 42:

$$T = e^{-\alpha e} \quad (\text{eq.42})$$

Logo, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) pode ser definido através da equação 43:

$$\alpha = \frac{-\ln T}{e} \quad (\text{eq.43})$$



Segundo Rezende (2009), o inverso do coeficiente de absorção de filmes fotocondutores deve ser da ordem de  $10^4$ cm, o que possibilita que toda luz seja absorvida na espessura de poucos  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.3.3 - Medida da Energia do Gap Ótico

Para se determinar o GAP ótico de um filme de transições diretas, por exemplo do ZnO, pode-se utilizar a teoria desenvolvida de transições diretas aplicada em materiais isolantes, em que o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) do material é uma função parabólica da energia incidente e o GAP ótico, de acordo com a equação 44 (Tauc, 1972);

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{eq.44})$$

Onde C é função do índice de refração de matéria, 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 ( $h\nu$ ). Desta forma, determina-se o valor do GAP ótico quando  $\alpha(h\nu)=0$ .

### 3.2.4 - Caracterização Elétrica

#### 3.2.4.1 - Medida da Variação da Condutividade Elétrica em Função da Temperatura.

As medidas de variação da condutividade elétrica dos filmes foram realizadas inicialmente por meio da montagem de um circuito elétrico de medida, utilizando-se um ohmímetro, um termopar tipo K, fios de cobre, um multímetro em cada escala de temperatura, uma chapa aquecedora e cola de prata.

Para a execução das medidas, a amostra é colocada sobre a chapa aquecedora, cuja temperatura é controlada por meio de uma fonte AC, com uso de um termopar e um multímetro. A amostra é então conectada ao circuito de medida por meio de dois contatos ôhmicos coplanares, que são estabelecidos por meio dos fios de cobre aderidos ao filme pela cola de prata.

As medidas de resistência elétrica (R) são realizadas em intervalos decrescentes de  $25^\circ\text{C}$  partindo-se da temperatura inicial de  $600^\circ\text{C}$  até aproximadamente a temperatura de  $175^\circ\text{C}$ . Os valores obtidos são transferidos para uma planilha onde com

auxílio do software de tratamento de dados são constituídas as curvas de condutividade com o inverso da temperatura. A partir de então, é possível determinar a energia de ativação (coeficiente angular da reta), através da equação de Arrhenius, apresentada no item 2.21, vide equações 33 e 34.

#### 3.2.4.2 - Medida de Efeito Hall

As medidas de efeito Hall, que foram imprescindíveis para a determinação do tipo de condução do filme semiconductor produzido assim como a mobilidade eletrônica, a concentração de portadores e a resistividade de folha, foram realizadas com a utilização do equipamento BioRad HL5500 do Laboratório de Filmes Finos do IME-RJ.

A figura 3.3 apresenta o equipamento utilizado, o qual emprega o método de van der Pauw.

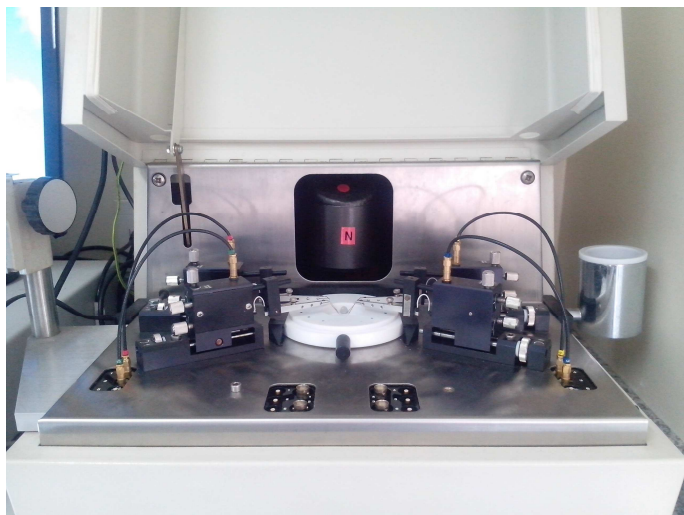


Figura 3.3- Equipamento utilizado para medida de Efeito Hall no laboratório de células solares do IME/RJ.

Tal método utiliza uma amostra quadrada, com contatos nos quatro vértices. Aplica-se uma corrente em dois vértices adjacentes e mede-se a tensão nos outros dois repetindo-se o procedimento para os outros dois vértices conforme arranjo mostrado na figura 3.4.

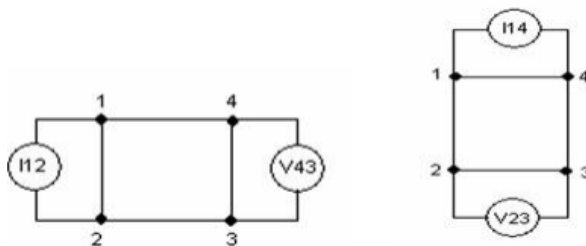


Figura 3.4- Arranjo para medidas elétricas mostrando as permutações entre os contatos.

A resistência superficial é então dada pela equação 45:

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \left( \frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right) F(Q) \quad (\text{eq.45})$$

Em que:  $V_{43}$  e  $V_{23}$  são os potenciais entre os vértices 4-3 e 2-3;  $I_{12}$  e  $I_{14}$  são as correntes aplicadas entre os vértices 1-2 e 1-4, respectivamente.  $Q$  é o fator de simetria dado pela equação 46 e  $F$  é o fator de correção dado pela equação 47. O fator de simetria  $A$  é a razão entre os valores de voltagens para dois pares com um contato comum, como mostra a equação 18. Para amostras bem preparadas, geralmente tem-se um valor de  $Q$  menor que 1,2. Contudo, valores de  $Q$  até 1,5 são toleráveis. Valores de  $Q$  maiores que 1,5 resultam de padrões mal definidos, contatos não ôhmicos ou amostras anisotrópicas.

$$Q = \frac{V_{43} I_{14}}{I_{12} V_{23}} \quad (\text{eq.46})$$

$$F = 1 - 0,346757A - 0,09236A^2 \quad (\text{eq.47})$$

O valor de  $A$  é dado pela equação 48:

$$A = \left( \frac{\frac{V_{43}}{I_{12}} - \frac{V_{23}}{I_{14}}}{\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}}} \right) = \left( \frac{Q - 1}{Q + 1} \right) \quad (\text{eq.48})$$

No método de van der Pauw, as amostras a serem analisadas devem ter espessura uniforme e, preferencialmente, um dos padrões mostrados na figura 3.5, sendo o mais recomendado aquele em formato de “trevo de quatro folhas”.

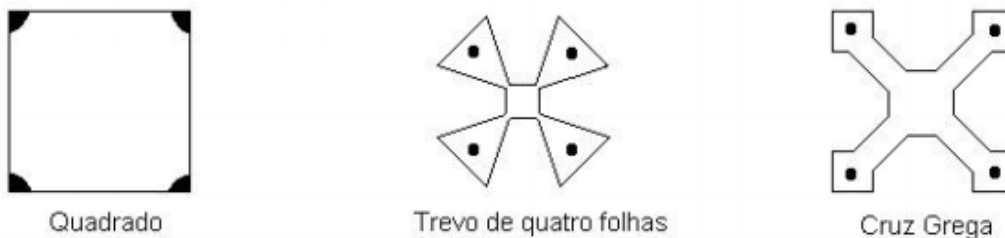


Figura 3.5- Formas típicas de geometria para medidas elétricas usando o método de van der Pauw.

O equipamento HL5500 PC permite a determinação do coeficiente e da mobilidade Hall. Tal equipamento dispõe de um software que verifica os contatos, traça a curva  $I \times V$ , mede a resistividade e realiza medidas Hall. A verificação dos contatos é feita por meio da medida da resistência para todas as permutações possíveis de contatos, utilizando a corrente selecionada, com objetivo de checar se os contatos obedecem à lei de Ohm. Após a verificação dos contatos, é traçada uma curva  $I \times V$ , a qual fornecerá linhas retas e inclinações iguais se os contatos forem todos ôhmicos. Inclinações diferentes indicam uma resistência maior para um par de contatos, mas são aceitáveis desde que o fator de simetria  $Q$  seja menor que 1,5. Para as medidas Hall, as voltagens são medidas para ambas as direções de corrente e suas médias são mostradas.

### 3.2.5- Figura de Mérito

Apesar das propriedades óticas serem as imprescindíveis para aplicação dos filmes na conversão de energia fotovoltaica, há a necessidade de otimização destas propriedades e das propriedades elétricas. Não foi encontrada na literatura nenhuma figura de mérito para tal aplicação, no entanto, foi proposta uma análise, através de um gráfico, que irá relacionar o coeficiente de absorção para o  $\lambda=550\text{nm}$ , e a mobilidade eletrônica do filme. Estas propriedades foram escolhidas por serem as propriedades mais importantes em relação à absorção da luz e o transporte de cargas.

Relacionando estas duas propriedades em um gráfico  $(x,y)$ , quanto mais expressivas forem estas duas propriedades, as coordenadas do ponto se localizarão na parte superior (máxima em  $y$ ) e distante da origem em  $x$  (máxima de  $x$ ).

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Caracterização Estrutural de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al

O difratograma de raios X para o filme de ZnO:N dopado a 2% at. depositado a 400°C e fluxo de 2mL/min é apresentado na figura 4.1. Foi encontrado que os filmes são policristalinos e possuem estrutura hexagonal da wurtzita. Foi possível identificar os picos característicos das fases do ZnO referenciados através do padrão no arquivo JCDPS #79-206, ver anexo I.

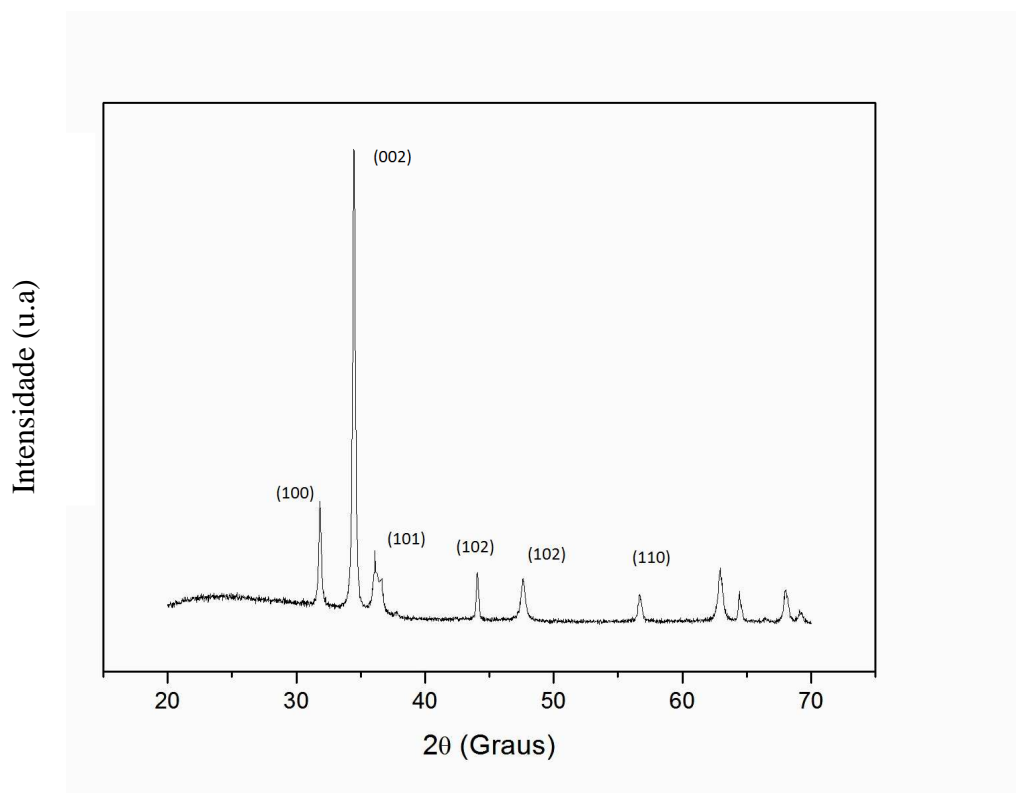


Figura 4.1 – Difratograma de raios X de filme de ZnO dopado com N 2% at. depositado a 400°C.

Pode-se observar na figura 4.1 que o filme dopado a 2% at. possui picos (100), (002), (101), (102) e (110) e direções da estrutura cristalográfica hexagonal do ZnO. O difratograma revelou que o filme tem um forte crescimento preferencial ao longo do eixo-c (002) o qual é perpendicular à superfície do substrato.

Os picos (100), (002) e (101) foram observados por Golshahi et al (2009), assim como a direção preferencial de crescimento (002) para filmes de ZnO:N 0,1M, produzidos pela técnica de spray-pirólise pressurizado. Outros trabalhos retratados na literatura também apresentam a direção preferencial de crescimento (002) para filmes de

ZnO:N produzidos pela técnica pulverização catódica ( Tsai *et al.*, 2008, Li-dan *et al.*, 2011).

A figura 4.2 apresenta o difratograma de raios X referente ao filme de ZnO:N:Al, nas concentrações de 2% at. de N e 1% at. de Al.

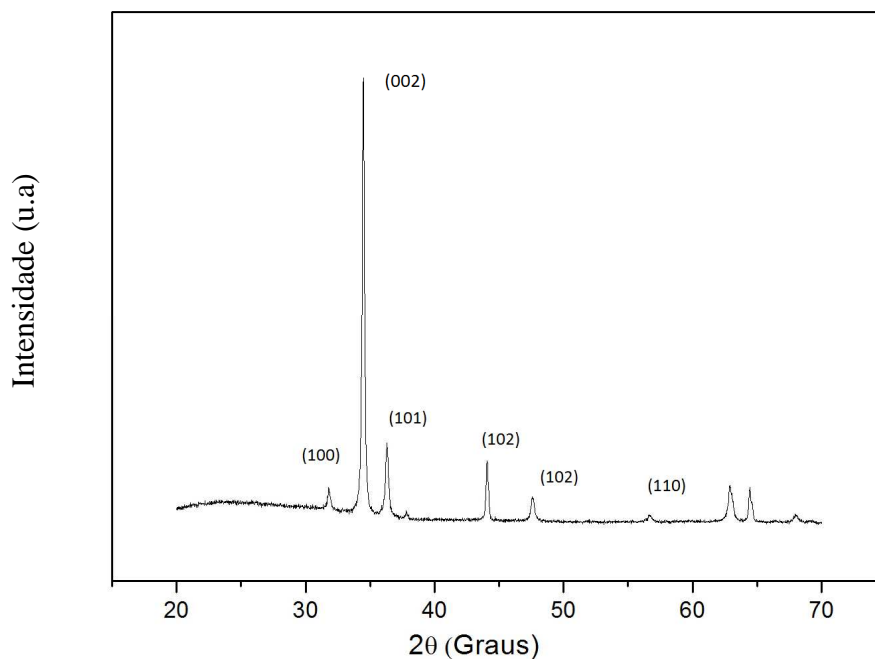


Figura 4.2– Difratograma de raios X de filme de ZnO co-dopado com 2% de N e 1% de Al at., depositado a 400°C.

Os filmes de ZnO:N:Al também apresentam direção preferencial de crescimento (002); segundo Golshahi e Rozati (2011), a intensidade deste pico só é reduzida para altas concentrações de dopantes. Segundo Lu *et al.* (2005), filmes depositados de ZnO:N:Al produzidos por pulverização catódica sobre diferentes substratos: vidro, quartzo, Si e safira, apresentam esta mesma direção preferencial de crescimento. Outros trabalhos que contemplam variações em diversos parâmetros de deposição também apresentaram para os filmes de ZnO:N:Al, a direção preferencial de crescimento (002) (Zhang *et al.*, 2005, Zhuge *et al.*, 2005, Tang *et al.*, 2008).

O detalhamento dos difratogramas de raios X para filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al, podem ser encontrados na tabela 9.

Tabela 4.1 - Valores do ângulo  $2\theta$  e seu plano correspondente.

<i>ZnO:N 2% at.</i>			<i>ZnO/N/Al 2% at N - 1% at Al</i>		
<i>Posição [°]</i>	<b>hkl</b>	<b>Intensidade (u.a)</b>	<i>Posição [°]</i>	<b>hkl</b>	<b>Intensidade (u.a)</b>
31,82	100	1815,92	31,82	100	853,81
34,45	002	7231,32	34,45	002	9514,92
36,15	101	1161,69	36,15	101	1744,95
44,18	102	832,2	44,05	102	1428
47,57	102	835,82	47,73	102	748,46
56,67	110	567,16	56,52	110	432,39

#### 4.1.1- Análise dos Picos de Difração

Foram realizados cálculos do tamanho de cristalito para os picos de maior intensidade dos filmes de ZnO:N 2% at. de N e ZnO:N:Al 2% at. de N e 1% at. de Al, com fluxo de deposição da solução precursora de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos. Os valores encontrados para o tamanho de cristalito foi de 64,7 nm para filmes ZnO:N 2% at. e de 80,6 nm para filmes ZnO:N:Al 2% e 1% at., respectivamente. O cálculo do tamanho do cristalito foi feito a partir da largura de pico a meia altura do pico de maior intensidade (Bhkl). Pode-se observar nos difratogramas que o pico com maior intensidade encontra-se aproximadamente em  $34,5^\circ$ . Através de software foram achados o Bhkl ou (FWHM) e o ângulo de difração de Bragg ( $\theta$ ) por meio do traçado de gaussianas, as quais podem ser observadas na figura 4.3.

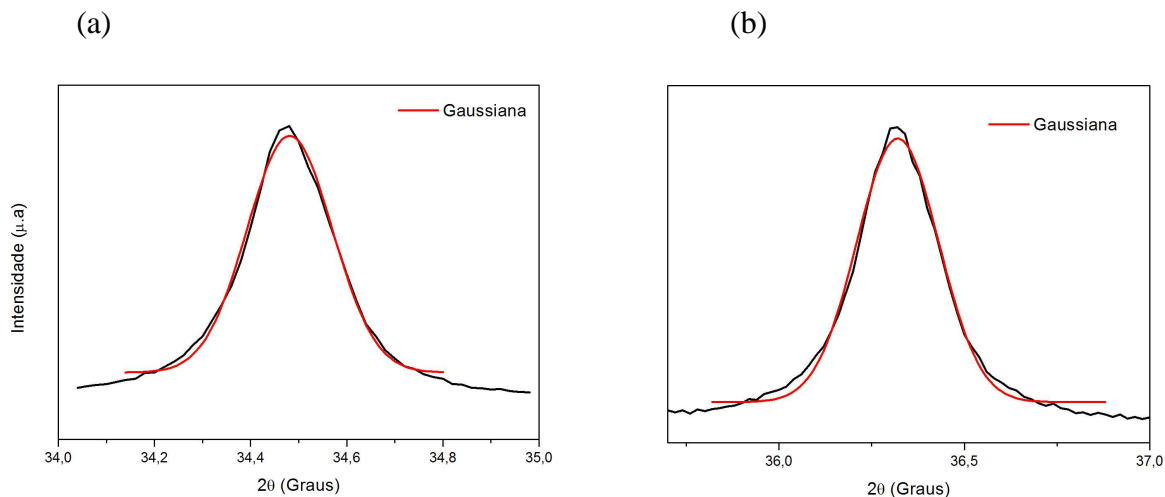


Figura 4.3 – Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios x dos filmes: a) ZnO:N 2% at. e b) ZnO:N:Al 2% at. N e 1% at. Al.

Os tamanhos médios dos grãos ficaram na faixa de dezenas de nanômetros. Este tamanho é favorável, pois grãos menores já não são adequados para atuarem na célula solar como camada absorvedora da radiação, devido à elevada densidade de contornos de grãos, os quais agem como centros de recombinação dos portadores de carga fotogerados (Cruz e San Miguel, 2012). Possivelmente, a aumento do tamanho do cristalito observado no filme de ZnO:N:Al em relação ao filme ZnO:N, pode estar associado à diminuição da segregação de impurezas nos contornos de grãos, devido a presença do Al que colabora para solubilidade do N. A segregação de impurezas reduz a energia livre do sistema como um todo e, por conseqüência diminui a taxa de crescimento. Os resultados encontrados estão dentro dos valores apresentados na literatura como pode ser observado na tabela 5.



