

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E DE DOPAGEM  
COM BORO E ESTANHO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE ZnO  
PRODUZIDOS POR SPRAY-PIRÓLISE AUTOMATIZADO**

ANDREY ESCALA ALVES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY

RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MARÇO - 2019

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E DE DOPAGEM  
COM BORO E ESTANHO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE ZnO  
PRODUZIDOS POR SPRAY-PIRÓLISE AUTOMATIZADO

**ANDREY ESCALA ALVES**

“Dissertação de mestrado 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 do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.”

Área de Concentração: Materiais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. D.Sc. Herval Ramos Paes Junior.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MARÇO - 2019

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E DE DOPAGEM  
COM BORO E ESTANHO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE ZNO  
PRODUZIDOS POR SPRAY-PIRÓLISE AUTOMATIZADO

**ANDREY ESCALA ALVES**

“Dissertação de mestrado 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 do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.”

Área de Concentração: Materiais e Meio Ambiente

Aprovada em 12 de março de 2019

Comissão Examinadora:

---

Prof. Oséas Pereira Rocha (D.Sc. Eng. e Ciência de Materiais) – IFF

---

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph.D. Eng. Mecânica) – UENF/LAMAV

---

Profa. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc. Eng. Química) – UENF/LAMAV

---

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

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, N.S<sup>a</sup> de Fátima, N.S<sup>a</sup> Aparecida e St. Amaro pela força, saúde e sabedoria no decorrer da elaboração e execução deste trabalho. Agradeço por nunca me desampararem, sempre colocando em meu caminho pessoas sábias e pacientes.

Agradeço ao meu orientador, Herval Paes Jr., pela excelente orientação, que me permitiu crescer como pesquisador; me dando espaço para desenvolver minhas ideias e levantando questionamentos relevantes para o meu amadurecimento como profissional. Aprendi muito com essa experiência e deixo aqui meu muito obrigado.

Agradeço à equipe do Laboratório de Filmes Finos, em especial a Eline Rasma, Carla Manhanini, João Marco Rangel, Oséas Rocha, Evanildo Leite, Juliana Licurgo e Sandro Sanchez, pela parceria e troca de experiências durante os experimentos no laboratório, e também, por terem me acolhido de forma excepcional desde o primeiro momento.

Agradeço à minha família – meus pais, Jaldey Alves e Andréa Escala, meus irmãos, Andressa Alves e Andryw Alves; e ao meu exemplo, Victor Miranda. A eles agradeço todo o apoio emocional, a compreensão e as distrações nos momentos de angústia. Palavras não expressam tamanha gratidão.

Agradeço à minha terapeuta Dr.<sup>a</sup> Livia Vasconcelos, por cuidar de maneira excelente da minha saúde psicológica e emocional o período de dedicação acadêmica. Agradeço aos meus amigos de Mestrado: Marcelo Siqueira, Gabriela de Paula, Otávio Augusto, Daiana Rocha, Larissa Simão e Ana Neves pela parceria durante as disciplinas do mestrado e pelas boas risadas. Ao meus amigos de vida: Orlando Júnior, Karinne Ramos, Mirele Horsth, Maria Eduarda, Lucas César, Gabriel e Raphael Vasconcelos, Raphael Azevedo, Claudia Gonçalves, obrigado por todo o apoio.

Por fim dedico, *in memoriam*, este trabalho à minha querida avó, Clarina Pereira Escala. Minha eterna gratidão por cuidar de mim e ser peça chave no meu crescimento. Te amo.

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

**Influência dos parâmetros de deposição e de dopagem com boro e estanho nas propriedades de filmes de ZnO produzidos por spray-pirólise automatizado**