## 4.2- Caracterização Morfológica de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al

A caracterização morfológica foi realizada para verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de ZnO dopados e co-dopados. Todos os filmes foram analisados por microscopia confocal em 3D e imagens de topo.

### 4.2.1- Influência da Concentração de Dopante nos Filmes de ZnO:N

As micrografias em 3D dos filmes de ZnO:N em concentrações de 1, 2 e 3% at., depositados por 30 minutos em substrato aquecido a 400°C são apresentadas nas figuras de 4.4- 4.6. As micrografias de topo dos mesmos filmes são apresentadas nas figuras de 4.7- 4.10.

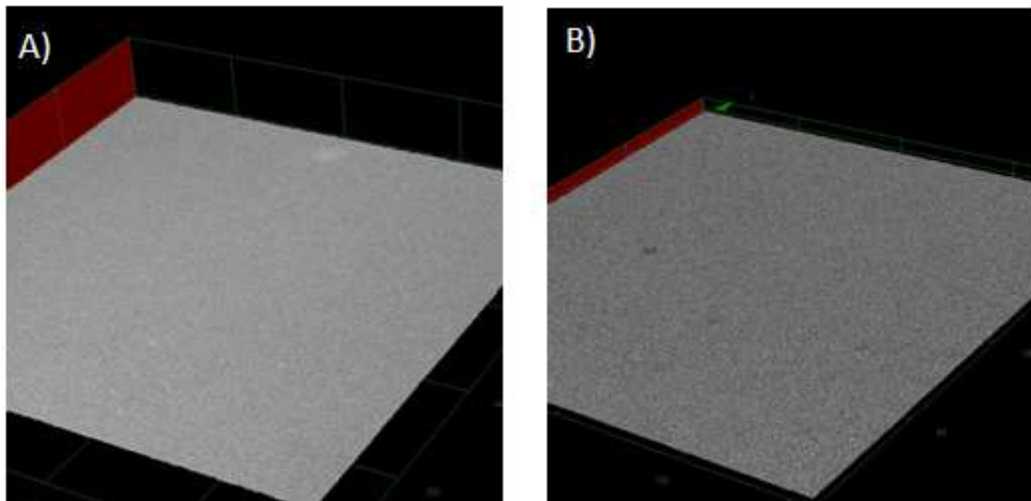


Figura 4.4 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 1% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b)1075X, respectivamente.

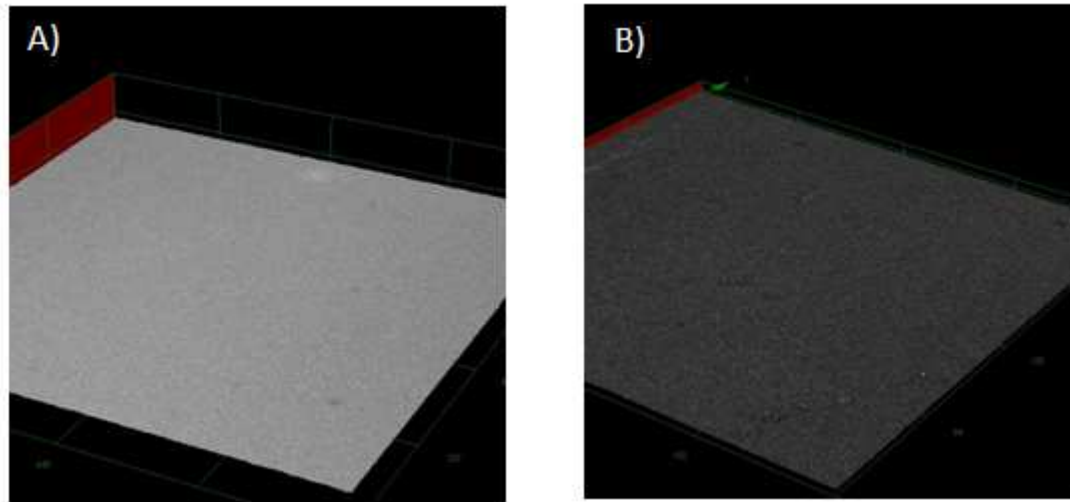


Figura 4.5 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b)1075X, respectivamente.

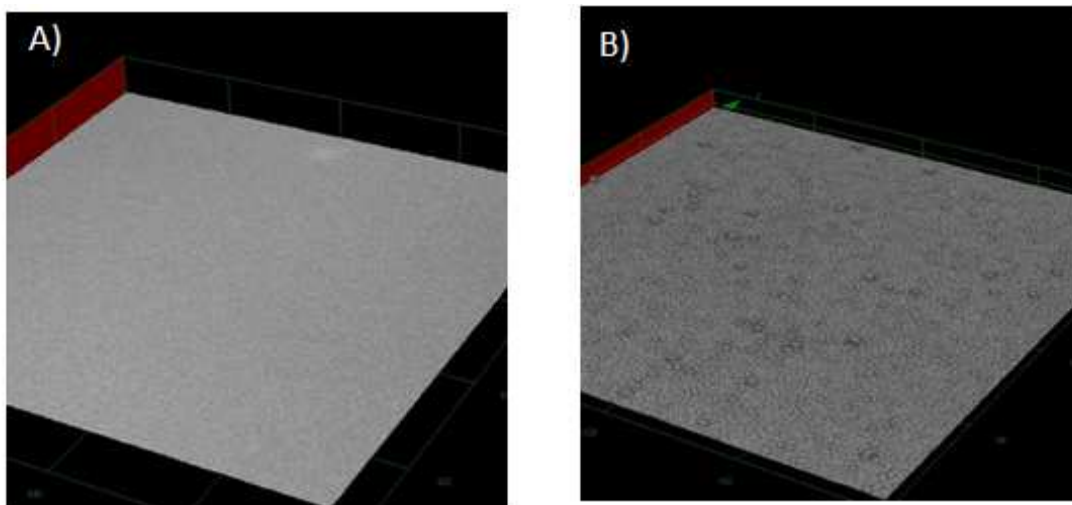


Figura 4.6 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 3% at depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b)1075X, respectivamente.

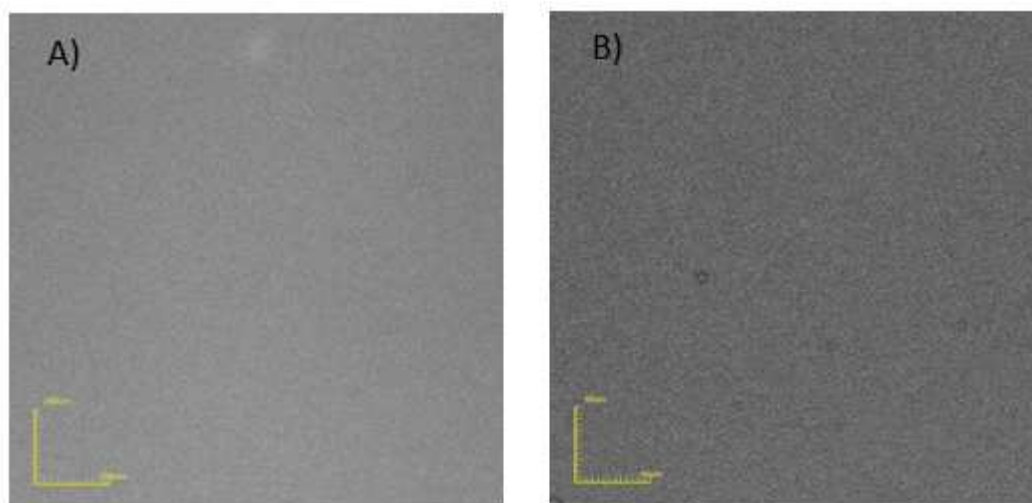


Figura 4.7 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 1% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

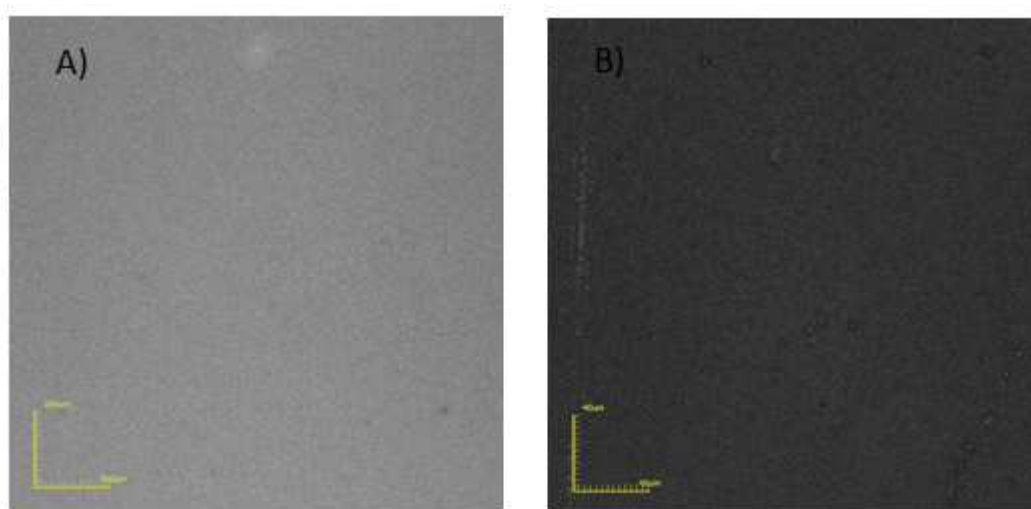


Figura 4.8 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

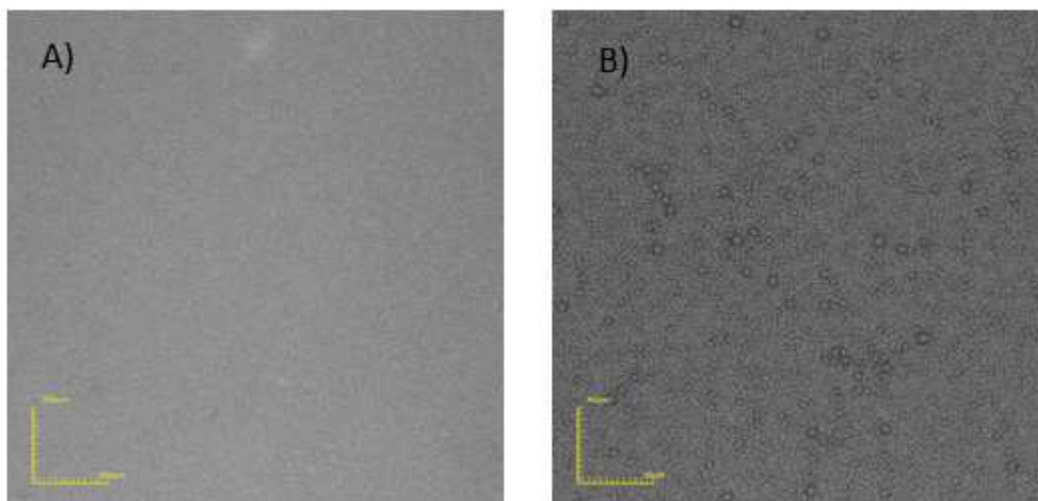


Figura 4.9 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 3% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

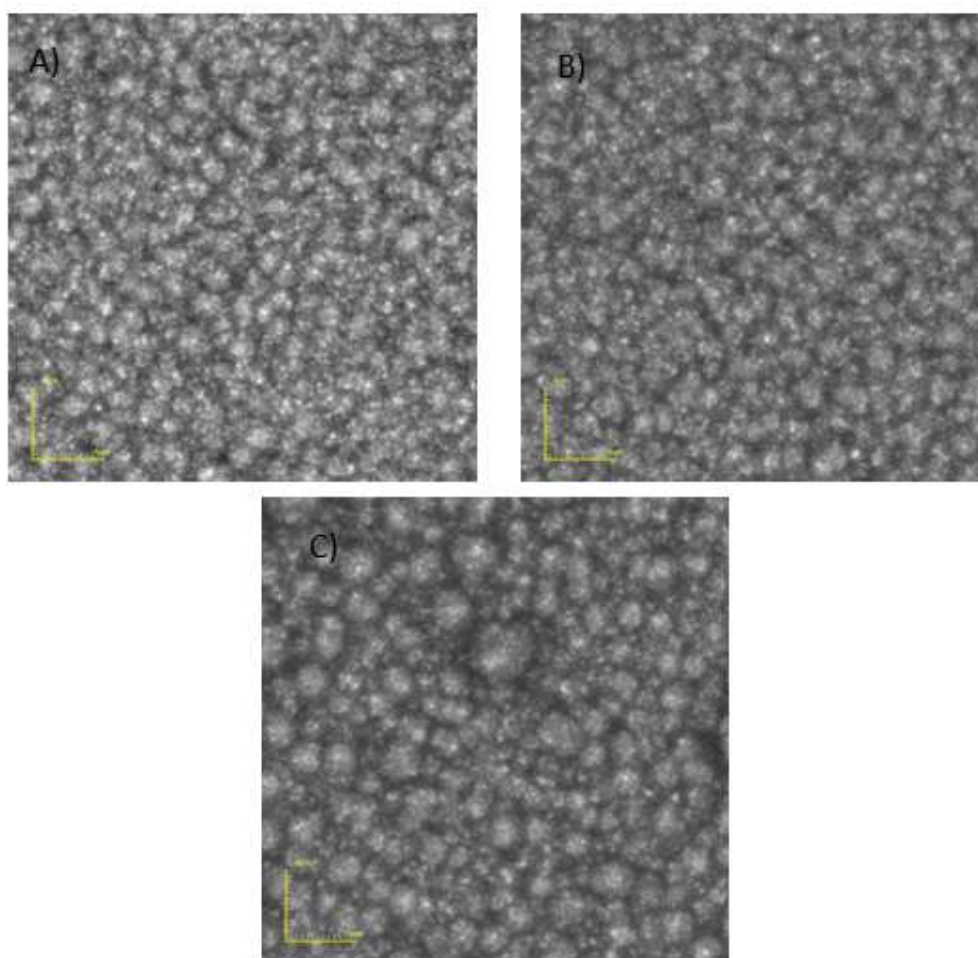


Figura 4.10 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N com (a) 1, (b) 2 e (c) 3% at. depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com aumento de 10682X.

As análises das morfologias dos filmes de ZnO:N a 1, 2 e 3% at. por microscopia confocal revelaram, de um modo geral, que as amostras apresentam-se sem trincas em toda a superfície. Observa-se também que toda a superfície possui um aspecto regular indicando a homogeneidade das amostras. Pode-se notar que com o aumento da quantidade de dopante, os filmes apresentaram uma quantidade maior de partículas de óxido não dissolvidas totalmente, colaborando para a formação de partículas salinas espalhadas pelas superfícies. Isto indica que a utilização de concentrações menores de dopante melhora o aspecto das amostras e parece influenciar positivamente na uniformidade da superfície das mesmas.

Para medir a espessura dos filmes de ZnO:N foram realizadas micrografias da secção transversal das amostras com a utilização do microscópio confocal com ampliações de 216 e 1075X. Para aumentar a precisão dos resultados foram realizadas 3 medidas, em pontos distintos, estimando-se assim o erro de cada espessura. Pode-se observar, como exemplo, a aquisição desta medida através da figura 4.11, do filme de ZnO:N 2% at depositado a 400 °C, com tempo de deposição de 30 minutos e fluxo da solução precursora 2 mL/min. O gráfico da figura 4.12 apresenta os valores da espessura para todos os filmes de ZnO:N em função das diferentes concentrações de N.

Observa-se que a variação do parâmetro concentração de dopante, não influenciou significativamente nas espessuras dos filmes. Com a utilização da barra de erro, nota-se que os valores podem variar de 1,75 até 3,0  $\mu\text{m}$ , com um valor médio das medidas em torno de 2,50  $\mu\text{m}$ . Esta espessura é suficiente para que a absorção da luz ocorra no primeiro micrón da camada do filme, possibilitando assim que não haja transmissão para outras camadas da célula.

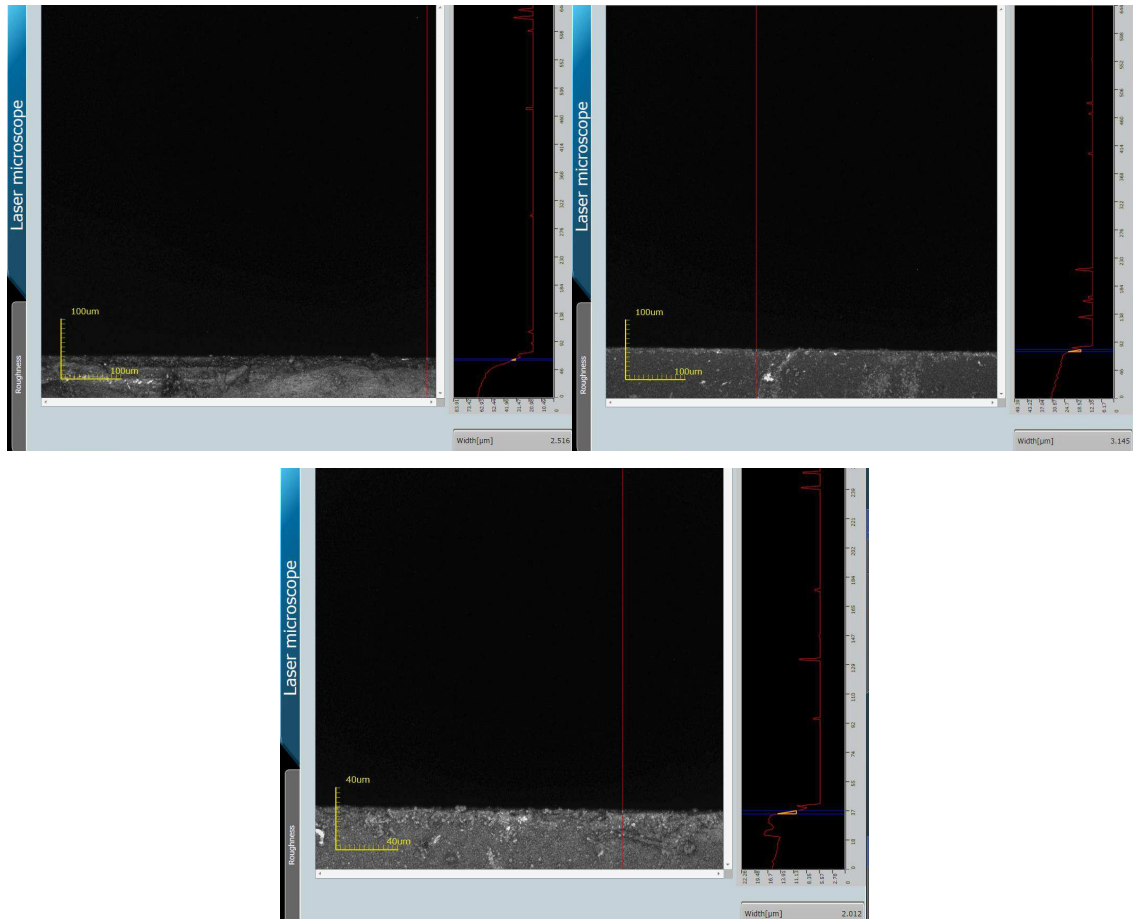


Figura 4.11– Micrografias obtidas por microscopia confocal da seção transversal do filme de ZnO:N a 1% at. depositado a 400°C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos em 3 pontos distintos.

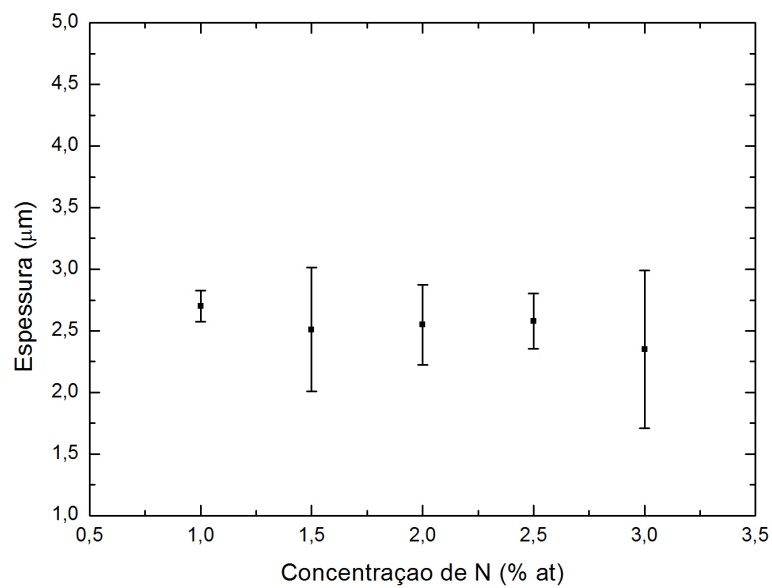


Figura 4.12 – Gráfico das espessuras em função da concentração de dopante N em filmes de ZnO:N depositados a 400°C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.

#### 4.2.2- A Influência da Temperatura do Substrato nos Filmes de ZnO:N 2% at.

A figura 4.13 apresenta as micrografias em 3D com aumento de 1075X dos filmes de ZnO:N a 2% at. depositados em temperaturas de substrato de: 450 e 500°C, respectivamente. As micrografias de topo são apresentadas com aumentos de 216 e 1075 nas figuras 4.14 e 4.15.

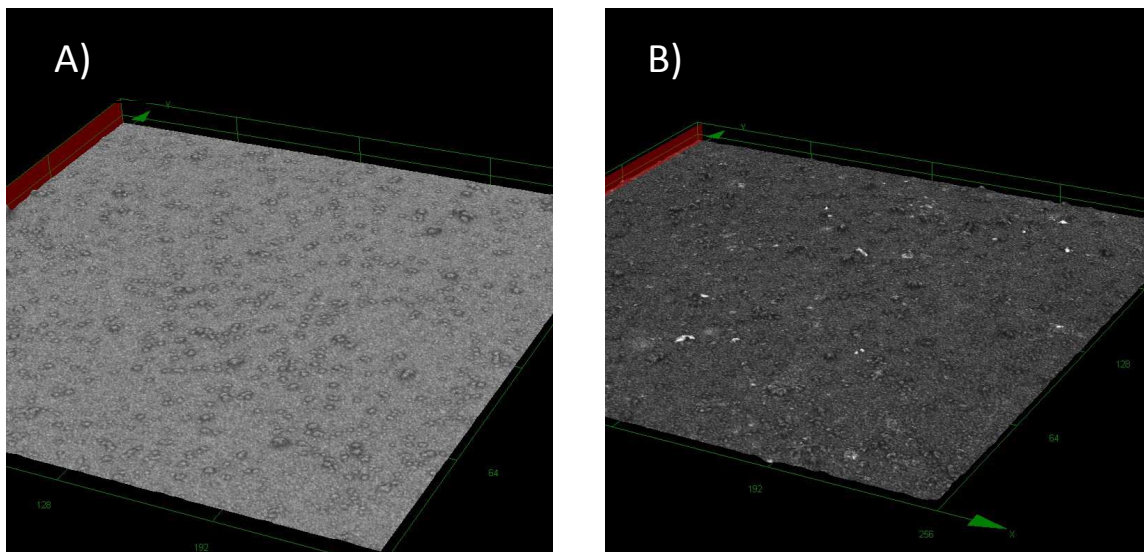


Figura 4.13– Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com temperatura de substrato de (a) 450 e (b) 500°C, respectivamente, com aumento de 1075X.

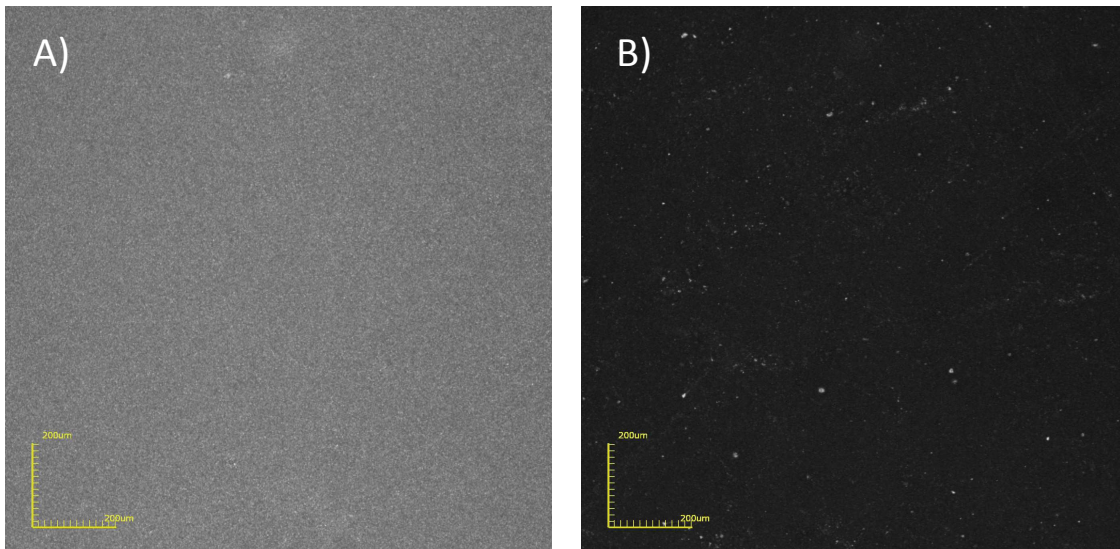


Figura 4.14 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com temperatura de substrato de (a) 450 e (b) 500°C, respectivamente, com aumento de 216X.

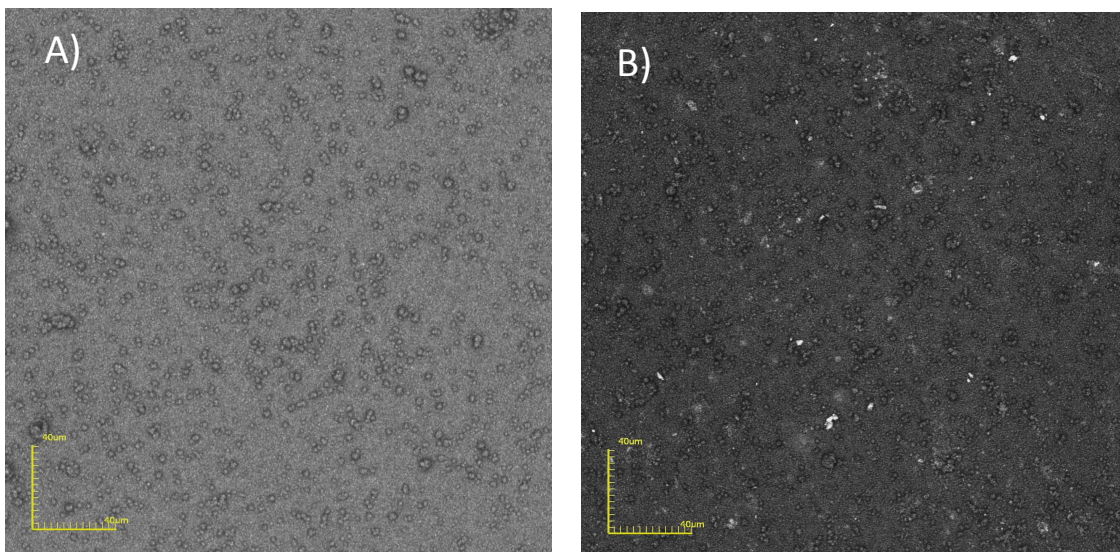


Figura 4.15 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 30 min, com temperatura de substrato de (a) 450 e (b) 500°C, respectivamente, com aumento de 1075X.

Através das micrografias das figuras 4.13-4.15 pode-se observar que as superfícies das amostras apresentam-se sem trincas, mas com a presença de muitas partículas salinas não dissolvidas. Este comportamento pode ser explicado, pois quando



a temperatura é aumentada, mais energia térmica é fornecida ao substrato, provocando o aumento da evaporação do solvente, que acelera o processo de precipitação das partículas salinas (Rodrigues *et al.*, 2008). Zeng *et al.*, 2007 também estudou o efeito da variação da temperatura de substrato de 400-500° C em relação às propriedades dos filmes de ZnO:N, e assim como no presente trabalho, a otimização da temperatura em relação a qualidade da morfologia se encontrou a 400°C .

As espessuras encontradas são apresentadas no gráfico da figura 4.16. A partir dos resultados obtidos, foi verificado que apesar do aumento da temperatura de deposição ter contribuído para redução da espessura dos filmes, a temperatura mais indicada para os filmes de ZnO:N a 2% at. é a de 400°C, por colaborar com a produção de filmes com melhor aspecto em relação a morfologia. Os filmes depositados de ZnO:N a 2% at. a 400°C apresentaram um número reduzido de partículas salinas precipitadas na superfície.

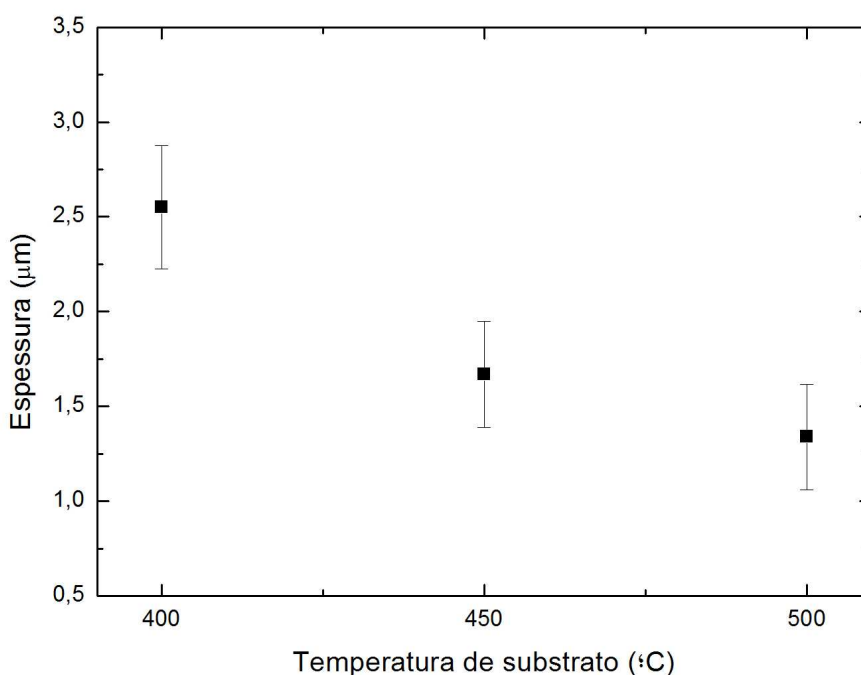


Figura 4.16 – Gráfico das espessuras em função da temperatura de substrato em filmes de ZnO:N 2% at. com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.

#### 4.2.3- A Influência do Tempo de Deposição nos Filmes de ZnO:N 2% at.

As figuras 4.17 e 4.18 apresentam as micrografias em 3D com aumentos de 216 e 1075X, respectivamente, dos filmes de ZnO:N a 2% at. a 400°C depositados em diferentes tempos de deposição: 10 e 20 minutos. As micrografias de topo são apresentadas com aumentos de 216, 1075 e 10682X nas figuras 4.19 e 4.20.

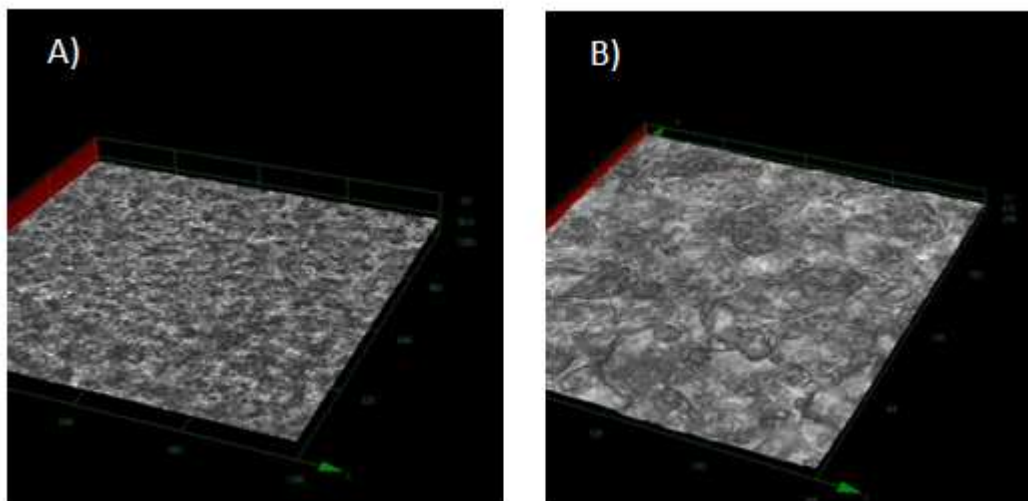


Figura 4.17 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075X.

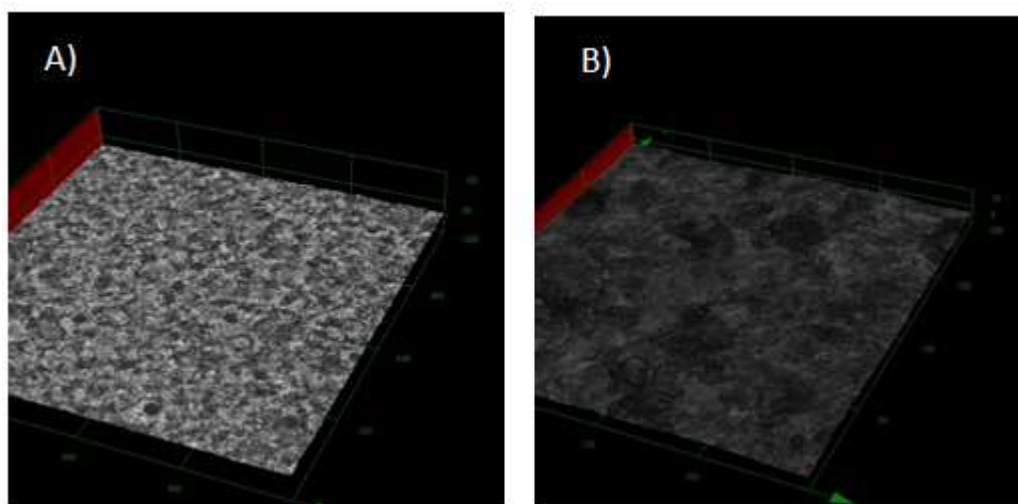


Figura 4.18 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075X.

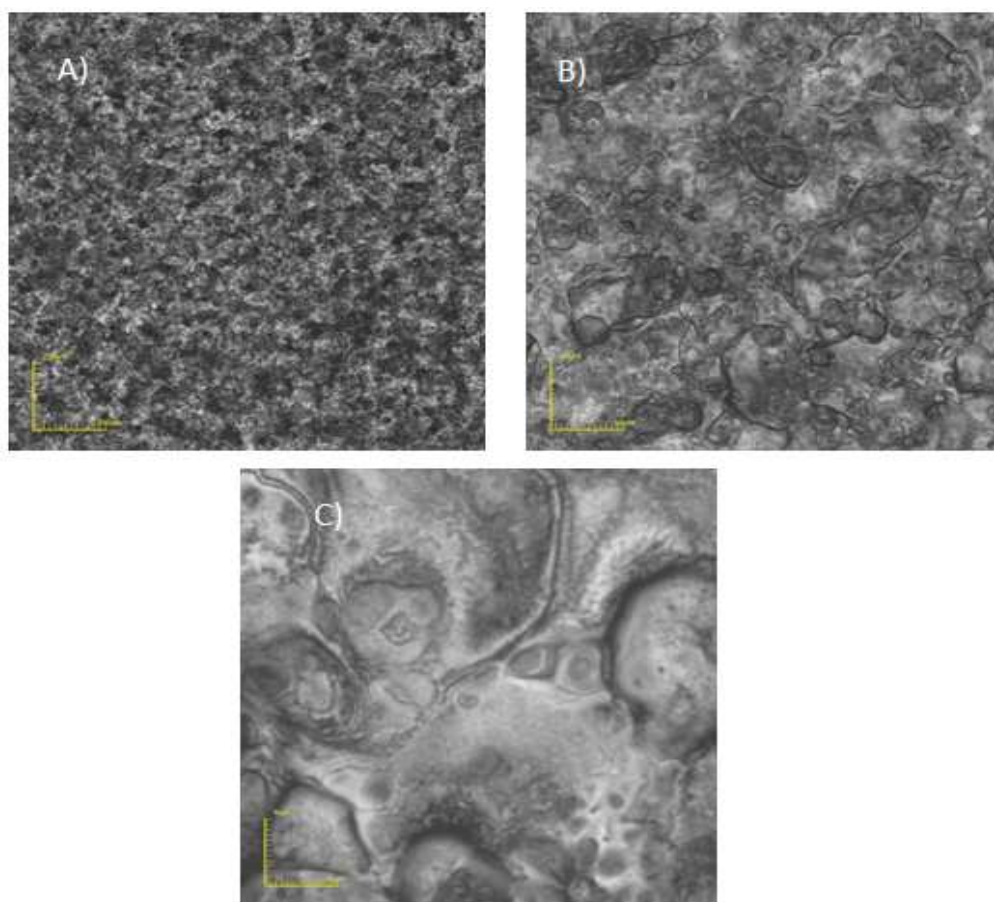


Figura 4.19 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075 e (c) 10682 X.

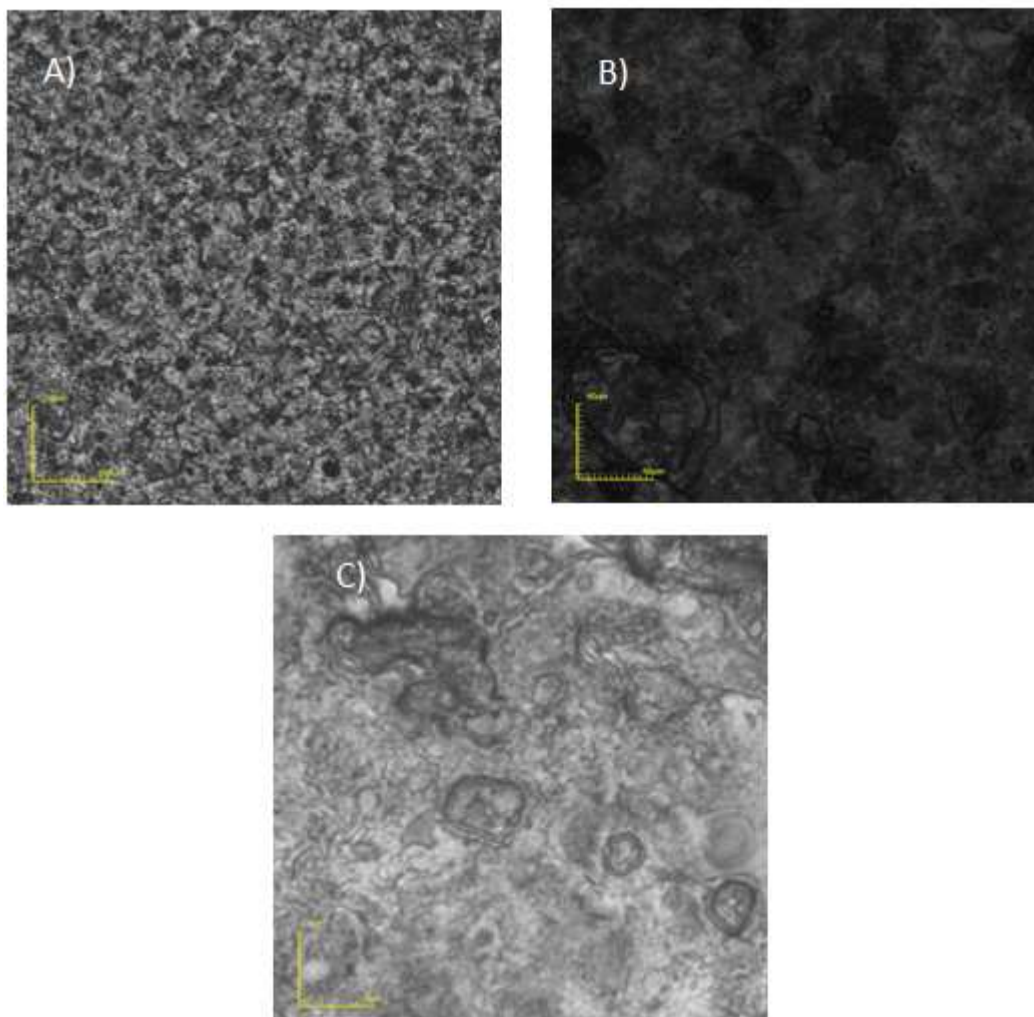


Figura 4.20 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216 e (b) 1075 e (c) 10682 X.

Com a redução do tempo de deposição para 10 e 20 minutos as amostras de ZnO:N 2% at. apresentaram-se mais rugosas quando comparadas com a mesma depositada a 30 minutos, vide figuras 4.8. O aumento da rugosidade pode estar relacionado ao tempo de crescimento do filme, sendo este insuficiente para que os átomos adsorvidos encontrem-se para que ocorram as ligações entre si no processo de nucleação. Sem o encontro de muitos núcleos, o processo de coalescência é reduzido, resultando em filmes com aparência rugosa.

Os filmes depositados com menores tempos de deposição apresentaram-se menos espessos, devido à menor quantidade de material depositada sobre os mesmos. A relação entre as espessuras dos filmes de ZnO:N 2% at depositados a 400 °C, com fluxo

da solução de 2 mL/min em diferentes tempos de deposição, 10, 20 e 30 minutos, é apresentada na figura 4.21

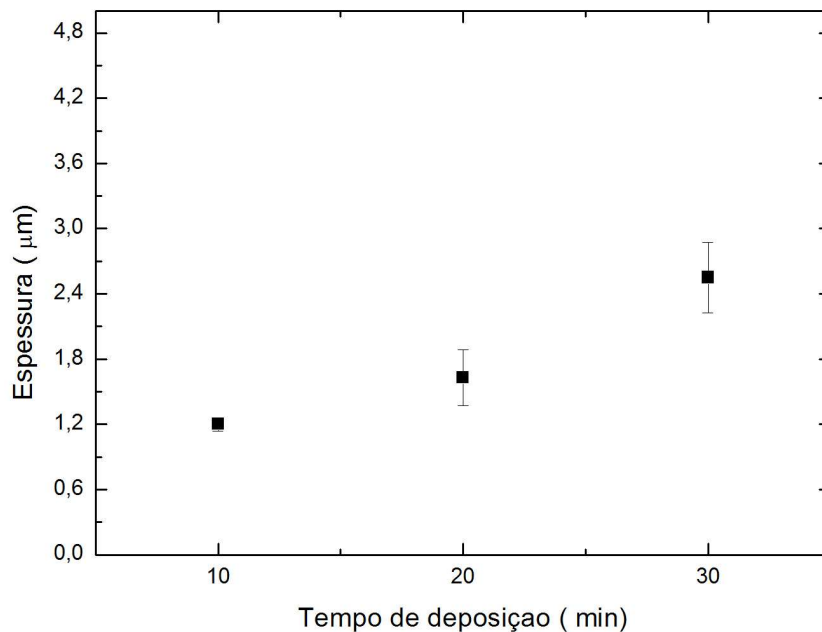


Figura 4.21 – Gráfico das espessuras em função do tempo de deposição de filmes de ZnO/N 2% at. depositados a 400°C, com fluxo de 2 mL/min.

Apesar das amostras depositadas a 10 e 20 minutos terem apresentado menores espessuras, o que pode influenciar no coeficiente de absorção como será descrito no item 4.3.2, morfologicamente elas se apresentaram inviáveis, devido à rugosidade.

#### 4.2.4- Influência da Concentração de Co-dopantes nos Filmes de ZnO:N:Al.

A figura 4.22 apresenta as micrografias em 3D com aumento de 1075X, de filmes de ZnO:N:Al. Todos os filmes foram dopados com a concentração de 2% at. de N, e em concentrações de Al de 0,5, 1, e 2 % at., este filmes foram depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min com tempo de deposição de 30 minutos. As micrografias de topo das mesmas amostras podem ser observadas nas figuras 4.23 e 4.24, com aumentos de 1075 X e 10682X.

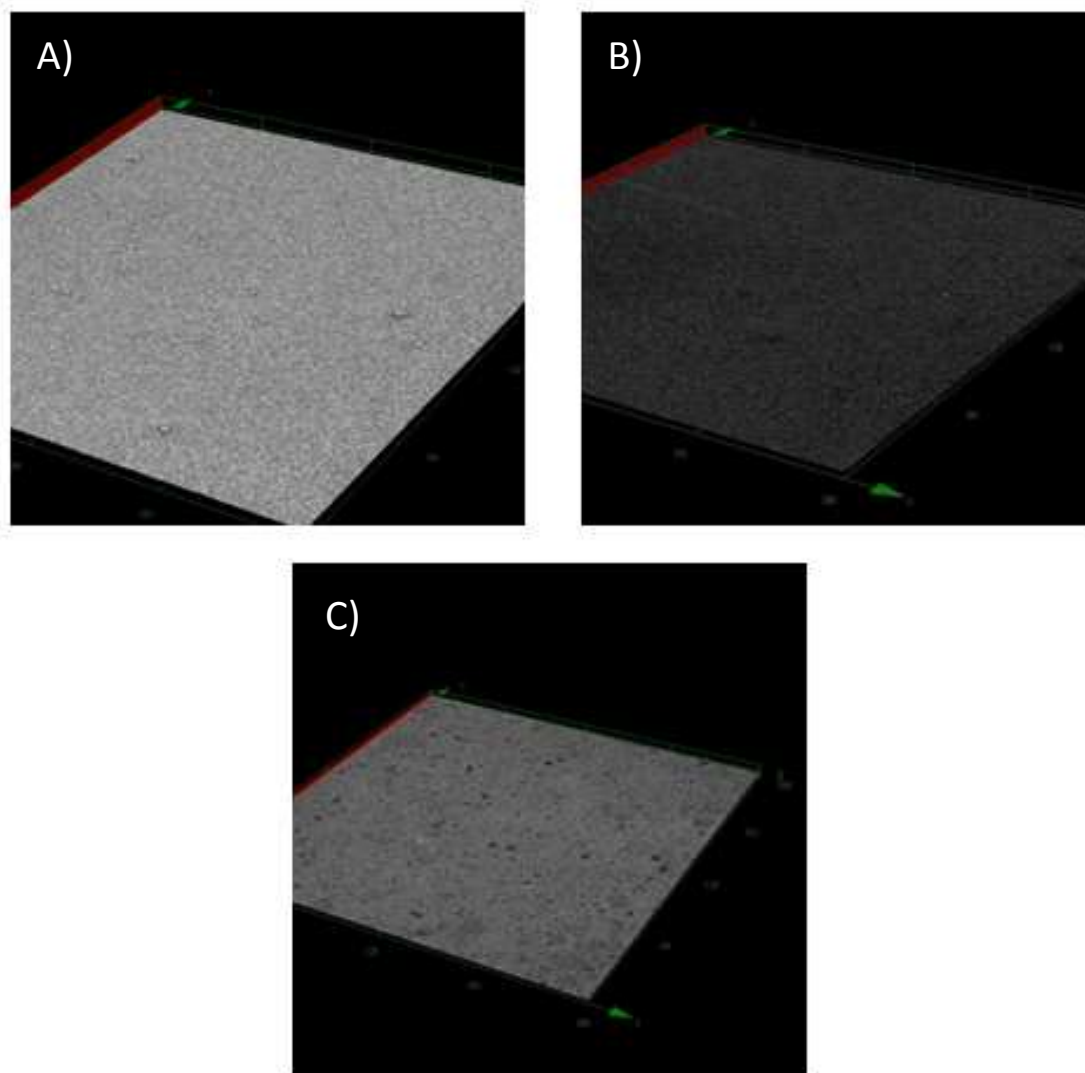


Figura 4.22 – Micrografias em 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 , (b) 1 e (c) 2 % at. de Al, com aumento de 1075X.

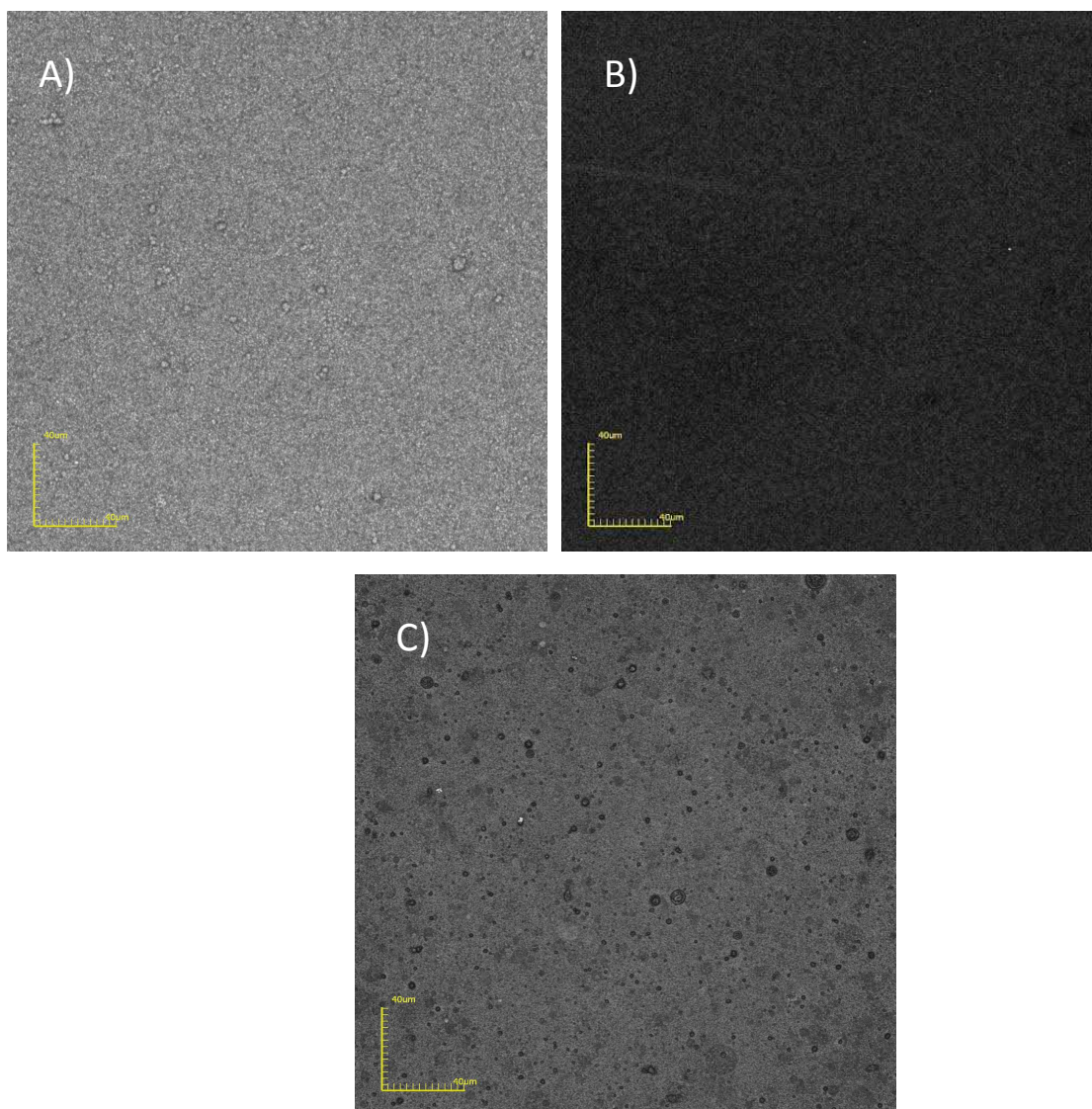


Figura 4.23 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 , (b) 1 e (c) 2 % at. Al, com aumento de 1075X.

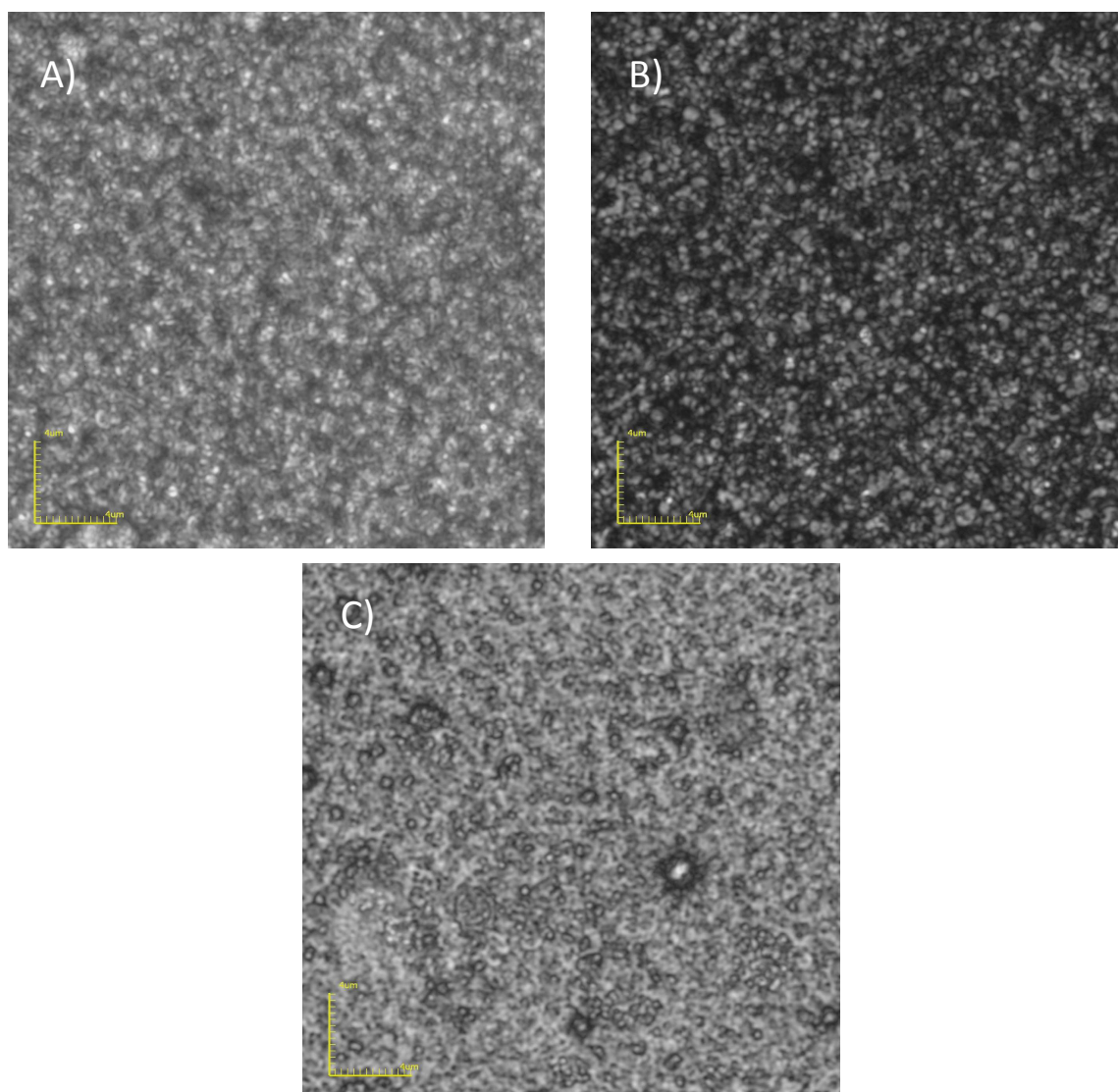


Figura 4.24 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 , (b) 1 e (c) 2 % at. de Al, com aumento de 10682X.

Pode-se observar que com o aumento da concentração de Al de 0,5 para 1,0% at., a densidade dos sais não dissolvidos parece diminuir. Isto pode estar relacionado ao aumento da solubilidade do N ocasionado pela inserção do Al. Observa-se para os filmes de ZnO:N:Al com 2% at. de Al a presença de pontos escuros, que possivelmente são sais não dissolvidos, devido ter se atingido o limite máximo de solubilidade do dopante, fazendo com que o Al atue como um impureza doadora, como será discutido no item 4.4.3.



As espessuras dos filmes de ZnO:N:Al são apresentadas do gráfico da figura 4.25. Pode-se observar que o parâmetro variação da concentração de Al, em filmes co-dopados de ZnO:N:Al, não alterou a espessura das amostras, tendendo ao valor médio de 2,50  $\mu\text{m}$ .

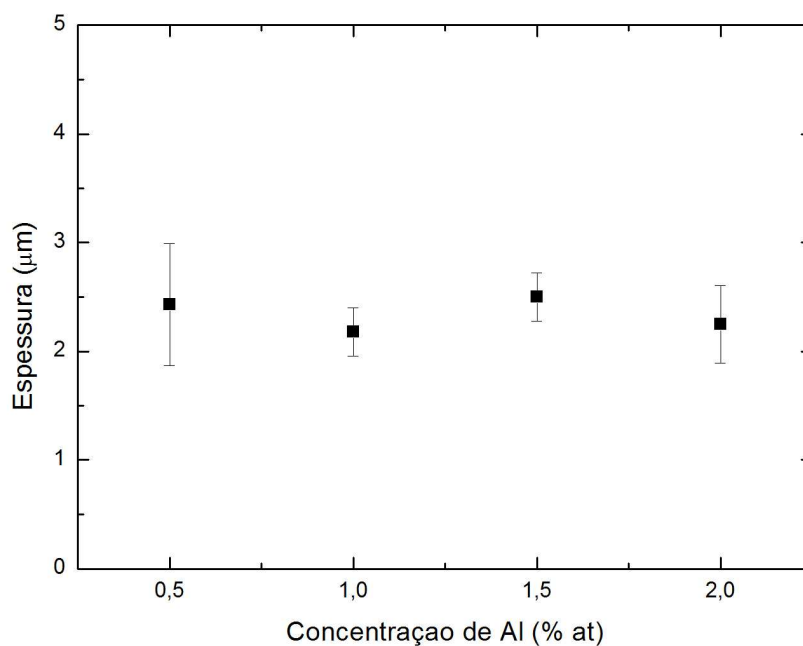


Figura 4.25– Gráfico das espessuras em função da concentração do dopante Al, em filmes de ZnO:N:Al 2% at. de N, depositados a 400°C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.

#### 4.3- Caracterização Ótica de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al

##### 4.3.1- A Influência da Concentração de Dopantes nos Filmes de ZnO:N.

As propriedades óticas analisadas em todos os filmes foram: a transmitância ótica, na faixa espectral de 300 a 1000 nm, o Gap ótico e o coeficiente de absorção. A figura 4.26 apresenta as curvas de transmitância obtidas para filmes de ZnO:N em diferentes concentrações de N.

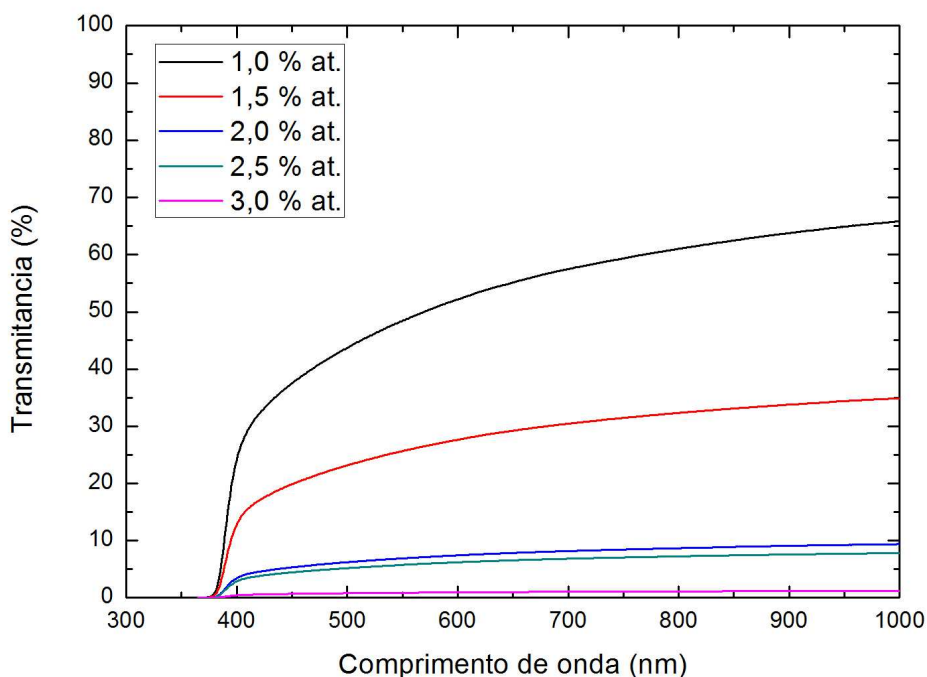


Figura 4.26- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de ZnO:N depositados em função da concentração de dopante, N. Os filmes foram depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

Observa-se através das curvas apresentadas na figura 4.26 que ao se incorporar o dopante N na matriz do ZnO a transmitância diminui consideravelmente em relação a do filme de ZnO intrínseco, que possui uma alta transmitância no espectro visível, em torno de 85%. Isto ocorre porque com o aumento do material dopante na matriz do ZnO aumenta a quantidade de centros absorvedores na amostra, conferindo um aumento na capacidade de absorção da luz. Golshahi et al, 2009 e Golshahi e Rozati 2011, também conferiram a diminuição da transmitância ótica com o aumento da molaridade da solução e da concentração atômica de dopante, respectivamente, em filmes de ZnO:N depositados pela técnica de spray-pirólise pressurizado.

Através da equação:  $(ahv)^{2/n} = C(hv - E_g)$  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:  $hv - ([a(hv)]^2 = 0)$ .

A figura 4.27 apresenta, através da extrapolação da reta, a determinação do GAP ótico para os filmes de ZnO:N com diferentes concentrações de N, depositados a 400°C, com fluxo de 2ml/min e tempo de deposição de 30 minutos.

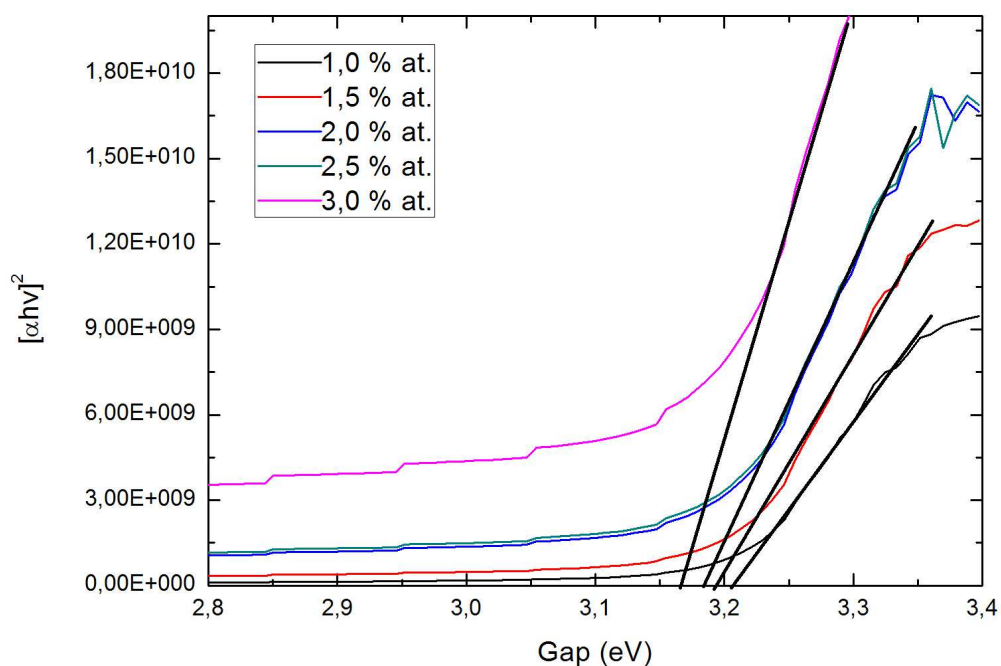


Figura 4.27- Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes de ZnO:N a 1, 1,5, 2, 2,5 e 3% at. de N.

A figura 4.28 apresenta o Gap ótico dos filmes de ZnO:N em diferentes concentrações de N. Observa-se uma leve redução no valor da energia entre as bandas de condução e de valência com o aumento da concentração de N. Todos os valores encontrados estão dentro dos reportados na literatura, que se apresentam entre 3,0 a 3,3 eV (Heiland *et al.*, 1958).

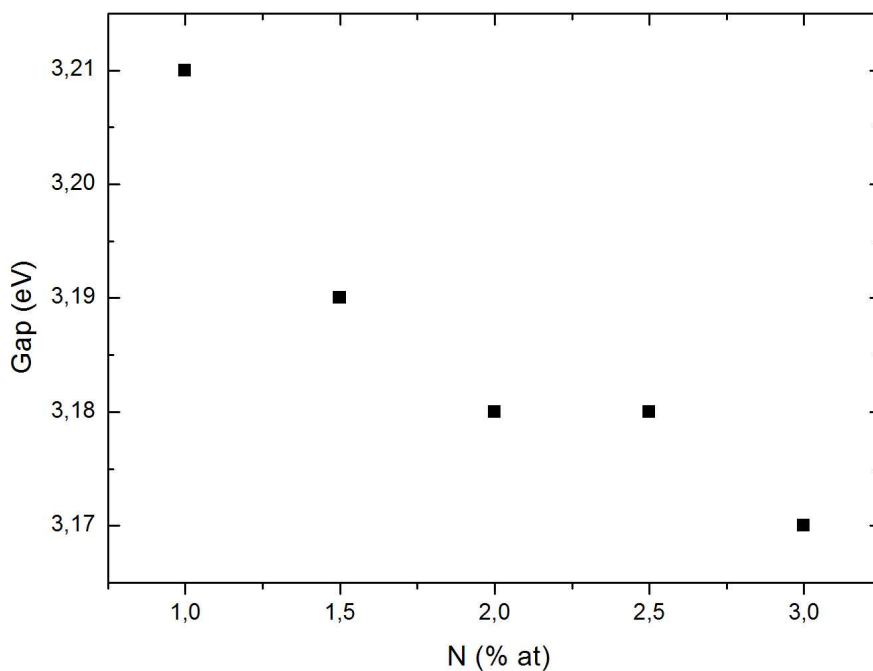


Figura 4.28- Variação do GAP óptico com a concentração de N para filmes de ZnO:N depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

O coeficiente de absorção pode ser determinado pela equação:  $\alpha = \frac{-\ln T}{e}$  .

Observa-se que o coeficiente de absorção tendeu a uma elevação à medida que a quantidade de dopante aumentou. Isto se deve ao fato do maior número de centros absorvedores gerados com o acréscimo de dopantes, visto que as espessuras dos filmes não sofreram grandes variações. A tabela 10 apresenta os valores encontrados para os coeficientes de absorção dos filmes de ZnO:N em diferentes concentrações de N, para o comprimento de onda de 550 nm.

Tabela 4.2- Valores dos coeficientes de absorção em função da concentração de N em filmes de ZnO:N.

<b>Filme ZnO:N (%at.)</b>	<b>Coefficiente de absorção (cm<sup>-1</sup>)</b>
1,0	2,69x10 <sup>3</sup>
1,5	5,42x10 <sup>3</sup>
2,0	1,05x10 <sup>4</sup>
2,5	1,10x10 <sup>4</sup>
3,0	2,00x10 <sup>4</sup>

Os filmes dopados a 2, 2,5 e 3% at. de N apresentaram um elevado valor de coeficiente de absorção ótica ( $> 10^4 \text{cm}^{-1}$ ), o que os tornam materiais promissores para aplicação como camadas absorvedoras em células solares. Porém, apesar o filme dopado a 3% at. ter apresentado o maior valor do coeficiente de absorção, este não possui uma condução tipo p, o que o descarta para aplicação como camada absorvedora do tipo p, como será apresentado no item 4.4.1.

Filmes de ZnO:N a 2 e 2,5% at. conferiram condução tipo p e um elevado coeficiente de absorção, que se encontra dentro da faixa dos coeficientes encontrados na literatura para os filmes de a-Si, CdTe, GaAs, e CIS, que são atualmente filmes considerados como os mais promissores para produção de células solares. Este resultado, inédito na literatura, confere aos filmes de ZnO:N preparados por spray-pirólise pressurizado capacidade de atuarem como camada absorvedora tipo p de células solares.

#### 4.3.2 - A Influência do Tempo de Deposição nos Filmes de ZnO:N 2% at.

A variação do parâmetro tempo de deposição objetiva a redução da espessura do filme a fim de otimizar o coeficiente de absorção. A figura 4.29 apresenta as curvas de transmitância dos filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C durante 10, 20 e 30 minutos com fluxo da solução de 2 mL/min. Entretanto, amostras mais finas tendem a ser mais transparentes.

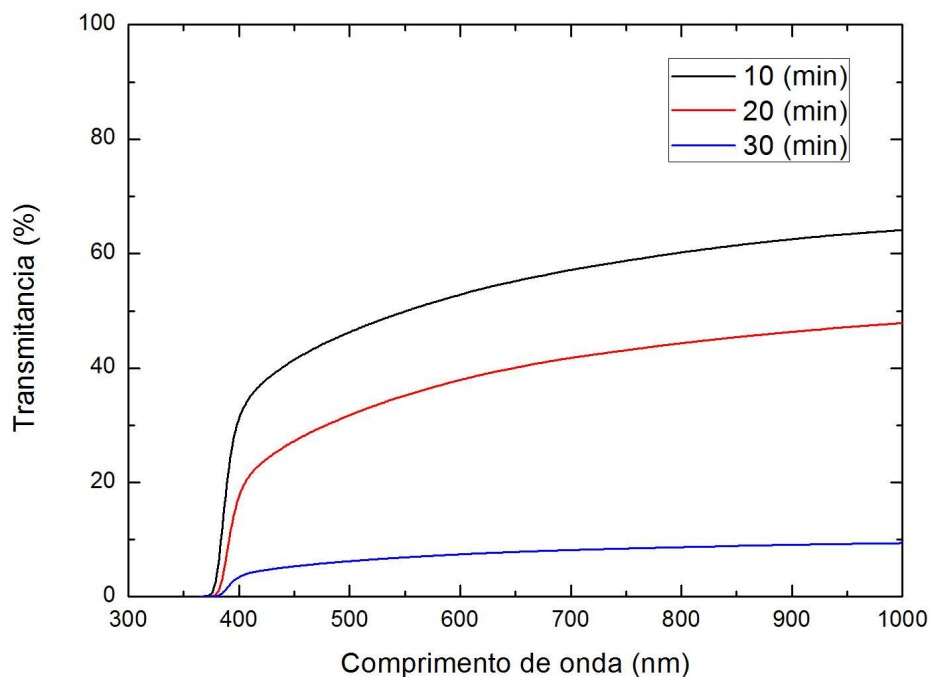


Figura 4.29- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de ZnO:N a 2% at. depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 10, 20 e 30 minutos.

O filme de ZnO:N a 2% at. depositado durante 10 minutos apresentou maior transmitância, com o valor de aproximadamente 50 % para o comprimento de onda 550 nm, e o filme de ZnO:N a 2% at. depositado durante 30 minutos atingiu a menor transmitância, de cerca de 7% para o mesmo comprimento de onda.

A figura 4.30 apresenta, através da extrapolação da reta, a determinação do Gap ótico para os filmes de ZnO:N a 2% at. com diferentes tempos de deposição, depositados a 400°C, com fluxo de 2ml/min.

A figura 4.31 mostra os valores do Gap ótico em função dos tempos de deposição. Geralmente, quanto maior o Gap ótico mais transparentes as amostras se apresentam, esse comportamento foi verificado nos resultados aqui apresentados

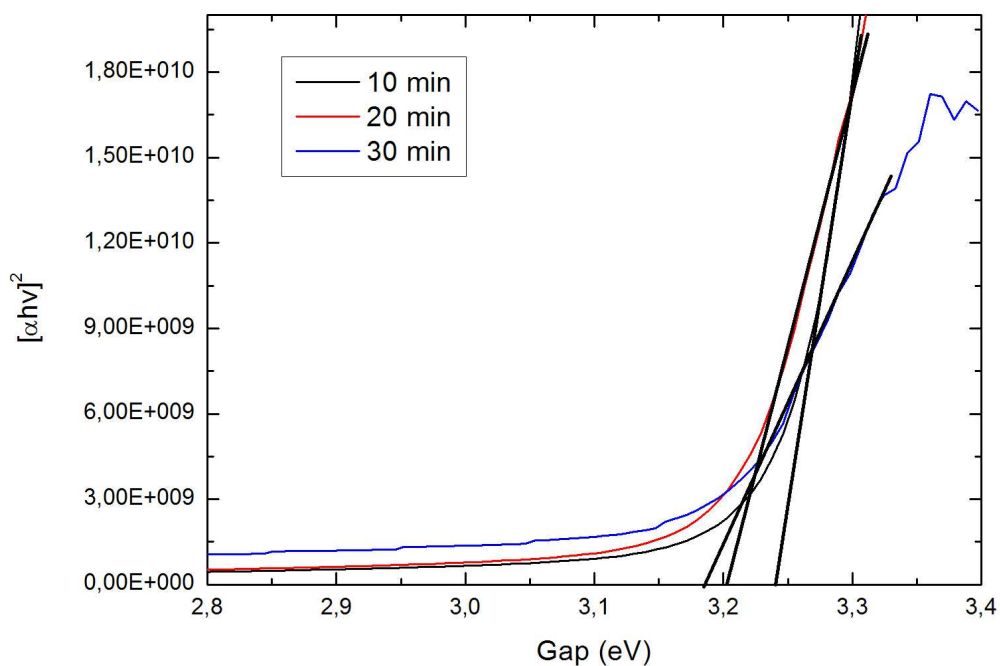


Figura 4.30- Extrapolação da reta para determinação do GAP óptico para os filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 10, 20 e 30 minutos.

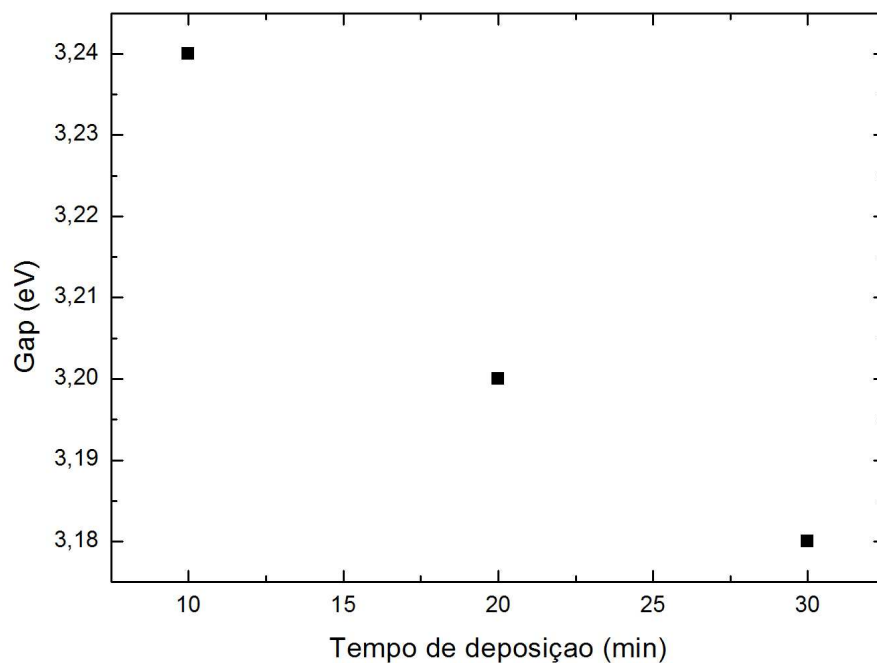


Figura 4.31 - Variação do GAP óptico com a concentração para filmes de ZnO:N 2% at. depositados a 400°C durante 10, 20 e 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

A tentativa de otimizar o valor do coeficiente de absorção do filme de ZnO:N a 2% at., foi proposta a partir da variação do tempo de deposição, que ocasionaria uma redução na espessura do material. Entretanto, houve um aumento significativo da transmitância, influenciando negativamente no resultado do coeficiente de absorção, analisado no comprimento de onda de 550nm. Através da tabela 11 são mostrados os valores obtidos dos coeficientes de absorção para diferentes tempos de deposição.

Por isso, o valor do coeficiente de absorção de uma amostra requer a otimização das medidas das espessuras e das transmitâncias, para que se consiga um valor dentro do esperado, que no caso, para aplicação como camada absorvedora das células solares, deve ser igual ou maior a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 4.3- Valores dos coeficientes de absorção em função do tempo de deposição em filmes de ZnO/N 2% at. depositados a 400°C durante 10, 20 e 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

<i>Tempo de deposição (min)</i>	<i>Coefficiente de absorção (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>
10	$5,80 \times 10^3$
20	$6,41 \times 10^3$
30	$1,05 \times 10^4$

Com os resultados obtidos, verifica-se que o tempo de deposição de 30 minutos é o mais indicado na produção destes filmes.



#### 4.3.3- A Influência da Concentração de Co-dopados nos Filmes de ZnO:N:Al.

A figura 4.32 apresenta as curvas de transmitância dos filmes de ZnO:N:Al , 2% at. de N, e concentrações de Al de 0,5, 1, 1,5 e 2 % at.

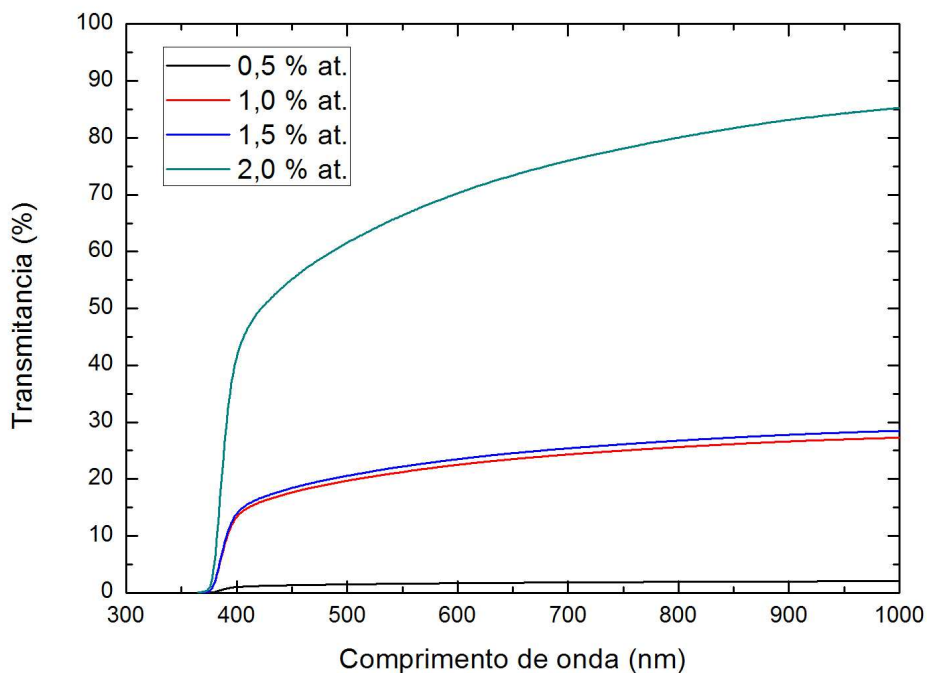


Figura 4.32- Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de ZnO:N:Al a 2% at de N e 0,5, 1, 1,5 e 2% at. de Al depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 minutos.

Com o aumento da incorporação do dopante Al na matriz do ZnO:N 2% at., a transmitância aumentou. Possivelmente este comportamento pode estar relacionado à maior solubilidade do N. A transmitância mais elevada observada foi a do filme com 2% at. de N, aproximando-se de 65% para o comprimento de onda de 550nm. O valor mínimo foi do filme dopado a 0,5% at. de Al, para o mesmo comprimento de onda, um valor de transmitância de cerca de 1,6 %. A extrapolação da reta para determinação do GAP ótico é apresentado na figura 4.33. A figura 4.34 mostra os valores do Gap ótico em função da concentração do dopante Al.

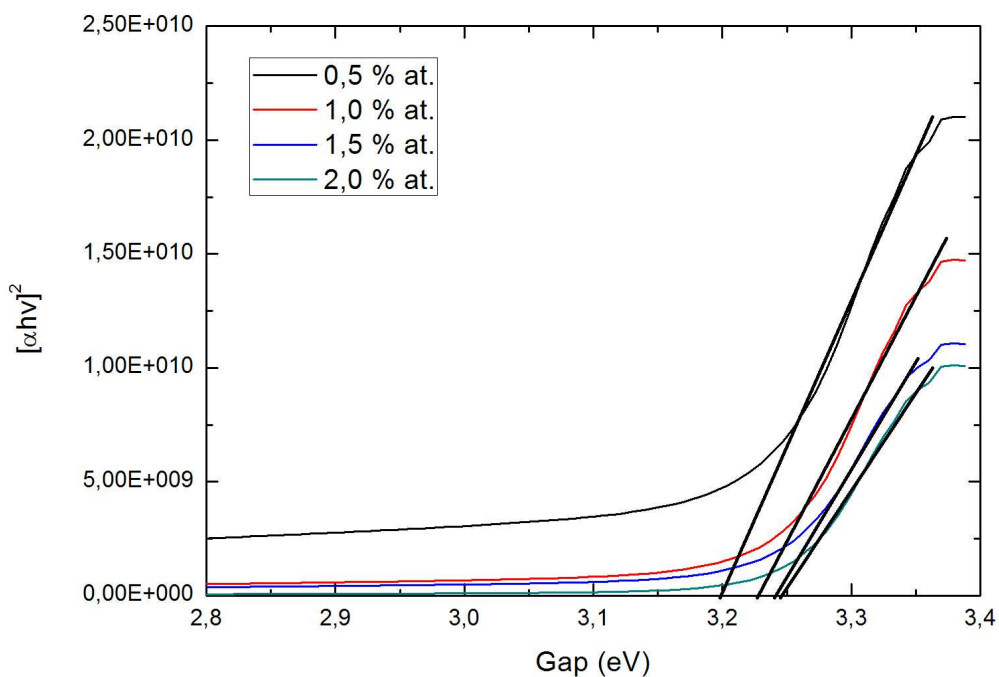


Figura 4.33- Extrapolação da reta para determinação do GAP óptico para os filmes de ZnO:N:Al 2% at. de N em função da concentração de Al, depositados a 400°C, fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 minutos.

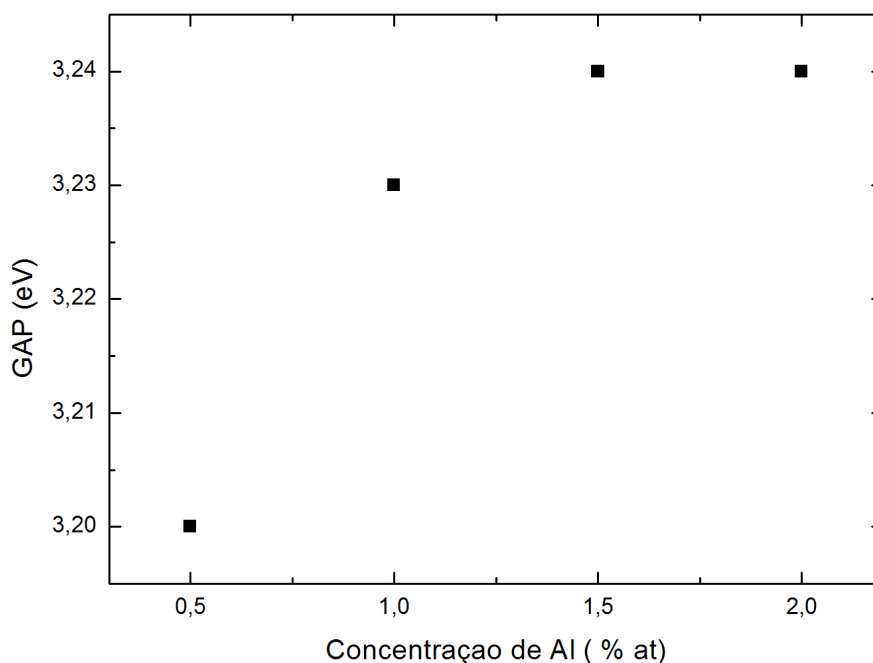


Figura 4.34- Variação do GAP óptico com a concentração de Al para filmes de ZnO:N:Al 2% at. de N depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

Com o aumento da concentração de Al, observou-se um leve aumento da energia da banda Gap. Este comportamento pode estar relacionado ao efeito Burstein-Moss, 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 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. 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 (Yoon *et al.*, 1997).

Os valores encontrados para os coeficientes de absorção para o comprimento de onda de 550nm são apresentados na tabela 12.

Tabela 4.4- Valores dos coeficientes de absorção em função da concentração de dopantes em filmes de ZnO:N:Al at. depositados a 400°C durante 30 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

<i>Filme ZnO:N:Al (% at. de Al)</i>	<i>Coefficiente de absorção (cm<sup>-1</sup>)</i>
0,5	1,70 x 10 <sup>4</sup>
1,0	7,11 x 10 <sup>3</sup>
1,5	6,03 x 10 <sup>3</sup>
2,0	1,82 x 10 <sup>3</sup>

O filme de ZnO:N:Al a 2% at. de N 0,5% at. de Al apresentou o maior valor de coeficiente de absorção, conferindo assim, a sua possibilidade de aplicação como camada absorvedora tipo p em células solares. Comparando o valor encontrado do coeficiente de absorção da amostra de ZnO:N a 2% at. e da amostra de ZnO:N:Al 2% at. de N e 0,5% at. de Al, a amostra co-dopada apresentou um valor mais expressivo, o que garante a potencialidade deste processo para produção dos filmes a serem aplicados como camada absorvedora tipo p de células solares.

#### 4.4- Caracterização Elétrica de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al

##### 4.4.1- A Influência da Concentração de Dopante nos filmes de ZnO:N.

As propriedades elétricas de filmes de ZnO:N foram analisadas via efeito Hall. A análise deste efeito possibilita a determinação das seguintes propriedades elétricas: resistência de folha ( $R_s$ ), resistividade elétrica ( $\rho$ ), coeficiente Hall ( $R_H$ ), mobilidade eletrônica ( $\mu$ ), o tipo de portadores: p (lacunas) ou n (elétrons), e a concentração de portadores por volume. A tabela 13 apresenta os valores encontrados para as propriedades analisadas em cada medida.

Tabela 4.5- Influência da concentração de dopante em filmes de ZnO:N depositados a temperatura de 400°C.

<i>ZnO:N (%at.)</i>	<i><math>R_s</math> (<math>\Omega/\square</math>)</i>	<i><math>\rho</math> (<math>\Omega.cm</math>)</i>	<i><math>R_H</math> (<math>m^2/C</math>)</i>	<i><math>\mu</math> (<math>cm^2/N.s</math>)</i>	<i><math>n-p</math> (<math>cm^{-3}</math>)</i>
1	$2,35 \times 10^5$	63,4	$1,55 \times 10^3$	17,1	n ( $-5,76 \times 10^{15}$ )
1,5	$1,00 \times 10^5$	23,7	321	6,82	p ( $3,86 \times 10^{16}$ )
2	$3,16 \times 10^4$	8,06	33,4	4,64	p ( $1,67 \times 10^{17}$ )
2,5	$5,39 \times 10^4$	13,9	68,8	2,57	p ( $1,75 \times 10^{17}$ )
3	$5,50 \times 10^4$	15,8	83,6	2,03	n ( $-1,94 \times 10^{17}$ )

Os únicos filmes de ZnO:N que não apresentaram uma condutividade tipo p, foram os dopados a 1 e 3% at.. Segundo Golshahi e Razoti (2011), o nitrogênio pode entrar na matriz do ZnO substituindo o oxigênio, reduzindo a concentração de elétrons, e aumentando o número de lacunas. Entretanto, devido a baixa solubilidade do N, este

pode entrar na matriz do ZnO formando um defeito ou um complexo doador ao invés de realizar a substituição. A incorporação do N na matriz do ZnO é muito menor do que a quantidade de N inserida na solução precursora, isto explica por que o filme com menor concentração, 1% at. de N, não apresentou uma alteração no tipo de condução, permanecendo do tipo n. A partir do aumento de N na solução precursora, ocorreu a inserção do dopante na matriz do ZnO, isto conferiu a mudança da condução para o tipo p nos filmes dopados a 1,5, 2 e 2,5% at..

Entretanto, o filme com 3% at. de N apresentou novamente uma condução tipo n. Este comportamento pode estar relacionado a um aumento significativo de defeitos e complexos doadores na matriz do ZnO, pois a partir de determinadas quantidades de dopante, o limite de solubilidade é atingido. Como pode ser observado no gráfico da figura 4.34, pode-se afirmar que a inserção do dopante colaborou para o aumento da densidade de portadores do filme, conforme tabela 13 e figura 4.35.

Observa-se que a mobilidade eletrônica possui uma dependência inversa com a concentração de portadores, ou seja, um aumento na concentração de portadores implica em uma redução na mobilidade, este comportamento é explicado por meio do espalhamento devido às colisões entre os portadores na rede do filme.

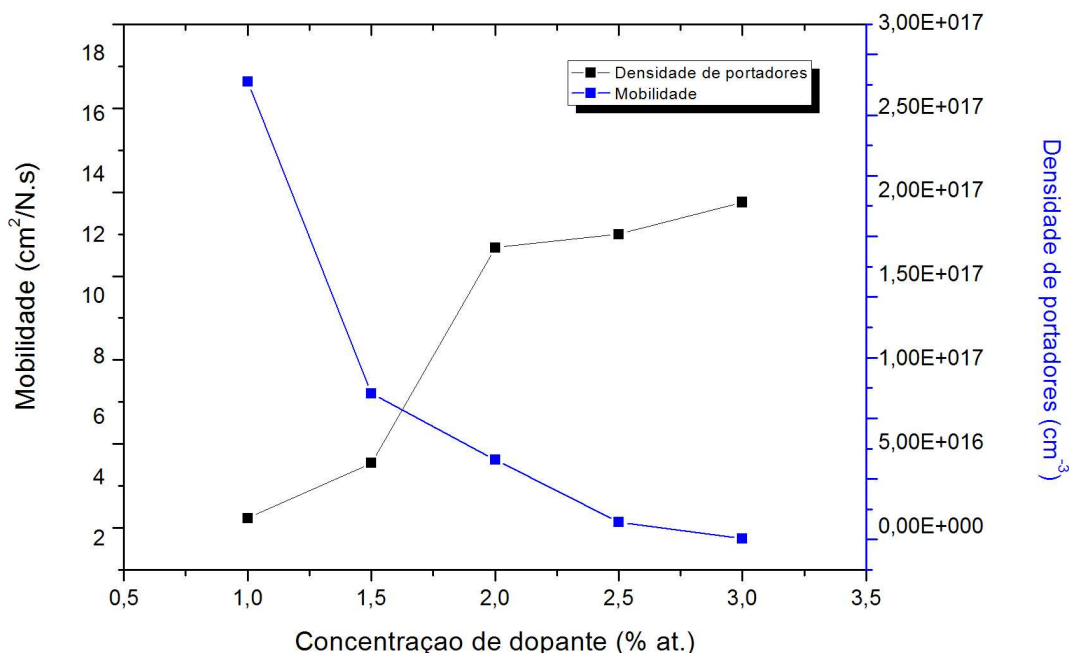


Figura 4.35 – Variação da mobilidade eletrônica e da densidade de portadores em filmes de ZnO:N em função da concentração de dopante.

O filme dopado a 1% at. de N apresentou-se como o mais resistivo, porém, com a maior mobilidade. Pode-se concluir que a alta resistividade elétrica está relacionada à baixa concentração de portadores, justificada pela não inserção do dopante, que não se introduziu na matriz do ZnO.

Nota-se que o aumento na concentração de dopante a 2% at. de N contribui para que a resistividade elétrica atingisse um valor mínimo. Possivelmente, com essa concentração de dopante os átomos tenham se organizado da melhor forma possível na rede do material.

Observa-se no filme dopado a 2,5% at. um leve aumento da densidade de portadores, uma vez que a concentração de dopante inserida na solução precursora é progressivamente aumentada. No filme dopado de 3% at. de N, a resistividade elétrica continua a crescer, devido a alta densidade de portadores e reduzida mobilidade. O acréscimo na concentração de dopante pode ter formado complexos doadores, modificando assim o tipo de condução, atingindo o limite de solubilidade do N na rede do ZnO.

Apesar do elevado número de trabalhos existentes na literatura sobre os filmes de ZnO:N, as pesquisas tem se voltado somente para a obtenção da condutividade tipo p, sem sugerir aplicações específicas para os filmes produzidos. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho específico para aplicação de filmes de ZnO:N tipo p como camada absorvedora de células solares. Devido a isto, há uma escassez de trabalhos que se dedicam às análises das propriedades óticas, principalmente na otimização do coeficiente de absorção para o espectro da luz solar.

Como já relatado, para a aplicação fotovoltaica, o filme deve apresentar propriedades de transporte que possibilitem a movimentação das cargas dentro da camada do material, logo a mobilidade eletrônica é a propriedade mais relevante neste aspecto. Comparando os resultados encontrados nesta tese para os filmes de ZnO:N, com os valores relatados na literatura para os filmes de ZnO:N via técnica de pulverização catódica, como apresentado na tabela 7, pode-se observar a alta potencialidade da técnica de spray-pirólise e dos parâmetros de deposição aqui escolhidos, pois apenas o trabalho de Wang, *et al.* 2014 apresentou valor de mobilidade superior em relação aos encontrados neste trabalho. Porém, apesar deste trabalho apresentar melhores propriedades elétricas, os mesmos não serão objetos de comparação, como será visto na tabela 17, devido as propriedades óticas não terem sido analisadas. De forma análoga, observa-se que dos valores encontrados para os filmes

produzidos pela técnica de sol-gel, os trabalhos de Dutta e Basak, 2008 e Nian *et al.*, 2009, são superiores aos valores aqui encontrados. Entretanto, os mesmos também não apresentaram a análise sobre as propriedades óticas, o que não permite avaliar a aplicação como camada absorvedora de células solares.

A determinação do filme de ZnO:N produzido nesta tese mais indicado à aplicação fotovoltaica será descrita no item 4.5, através da figura de mérito por meio da análise das propriedades elétricas e óticas.

A energia de ativação dos filmes de ZnO:N pode ser determinada a partir dos gráficos  $\ln(\sigma) \times 1/T$ , através do coeficiente angular da reta. O valor da energia de ativação propriamente dito é obtido multiplicando-se o coeficiente angular da reta pela constante de Boltzmann ( $k$ ). Para os filmes analisados observa-se a distinção entre duas regiões, das quais se pode determinar a energia de ativação para altas temperaturas,  $T_A$  ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ) e para baixas temperaturas,  $T_B$  ( $\leq 350^\circ\text{C}$ ). A figura 4.36 apresenta, o exemplo, de como esta aquisição foi realizada.

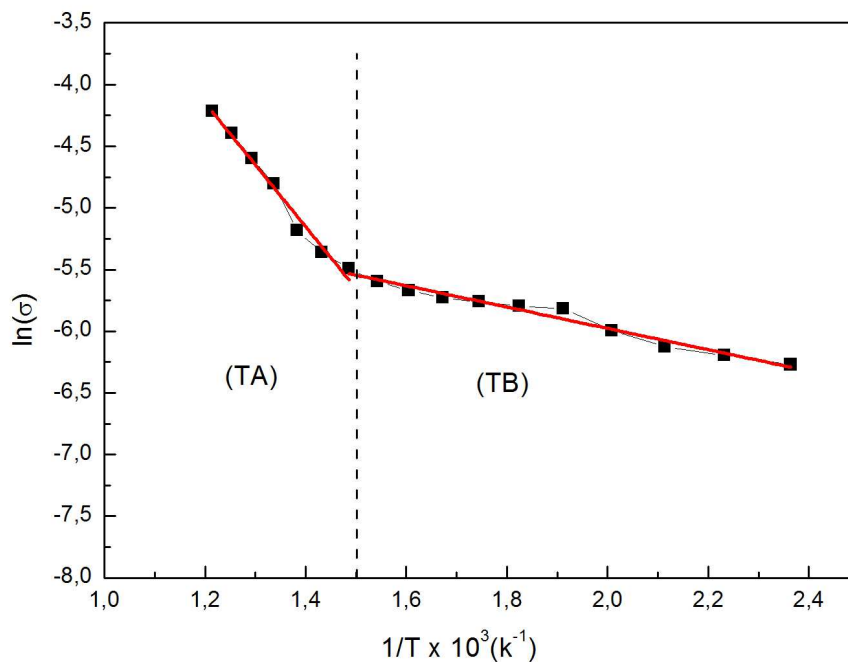


Figura 4.36- Dependência da condutividade elétrica com a variação da temperatura para o filmes de ZnO:N 1% at.

As curvas apresentadas nas figuras 4.37 apresentam o inverso da temperatura, no eixo x, e o  $\ln$  da condutividade no eixo y. Estas medidas foram realizadas variando-se a concentração do dopante N nos filmes de ZnO:N, depositados a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ ,

em substratos de vidro, a pressão do gás de arraste de 1,5 Kgf/cm<sup>2</sup> e um fluxo de solução de 2 ml/min, durante 30 minutos.

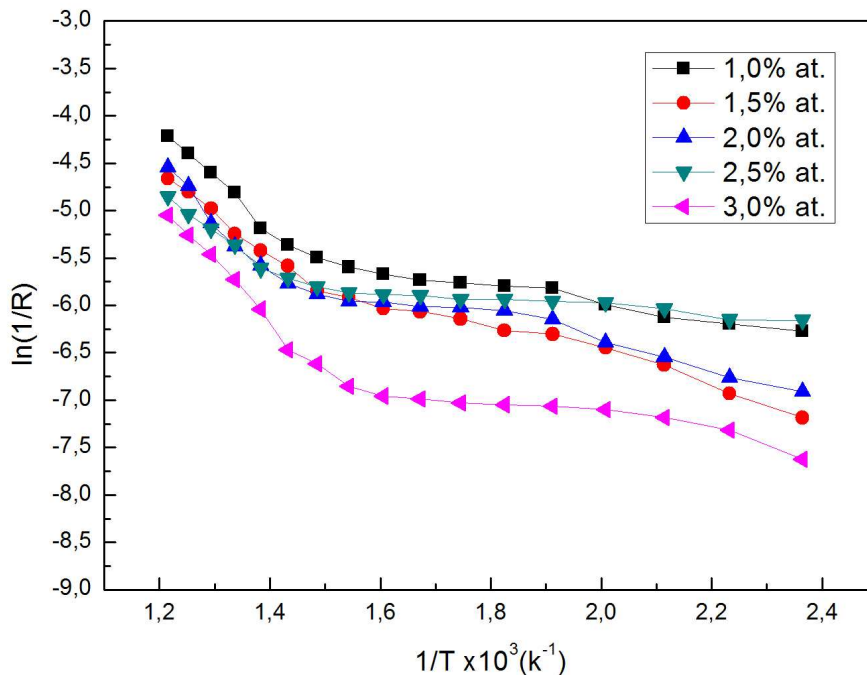


Figura 4.37- Dependência da condutividade elétrica com a variação da temperatura em filmes de ZnO dopados com N a 1, 1.5, 2, 2.5 e 3% at.

De forma geral, pode-se identificar para cada filme, as supostas fronteiras entre as regiões de temperaturas elevadas (TA) e baixas (TB). Para cada uma dessas regiões é verificada a ocorrência de um aumento contínuo da condutividade elétrica com a elevação da temperatura.

Para os filmes de ZnO:N, nas concentrações estudadas, pode-se identificar estados promovidos pela dopagem e do próprio desvio estequiométrico do ZnO, situados em determinadas energias dentro da banda “proibida”.

A tabela 14 apresenta um resumo dos valores encontrados para a energia de ativação das regiões de alta e baixa temperatura.



Tabela 4.6- Valores encontrados de energia de ativação para altas e baixas temperaturas dos filmes de ZnO:N em diferentes concentrações de dopagem.

<i>ZnO:N (% at.)</i>	<i>Ea (TA) eV</i>	<i>Ea (TB) eV</i>
1,0	0,50	0,07
1,5	0,38	0,12
2,0	0,35	0,10
2,5	0,34	0,03
3,0	0,56	0,05

Para as temperaturas mais elevadas, os valores da energia de ativação encontram-se na faixa de 0,34 a 0,56 eV e para temperaturas mais baixas de 0,03 a 0,12 eV.

Observa-se para os filmes de ZnO:N 1 e 3% at., que apresentaram condução tipo n, os maiores valores de energia de ativação para região de alta temperatura, em torno de 0,53 eV. O valor desta energia pode estar relacionada a defeitos intrínsecos do ZnO, como os zínco intersticiais, vide figura 2.16.

Para região de alta temperatura os filmes de ZnO:N a 1,5, 2,0 e 2,5% at. apresentaram um valor médio de energia de ativação em torno de 0,36 eV, ficando demonstrada a influência do dopante. Para a região de baixas temperaturas, os filmes de ZnO:N 1 e 3% at. apresentam valores médios de 0,06 eV, que podem estar relacionados com vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e substituição de oxigênio na posição do zinco.

#### 4.4.3-A Influência da Concentração de Co-dopantes nos Filmes de ZnO:N:Al.

A tabela 15 apresenta os valores das propriedades elétricas dos filmes de ZnO:N:Al a 2% at. de N em função da concentração de Al. A introdução do Al nas concentrações de 0,5-1,5% at. favoreceu a inserção do N, visto que a concentração de portadores aumentou, comparada aos filmes de ZnO:N a 2% at. Entretanto, para o valor de 2% at. de Al possivelmente formou defeitos doadores na matriz do ZnO, devido ao seu excesso. Isto modificou a condução para o tipo n.

Tabela 4.7– Influência da concentração de dopante em filmes de ZNO:N:Al depositados a temperatura de 400°C.

<i>Filmes</i>	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$R_H$ ( $m^2/C$ )	$\mu$ ( $cm^2/N.s$ )	$n-p$ ( $cm^{-3}$ )
N 2,0%at. Al 0,5%at.	$2,86 \times 10^4$	6,94	57,9	5,84	p ( $1,54 \times 10^{17}$ )
N 2,0% at. Al 1,0% at.	$2,44 \times 10^4$	5,31	19,4	2,56	p ( $4,59 \times 10^{17}$ )
N 2,0%at. Al 1,5%at.	$1,88 \times 10^4$	4,70	9,74	1,45	p ( $9,16 \times 10^{17}$ )
N 2,0%at. Al 2,0% at.	$5,51 \times 10^3$	1,24	1,28	0,724	n ( $-6,97 \times 10^{18}$ )

Com o aumento da concentração de Al, ocorreu o aumento da concentração de portadores e diminuição da mobilidade eletrônica dos filmes, o que pode reduzir o desempenho do filme como camada absorvedora nas células solares. De acordo com os trabalhos encontrados na literatura de Lu *et al.*, 2004 e Liu *et al.*, 2007, observa-se o mesmo comportamento de redução da mobilidade para os filmes co-dopados. Este efeito

pode ser explicado pelo fato da inserção do Al favorecer a incorporação do N na matriz do ZnO, elevando a concentração de portadores, o que reduz a mobilidade dos mesmos. Os valores de mobilidade encontrados neste trabalho superam os valores encontrados na literatura apresentados na tabela 8 em comparação aos filmes produzidos por pulverização catódica.

Apesar das excelentes propriedades elétricas encontradas nos trabalhos de Zhang *et al.*, 2004 e Kalyanaraman, *et al.*, 2013, os mesmos não realizaram a caracterização óptica dos filmes produzidos o que não possibilita a análise dos mesmos como camada absorvedoras tipo p de células solares.

A figura 4.38 apresenta a variação da mobilidade eletrônica e da densidade de portadores em função da concentração do dopante Al.

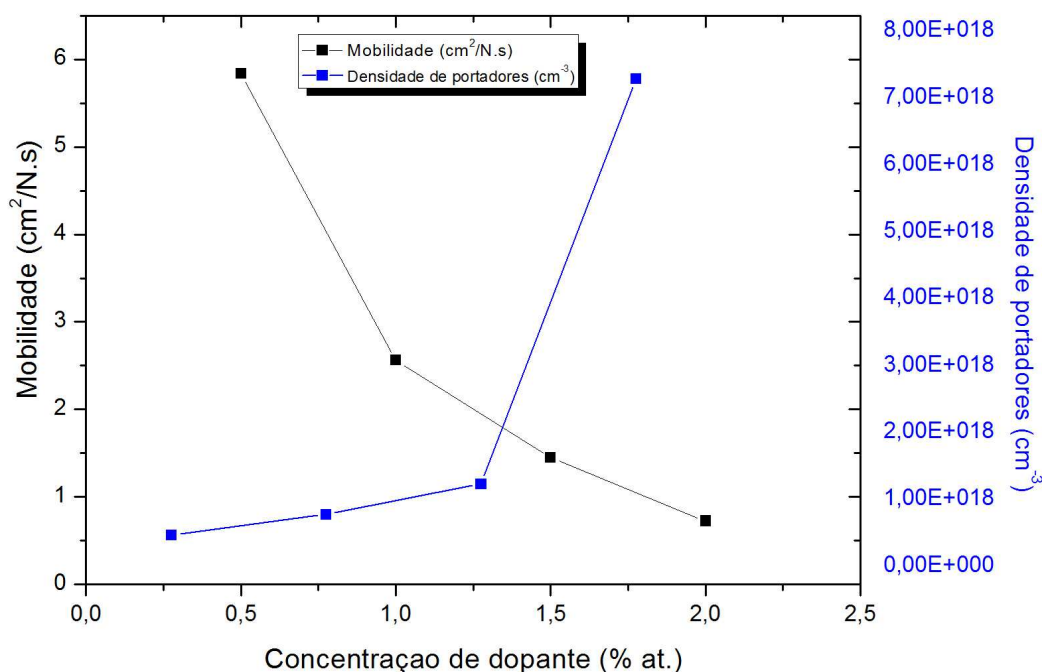


Figura 4.38– Variação da mobilidade, densidade de portadores e da concentração de portadores em função da concentração de Al.

A figura 4.39 apresenta a dependência da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para os filmes de ZnO:N:Al a 2% at. de N com diferentes concentrações de Al, para obtenção da energia de ativação nas regiões de baixa, TB ( $\leq 280^{\circ}\text{C}$ ) e alta temperaturas, TA ( $\geq 315^{\circ}\text{C}$ ). A tabela 16 apresenta os valores obtidos das energias de ativação para as regiões de baixas e altas temperaturas.

Comparando a energia de ativação entre os filmes de ZnO:N 2% at. e os filmes de ZnO:N:Al, pode-se verificar que a inserção do Al produziu defeitos com níveis mais profundos para ambas as regiões de temperatura. Entretanto, devido a baixa quantidade de Al no filme co-dopado a 0,5% at. de Al os valores das energias apresentaram-se mais próximos as do filme de ZnO:N 2% at. O filme com 2% de Al apresentou o valor mais expressivo para energia de ativação na região de alta temperatura, o que pode estar relacionado a defeitos intrínsecos que contribuíram para condução tipo n.

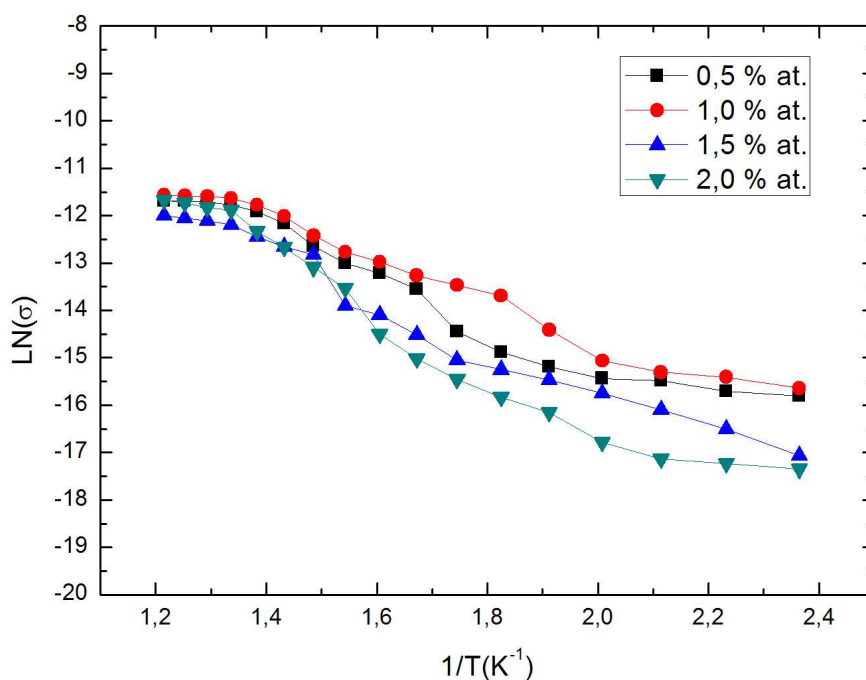


Figura 4.39- Dependência da condutividade elétrica com a variação da temperatura em filmes de ZnO:N:Al, a 2% at. de N e com diferentes concentrações de Al.

Tabela 4.8- Valores encontrados de energia de ativação para altas e baixas temperaturas de filmes de ZnO:N:Al a diferentes concentrações de dopante Al.

<i>Al (% at.)</i>	<i>Ea (TA) eV</i>	<i>Ea (TB) eV</i>
0,5	0,44	0,14
1	0,50	0,29
1,5	0,53	0,28
2	0,66	0,25

#### 4.5- Figura de Mérito dos Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al

A figura de mérito utilizada foi a sugerida no item 3.2.5. Nesta figura de mérito são relacionados o coeficiente de absorção ótico das amostras e as mobilidades dos portadores de carga. O filme que se localizar mais a direita e acima é o filme que possui as melhores propriedades elétricas e óticas em conjunto.

A figura 4.40 apresenta a figura de mérito para os filmes de ZnO:N a 1,5, 2 e 2,5% at. Visto que os filmes dopados a 1 e 3% at. não apresentaram condutividade tipo p.

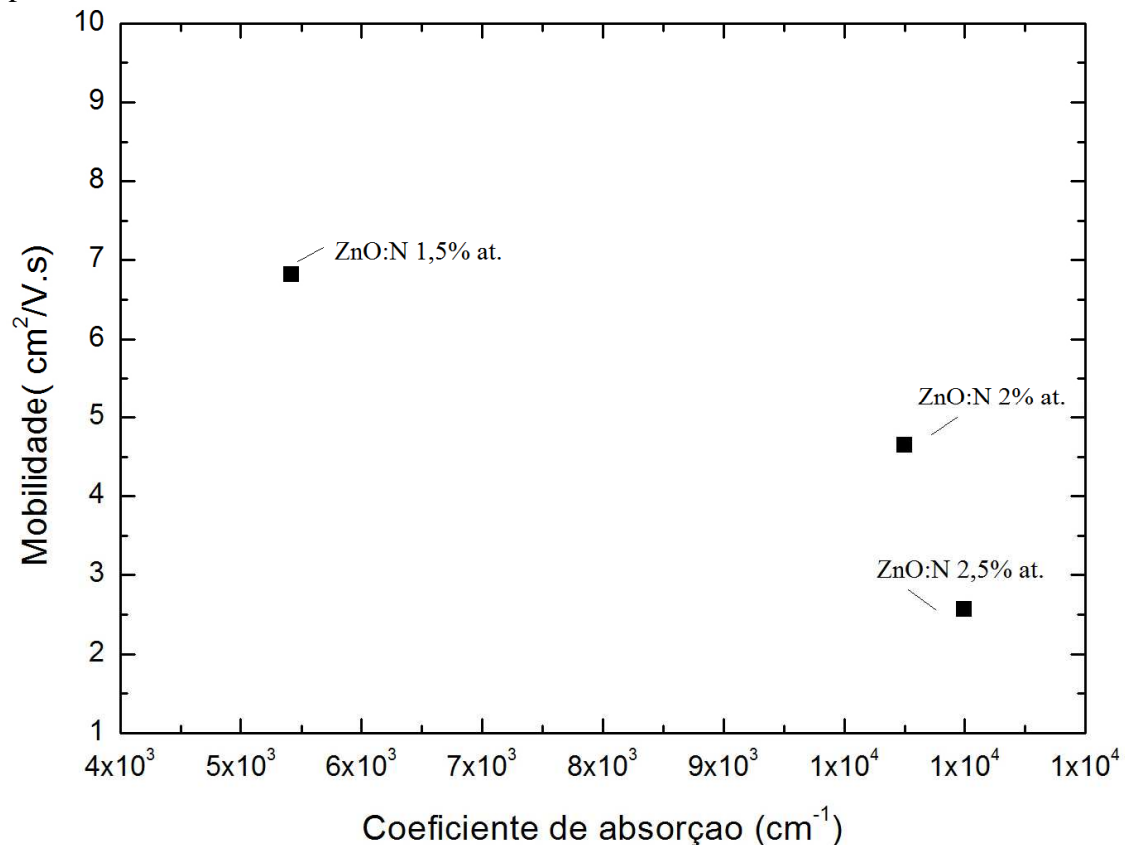


Figura 4.40 – Figura de Mérito do coeficiente de absorção e mobilidade eletrônica dos filmes de ZnO:N a 1,5, 2 e 2,5% at.

Através da análise da figura de mérito foi verificado que o filme de ZnO:N 2% at. apresenta as melhores propriedades óticas e elétricas em conjunto para aplicação como camada absorvedoras tipo p em células solares.

A figura 4.41 apresenta a figura de mérito para os filmes de ZnO:N:Al com 2% at. de N e 0,5, 1 e 1,5% at. de Al. O filme com 2% at. de Al não foi incluído por apresentar condução do tipo n.

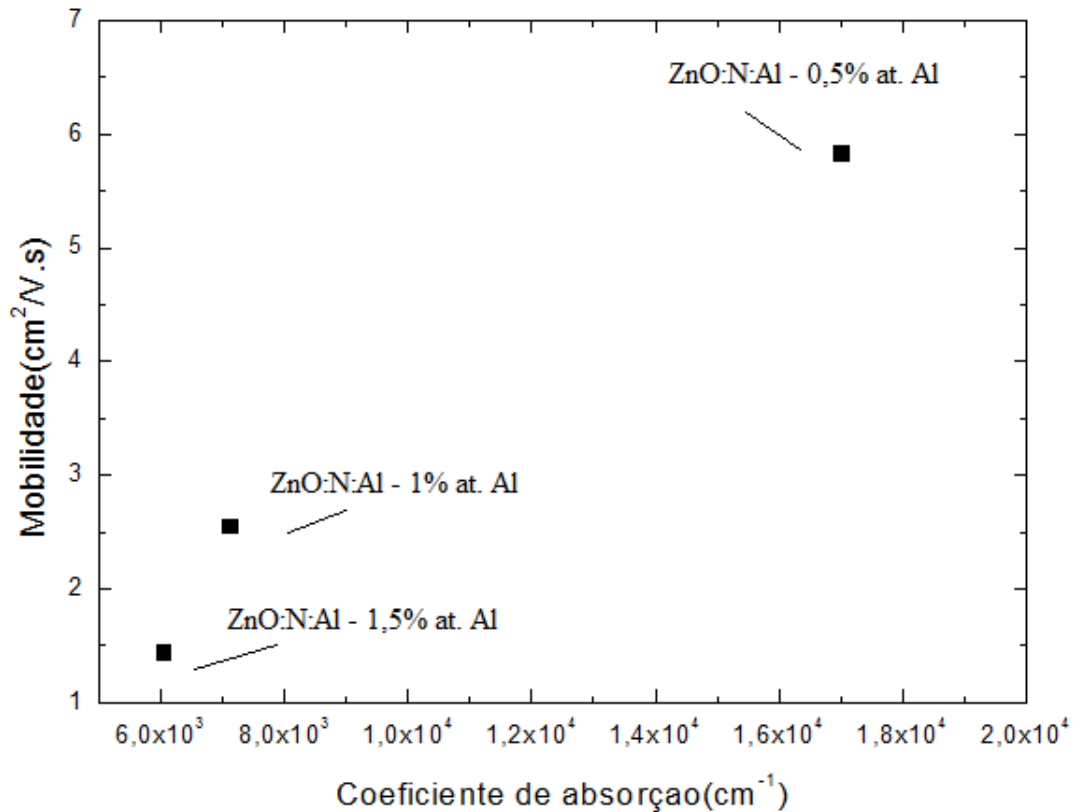


Figura 4.41 – Figura de Mérito do coeficiente de absorção e mobilidade eletrônica dos filmes de ZnO:N:Al 2% at. de N e 0,5, 1 e 1,5% at. de Al.

Através da análise da figura de mérito pode-se observar que o filme que contempla as melhores propriedades elétricas e óticas em conjunto é o filme de ZnO:N:Al 2% at. de N e 0,5% at. de Al. Além de possuir o mais elevado coeficiente de absorção, o mesmo apresenta a maior mobilidade eletrônica.

A figura apresenta a figura 4.42 de mérito dos filmes de ZnO:N e o de ZnO:N:Al que apresentaram os melhores valores. O objetivo é analisar se o processo de dopagem ou co-dopagem é o mais indicado para depositar filmes visando aplicação como camada absorvedora do tipo p em células solares.

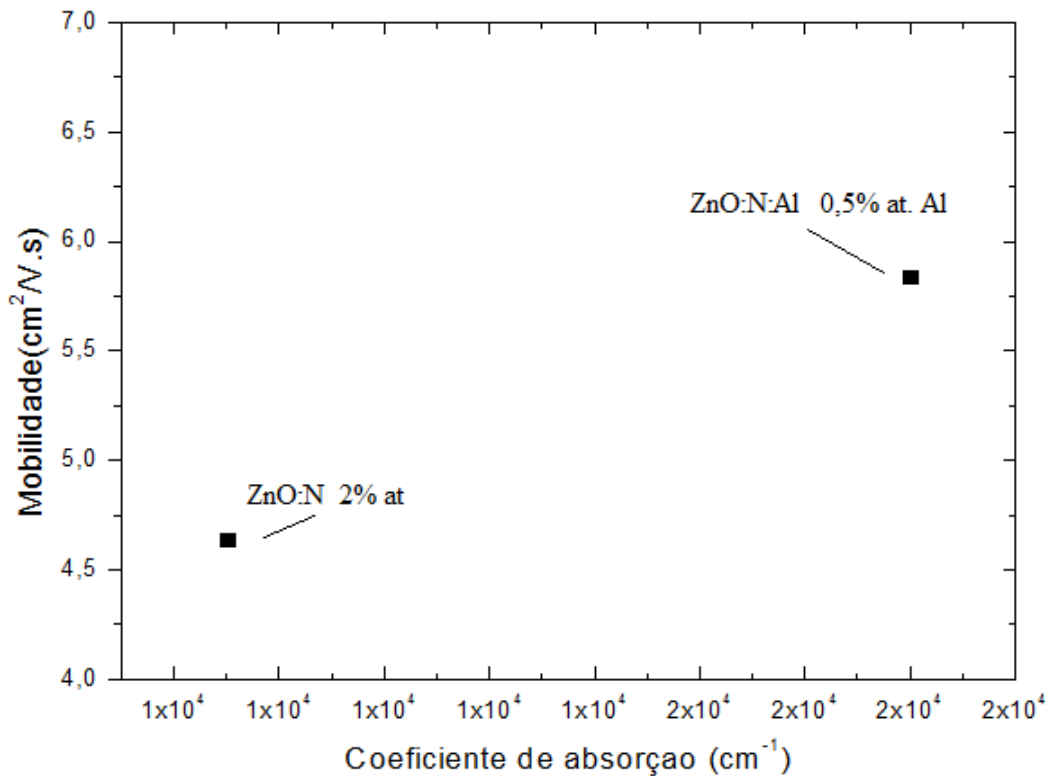


Figura 4.42 – Figura de Mérito do coeficiente de absorção e mobilidade eletrônica dos filmes de ZnO:N 2% at. e ZnO:N:Al 2% at de N e 0,5% at. Al.

Conclui-se que através do processo de co-dopagem foi possível produzir os filmes que contemplam as melhores propriedades óticas e elétricas simultaneamente. O filme de ZnO:N:Al 2% at. de N e 0,5% at. de Al além de possuir o maior coeficiente de absorção dentre os filmes com condução tipo p, também possuiu a maior mobilidade, com valores de  $1,7 \times 10^4$  e  $5,84 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , respectivamente. Devido a excelente propriedade ótica atingida, este filme possui evidente potencialidade para aplicação como camada absorvedora tipo p de células solares.

#### 4.6- Comparação dos Resultados Obtidos para as Propriedades Óticas e Elétricas de Filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al

A tabela 17 apresenta a comparação entre o coeficiente de absorção e as propriedades elétricas de alguns trabalhos em que se foi possível determinar o coeficiente de absorção. Os cálculos de todos os coeficientes de absorção apresentados, foram calculados indiretamente, através dos gráficos das transmitâncias óticas e dos valores das espessuras dos filmes.

Tabela 4.9- Comparação dos resultados obtidos para propriedades elétricas e óticas dos filmes de ZnO:N.

<i>Autor</i>	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/N.s$ )	$p$ ( $cm^{-3}$ )
Presente trabalho	$1,05 \times 10^4$	8,06	4,64	$1,67 \times 10^{17}$
Golshahi <i>et al.</i> , (2009)	$4,3 \times 10^3$	0,66	6,31	$1,55 \times 10^{18}$
Lu <i>et al.</i> , (2003)	$7,07 \times 10^3$	20	0,97	$9,8 \times 10^{17}$
Tsai <i>et al.</i> , (2008)	$4,46 \times 10^3$	0,98	1,11	$6,84 \times 10^{19}$

Pode-se observar que os trabalhos encontrados na literatura não contemplam totalmente as propriedades requeridas para aplicação dos filmes de ZnO:N como camada absorvedoras das células solares. O presente trabalho foi o único que contemplou a condição de um coeficiente de absorção da ordem de  $10^4$ . E a mobilidade eletrônica dos portadores do filme ZnO:N 2% at. manteve-se acima dos valores encontrados para os trabalhos de Lu et al, 2003 e Tsai et al, 2008.

Segundo Fahrenbruch, e Bube, 1983 e Cruz e San Miguel, 2012, quaisquer desvantagens encontradas em relação às propriedades elétricas são mais do que compensadas pelas excelentes propriedades óticas do material semicondutor quando se atinge um valor para o coeficiente de absorção de  $10^4 cm^{-1}$ .

A tabela 18 apresenta a comparação dos resultados obtidos para propriedades elétricas e óticas dos filmes de ZnO:N:Al.



Tabela 4.10 - Comparação dos resultados obtidos para propriedades elétricas e óticas dos filmes de ZnO:N:Al.

<i>Autor</i>	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$p$ ( $cm^{-3}$ )	$\mu$ ( $cm^2/V.s$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )
Shu-Wen et al (2008)	$8,60 \times 10^3$	$1,6 \times 10^{18}$	4,8	3,67
Presente trabalho	$1,70 \times 10^4$	$1,54 \times 10^{17}$	5,84	6,94
Tang et al (2008)	$7,9 \times 10^3$	$8,3 \times 10^{18}$	0,015	25

Da mesma forma, pode-se analisar a escassez de trabalhos que buscam a otimização das propriedades elétricas e óticas de filmes de ZnO:N:Al para aplicação como camada absorvedora tipo p em células solares. Comparando os resultados obtidos na literatura, verifica-se a potencialidade da técnica de spray-pirólise para produzir filmes para esta aplicação.

Como o coeficiente de absorção é a propriedade mais importante para aplicação de filmes utilizados como camada absorvedoras de células solares, e os valores encontrado para o filme de ZnO:N:Al a 0,5% at. de Al foi superior ao valor encontrado para do filme de ZnO:N 2% at., conclui-se que o processo de co-dopagem viabiliza a otimização desta propriedade.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

- A técnica de spray-pirólise pressurizado, nunca antes utilizada para produção de filmes ZnO:N e ZnO:N:Al aplicados como camada absorvedora de células solares, mostrou-se eficiente.
- Em relação à morfologia dos filmes de ZnO:N, depositados a 400°C, com fluxo de 2mL/min, durante 30 minutos, pode-se concluir que concentrações de N até 2,5% at. propiciam filmes com maior uniformidade superficial. Já os filmes dopados a 3% at. de N apresentaram partículas salinas não dissolvidas em sua superfície. Entretanto, todas as amostras se apresentaram sem trincas.
- O aumento da temperatura de substrato de 400-500°C, reduziu as espessuras das amostras de ZnO:N a 2% at. apresentando valores médios de 2,5 a 1,34  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Entretanto, o aumento da temperatura do substrato não trouxe melhorias à morfologia das amostras. Os filmes depositados a 450 e 500°C apresentaram grandes quantidades de partículas salinas em toda superfície. Desta forma, a temperatura de substrato otimizada para os filmes de ZnO:N a 2% at. foi de 400°C.
- A diminuição do tempo de deposição de 30 para 10 minutos dos filmes de ZnO:N a 2% at. ocasionou a redução das espessuras das amostras, com valores médios de 2,5 a 1,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Porém, a redução do tempo de deposição contribuiu para o aumento da rugosidade superficial das amostras. Sendo então, o tempo de deposição de 30 minutos considerado como o mais indicado.
- Os filmes de ZnO:N a 2% at. e ZnO:N:Al a 0,5% at. de Al depositados a 400°C apresentaram coeficientes de absorção elevados ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Os filmes de ZnO:N dopados com 1,5, 2 e 2,5% at apresentaram condução tipo p. Os filmes com concentração de N de 1 e 3% at. apresentaram condução tipo n.
- A redução do tempo de deposição de 30 para 20 e 10 minutos não colaborou para otimização do coeficiente de absorção em filmes de

ZnO:N a 2% at., visto que houve um aumento significativo na transmitância dos mesmos.

- O melhor filme pelo processo de dopagem foi o ZnO:N a 2%at., que apresentou  $\mu=4,64 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  e  $\alpha=1,05 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- O melhor filme produzido pelo processo de co-dopagem foi o ZnO:N:Al com concentração de 0,5% at. de Al, que apresentou  $\rho=6,94\Omega.\text{cm}$ , densidade de portadores de  $5,84 \text{ cm}^2$  e  $\alpha= 1,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- Logo, pode-se concluir que o processo de co-dopagem foi mais eficaz do que o processo de dopagem para produção de filmes de ZnO tipo p para aplicação como camada absorvedora, devido a maior qualidade em relação as propriedades elétricas e óticas.
- A técnica de spray-pirólise mostrou superioridade na produção de filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al para aplicação como camada absorvedora do tipo p de células solares em relação a técnicas de deposição como pulverização catódica e sol-gel.

## CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES FUTURAS

- Sugere-se produção e a caracterização filmes de ZnO:N e ZnO:N:Al, variando-se outros parâmetros de deposição com o objetivo de otimizar os valores das propriedades elétricas, em especial da resistividade elétrica.
- Sugere-se produção e a caracterização de junções de filmes de ZnO intrínsecos, ZnO:N e ZnO:N:Al e com outros tipos de filmes.
- Sugere-se a investigação do material mais apropriado para ser utilizado como contato ôhmico das junções futuramente realizadas.

## CAPÍTULO 7 -REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baranauskas, V. (1989) *Técnicas instrumentais de caracterização de semicondutores*. Campinas: Editora da UNICAMP.
- Bian, J.M., Li, X., Chen, L., Yao, Q. (2004) Properties of undoped n-type ZnO film and N–In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Chemical Physics Letters*.393.256-259.
- Bunshah, R. (1982) *Deposition Technologies for films and coating: Developments and applications*. Noyes Publicatons, 585p.
- Callister,W. D. Jr. (2008) *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 3.ed. John Wiley & Sons, 912p.
- Chen, FG. (2005) Fabrication of p-type ZnO thin films via MOCVD method by using phosphorus as dopant source. *Journal of Crystal Growth*. 281-458.
- Chopra, K. L., Major, S., Pandya, D. K. (1983) Transparent Conductors – A Status Review. *Thin Solid Films*.102:1-46.
- Cruz, L.R. e San Miguel, Q.G.S.(2012). Propriedades óticas e microestruturais de filmes finos eletrodepositados de CdTe. *Matéria*, Rio de Janeiro,17: 961-972
- Dhankhar, M., Singh, O.P., Singh, V.N. (2014) Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.40:214-223.
- Dutta, M., Basak, D.(2008) p-ZnO/n-Si heterojunction: sol–gel fabrication, photoresponse properties, and transport mechanism. *Applied Physics Letters*. 92:212112
- Fahrenbruch, A.L., Bube, R.H. (1983) *Fundamentals of solar cells*.1.ed. New York: Academic Press.

- Fan, J.C., Sreekanth, K.M., Xie, Z., Chang., S.L., Rao, K.V. (2013) p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. *Progress in Materials Science*.58: 874-985..
- Ghensev, A. (2006) *Materiais e processos de fabricação de células fotovoltaicas*.-Lavras-MG, Universidade Federal de Lavras -UFL-154p.
- Golshahi, S., Rozati, S.M., Martins, R., Fortunato, E. (2009) P-type ZnO thin Film Deposited by Spray Pyrolysis Technique: The Effect of Solution Concentration. *Thin Solid Films*. 518:1149-1152.
- Golshahi,S., Rozati, S.M. (2011) P-type zinc oxide nano-structure uniform thin film Deposited by spray pyrolysis technique: nitrogen portion Variation at precursor solution. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructure*. 06:449-454.
- Granqvist, C.G. (2008) Oxide Electrochromics: why, how, and whither. *Solar energy materials and solar cells*. 92:203-208.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikaway, Y., Warta, W., Dunlop, E. P. (2013) Progress in Photovoltaic: Research and Applications. 21:1-11.
- Griffiths, D. (1981) *Introduction to Electrodynamics*.3.d. New Jersey: Prentice Hall, 286p.
- Heiland, G., Mollwpo, E., Stockmann, F. (1958) *Eletronic Processes in Zinc oxide*. *Solid state physics*. Solid State Physics Series, edited by F. Seitz and Turnbull. Academic Press, 2: 191-323.
- Jagadish, C, Pearton, S.J (2006). *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*.1ed. Elsevier Science.600p.
- Kumar, M., Lee, Byung-Teca (2008) Improvement of electrical and optical properties of Ga and N co-doped p-type ZnO thin films with thermal treatment. *Applied Surface Science*.254: 6.446-6.449.

- Li, L., Zhai, T., Bando, Y., Golberg, D. (2012) Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells. *Nano Energy*. 1:91-106.
- Li-dan, T., Bing, W., Yue, Z. (2011) The effect of NH<sub>3</sub> concentrations on the electrical properties of N-doped ZnO and study on mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*. 509:384–386.
- Liu, Z.W., Yeo, S.W., Ong, C.K. (2007) Achieve p-type conduction in N-doped and (Al,N)-codoped ZnO thin films by oxidative annealing zinc nitride precursors. *Materials Research Society*.22: 2668- 2675.
- Lu, J., Liang, Q., Zhang, Y., Ye, Z., Fujita, S. (2007) Improved p-type conductivity and acceptor states in N-doped ZnO thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*.40: 3177–3181.
- Lu, J., Ye, Z., Wang, L., Huang, J., Zhao, B. (2003) Structural, electrical and optical properties of N-doped ZnO films synthesized by SS-CVD. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 5:491–496.
- Lu, J.G., Ye, Z.Z., Zhuge, F., Zheng, J. Y., Zhao, B. H., Zhu, L. P. (2004) p-type conduction in N–Al co-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*. 85:15.
- Lu, J.G., Zhu, L. P., Ye, Z.Z., Zhuge, F., Zhao, B. H., Huang, J.Y., Wang, L., Yuan, J. (2005) p-type ZnO films by codoping of nitrogen and aluminum and ZnO-based p–n homojunctions. *Journal of Crystal Growth*. 283:413-417.
- Márquez, E., Ramirez-Malo, J., Villares, P., Jiménez-Garay, R., Swanepoel, R. (1995) Optical characterization of wedge-shaped thin films of amorphous arsenic trisulphide based only on their shrunken transmission spectra. *Thin Solid Films*. 254: 83-91.
- Morkoç, H., Özgür, Ü. (2005) *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 1ed. Richmond: Wiley-VCH, 250p.
- Nassar, E. J., Ciuffi, K. J. (2003) Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip- coating”. *Química Nova*. 26:674–677.

- Nian, H., Hahn, S.H., Koo, K.K., Shin, E.W., Kim, E.J. (2009) Sol–gel derived N-doped ZnO thin films. *Materials Letters*.63:2246.
- Ohring, M. (1991). *The Materials Science of Thin Films*. San Diego, USA. Academic Press, 704p.
- Proença, F.P.H. (2007) *Tecnologia para texturização hemisférica suave de células solares fotovoltaicas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)-Belo Horizonte- MG, Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, 88p.
- Rabelo, S.S. (2009) “Filmes de Magnetita de Lantânio Dopados com Estrôncio para Utilização como Catodo em Pilhas a Combustível do Tipo PaCOS-TI”. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)-Campos dos Goytacazes-RJ,. Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- Ravichandran, C., Srinivasan, G., Lennon, C., Sivanathan. S., Kumar G. (2010) Investigations on the structural and optical properties of Li, N and (Li,N) co-doped ZnO thin films prepared by sol–gel technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*.13:46.
- Razykov, T.M., Ferekides, C.S., More, D., Stefanakos, E., Ullal, H.S., Upadhyaya, H.M. (2011) Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy* 85:1580–1608.
- Rezende, S. M. (1996) *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 530p.
- Rezende, S.R (2004). *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*.1.ed. Editora Livraria da Física, 542p..
- Rodrigues, C. H. M, Toniato, M, Paes Jr, H. R. (2008) A Influência dos parâmetros de deposição na morfologia dos eletrólitos para células a combustível de óxido sólido, à base de filmes de zircônia: 8 mol% ítria depositados por spray pirólise. *Cerâmica*. 59:351-2013.



- Rüter, R (2004). *Edifícios Solares: O Potencial da Geração Solar Fotovoltaica Integrada a Edificações Urbanas e Interligada à Rede Elétrica Pública no Brasil*. 1.ed. Editora UFSC, 114p.
- Rüter, R, Salamoni, I. T. (2009) *Edifícios Solares Fotovoltaicos*.1ed. Editora Pallotti, 225-244p.
- Scherrer, P (1918). Estimation of the Size Internal Structure of Colloidal Particles by Means of Röntger. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen -Math-Phys.2*: 96-100.
- Serway, R. A. (2003) *Eletricidade, Magnetismo e Ótica*. Rio de Janeiro: LTC, 3, p.497-563.
- Silva, T.G. (2010) *Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico*. Dissertação (Mestrado) –Curitiba- PR, Universidade Federal do Paraná, UFPR,118p.
- Smith, W. F. (1996) *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. Portugal: Editora McGraw-Hill, 892p.
- Tang, L., Zhang, Y., Yan, X., Gu, Y., Qin, Z., Yang, Y. (2008) Preparation and characteristics of transparent p-type ZnO film by Al and N co-doping method. *Applied Surface Science*. 254 :4508-4511.
- Tauc, J. (1972) *Optical Properties of Solids*. Amsterdam: North-Holand.
- Tsai, S., Lu, Y., Hon, M. (2008) Fabrication of low resistivity p-type ZnO thin films by implanting N<sup>+</sup> ions. *Journal of Physics: Conference Series*.100: 042037-1.
- Tu, M., Su, Y., Ma, C. (2006) Nitrogen-doped p-type ZnO films prepared from nitrogen gas radiofrequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*.100: 053705-1.

- Vimalkumar, T.V., Poornima, N., Sudha K. C., Vijayakumar, K.P. (2010) On tuning the orientation of grains of spray pyrolysed ZnO thin films. *Applied Surface Science* 256:6025–6028.
- Vlasenfin, T.H, Tanaka, M. (2007) P-type conduction in ZnO dual-acceptor-doped with nitrogen and phosphorus. *Solid State Communications*. 142:292–294.
- Wang, Z., Yue, Y., Cao, Y. (2014) Preparation and properties of nitrogen doped *p*-type zinc oxide films by reactive magnetron sputtering. *Vacuum*. 101: 313-316.
- Wienke, J., Zanden, B., Tijssin, M., Zeman, M. (2008) Performance of Spray-deposited ZnO:In Layers as Front Electrodes in Thin-film Silicon Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 92:884-890.
- Xiaodan, Z., Hongbing, F., Ying, Z., Jian, S., Changchun, W., Cunshan, Z. (2007) Fabrication of high hole-carrier density *p*-type ZnO thin films by N–Al co-doping. *Applied Surface Science*. 253:3825–3827.
- Ye, YM ,Fabrication of *p*-type ZnMgO codoped with Al and N using dc reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2006.
- Ye, Z. Ge, F., Lu, J., Zhang, Z., Zhu, L., Zhao, B., Huang, J. (2004) Preparation of *p*-type ZnO films by Al+N-codoping method. *Journal of Crystal Growth*. 265:127-132.
- Ye, Z., Lu, J., Chen, H., Zhang, Y., Wang, L., Zhao, B., Huang, J. (2003) Preparation and characteristics of *p*-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*. 253: 258–264.
- Yoon, I.T., Ji, T.S., Park, H.B. (1997) Observation of the Burstein-Moss shift in heavily Te-doped In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P layers grown by liquid phase epitaxy. *Thin solid Films*. 32:270-274.

- Zeng, Y.J., Ye, Z.Z., Xu, W.Z., Liu, B., Che, Y., Zhu, L.P., Zhao, B.H. (2007) Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films. *Materials Letters*, 61:41–44.
- Zhang, W., Meng, Q., Lin, B., Fu, Z. (2008) Influence of Growth Conditions on Photovoltaic Effect of ZnO/Si Heterojunction. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 92:49-952.
- Zhang, X. D., Fan, H.B., Zhao, Y., Sun, J., Wei, C.C., Zhang, C.S. (2007a) Fabrication of high hole-carrier density p-type ZnO thin films by N–Al co-doping. *Applied Surface Science*. 253:3825.
- Zhang, X. D., Fan, H.B., Sun, J., Zhao, Y. (2007b) Structural and electrical properties of p-type ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 515:8789.
- Zhang, Z., Ye, Z., Ma, D., Zhu, L., Zhou, T., Zhao, B., Fei, Z. (2005) Preparation and characteristic of p-type ZnO films by Al–N codoping technique. *Materials Letters*.59:2732-2734.
- Zhao, Y., Li, Z., Lv, Z., Liang, X., Min, J., Wang, L, Shi, Y. (2010) A new phase and optical properties of the N-doped ZnO film, *Materials Research Bulletin*.45:1046–1050.

## ANEXO I

## Padrão do difratograma.