**ANDREY ESCALA ALVES**

Março de 2019

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

Este trabalho investigou a influência dos parâmetros de deposição e de dopagem com boro e estanho na produção de filmes de ZnO pela técnica de spray-pirólise automatizado. A avaliação dos parâmetros indicou que para se obter um filme de ZnO intrínseco com aspecto morfológico isento de defeitos superficiais, deve-se utilizar valores de fluxo, concentração da solução precursora, tempo e temperatura de deposição, iguais a 0,5 mL/min, 0,025 M, 20 min e 400 °C. Os filmes depositados nesta condição apresentaram elevada transmitância em 550 nm: 90,69 %; porém a resistência de folha e resistividade elétrica foram elevadas para uma aplicação como OCT, sendo os seus valores respectivamente iguais a 9,39 MΩ/□ e 4,53 kΩ.cm. Isto foi decorrente de uma estrutura com grande parcela de fase amorfa. O aumento simultâneo do tempo e temperatura de deposição e da concentração da solução precursora para 30 min, 450 °C e 0,05 M, levou a cristalização dos filmes de ZnO na estrutura wurtzita. O aumento da cristalização foi acompanhado de uma redução da resistência de folha e resistividade elétrica em até três ordens de grandeza: 0,02 MΩ/□ e 0,01 kΩ.cm. A morfologia destes filmes apresentou marcas de impacto de gotículas e regiões de sais não decompostos, que pouco impactaram na transmitância ótica, sendo 4% inferior a do filme com morfologia ideal. A dopagem e co-dopagem dos filmes de ZnO com B e Sn, a níveis de 1 e 2% at., promoveu um aumento das marcas de impacto e regiões de aglomerados e sais não-decompostos, entretanto, a transmitância se manteve superior a 80%. Os íons das espécies dopantes demonstraram ocupar posições intersticiais na estrutura do filme, uma vez que a condutividade dos filmes dopados e co-dopados foi inferior a do intrínseco. O filme que melhor combinou as propriedades elétricas e óticas foi o filme de ZnO intrínseco produzido nas condições de 30 min, 450 °C e 0,05 M, pois apresentou maior número de mérito com o valor de  $0,151 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ .

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

**Influence of the deposition parameters and doping with boron and tin on the properties of zinc oxide thin films produced by automated spray-pyrolysis**

**ANDREY ESCALA ALVES**

March 2019

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

This work has investigated the influence of the deposition parameters and doping with boron and tin in the production of ZnO films produced by the automated spray-pyrolysis technique. The evaluation of the parameters indicated that, in order to obtain an intrinsic ZnO film with a morphological aspect free from surface defects, the values for flow, concentration of the precursor solution, time and temperature of deposition to be equal to 0.5 mL / min, 0.025 M, 20 min and 400 °C. The films deposited in this condition presented high transmittance at 550 nm: 90.69%; however, the sheet resistance and electrical resistivity were high for an application as CTO, their values respectively being equal to 9.39 MΩ/sq and 4.53 kΩ.cm. This was due to a structure with large amorphous phase. The simultaneous increase of deposition time and temperature and the concentration of the precursor solution to 30 min, 450 °C and 0.05 M, led to the crystallization of ZnO films into the wurtzite structure. The increased crystallization was accompanied by a reduction of sheet resistance and electrical resistivity in up to three orders of magnitude: 0.02 MΩ/sq and 0.01 kΩ.cm. The morphology of these films showed impact marks of droplets and regions of non-decomposed salts, which had little impact on optical transmittance, being 4% lower than that of the ideal morphology film. Doping and co-doping of ZnO films with B and Sn, at 1 and 2 at.% levels, promoted an increase in impact marks and clusters and non-decomposed salts; nevertheless, the transmittance remained higher than 80%. The ions of the dopant species occupied interstitial positions in the structure of the film, since the conductivity of the doped and co-doped films was lower than the intrinsic ones. The film that best combined the electric and optical properties was the intrinsic ZnO film produced in the conditions of 30 min, 450 °C and 0,05 M, because it presented greater merit number with the value of  $0.151 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ .

## SUMÁRIO

<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de Tabelas.....</b>	<b>xvi</b>
<b>Capítulo 1: Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2: Objetivos.....</b>	<b>3</b>
2.1 <i>Objetivo Geral.....</i>	3
2.2 <i>Objetivos Específicos.....</i>	3
<b>Capítulo 3: Justificativa .....</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 4: Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
4.1 <i>Conceitos básicos de materiais semicondutores .....</i>	5
4.2 <i>Principais características dos filmes de ZnO intrínseco.....</i>	7
4.2.1 <i>Propriedades estruturais .....</i>	7
4.2.2 <i>Propriedades morfológicas.....</i>	16
4.2.3 <i>Propriedades elétricas.....</i>	18
4.2.4 <i>Propriedades óticas .....</i>	21
4.3 <i>Efeito da dopagem em filmes de ZnO.....</i>	25
4.3.1 <i>Influência da dopagem com boro em filmes de ZnO.....</i>	25
4.3.2 <i>Influência da dopagem com estanho em filmes de ZnO.....</i>	31
4.4 <i>Número de mérito .....</i>	37
4.5 <i>Técnicas de spray-pirólise convencional.....</i>	38
<b>Capítulo 5: Materiais e Métodos .....</b>	<b>41</b>
5.1 <i>Etapa de preparação .....</i>	42
5.1.1 <i>Seleção e limpeza do substrato.....</i>	42
5.1.2 <i>Seleção dos reagentes e preparação da solução precursora.....</i>	43
5.2 <i>Etapa de deposição.....</i>	43
5.3 <i>Etapas de caracterização .....</i>	47
5.3.1 <i>Caracterização estrutural.....</i>	47
5.3.1.1 <i>Determinação do tamanho de cristalito .....</i>	48
5.3.2 <i>Caracterização morfológica.....</i>	48
5.3.2.1 <i>Medidas de espessura.....</i>	49
5.3.3 <i>Caracterização elétrica.....</i>	50
5.3.3.1 <i>Determinação da energia de ativação.....</i>	54
5.3.4 <i>Caracterização ótica .....</i>	56
5.3.4.1 <i>Determinação do gap ótico e do coeficiente de absorção.....</i>	57

5.3.5 Número de mérito .....	58
<b>Capítulo 6: Resultados e discussão.....</b>	<b>59</b>
6.1 PARTE 1: Análise qualitativa do aspecto morfológico dos filmes de ZnO intrínsecos produzidos por SPA.....	59
6.1.1 Influência do fluxo de deposição .....	59
6.1.2 Influência da concentração da solução.....	61
6.1.3 influência do deslocamento do bico atomizador e do porta-substrato.....	62
6.1.4 Influência do tempo de deposição .....	63
6.1.5 Influência da temperatura de deposição .....	64
6.2 PARTE 2: Estudo das propriedades óticas e elétricas dos filmes de ZnO intrínseco produzidos por SPA.....	65
6.2.1 Caracterização ótica dos filmes de ZnO intrínsecos produzidos por SPA .....	66
6.2.2 Caracterização elétrica dos filmes ZnO intrínsecos produzidos por SPA.....	68
6.2.3 Caracterização Estrutural dos filmes ZnO intrínsecos produzidos por SPA.....	71
6.3 PARTE 3: Análise do efeito do aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais, óticas e elétricas dos filmes de ZnO intrínsecos .....	72
6.3.1 Efeito do aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição nas propriedades morfológicas .....	72
6.3.2 Efeito do aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição nas propriedades estruturais .....	74
6.3.3 Efeito do aumento Simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição nas propriedades óticas.....	76
6.3.4 Efeito do aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição nas propriedades elétricas.....	79
6.4 Número de mérito para os filmes de ZnO intrínsecos .....	82
6.5 PARTE 4: Efeito da dopagem e co-dopagem com boro e estanho nos filmes ZnO.....	83
6.5.1 Efeito da dopagem com B e Sn nas propriedades morfológicas dos filmes de ZnO .....	84
6.5.2 Efeito da dopagem com B e Sn nas propriedades óticas dos filmes de ZnO.....	86
6.5.3 Efeito da dopagem com B e Sn nas propriedades elétricas dos filmes de ZnO.....	90
<b>Capítulo 7: Conclusões.....</b>	<b>94</b>
<b>Capítulo 8: Sugestão para trabalhos futuros .....</b>	<b>96</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>110</b>
<b>Anexo III .....</b>	<b>111</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de bandas (a). Destaque ao movimento de elétrons da banda de valência ( $E_v$ ) para a banda de condução ( $E_c$ ) (b) (Adaptado de HU, 2010).....	5
Figura 2. Inserção de portadores de carga negativa (a) e positiva (b) pelo processo de dopagem (HU, 2010).....	6
Figura 3. Cristal de zincita proveniente da cidade de Ogdensburg, EUA (a) Cristal sintético de óxido de zinco (b) (Encontrado em ELLMER e KEIN, 2008).....	7
Figura 4. Tipos de estruturas cristalinas exibidas pelo ZnO em vista lateral (imagem superior) e de topo (imagem inferior): sal-gema [B1] (a), blenda de zinco [B3] (b) e wurtzita [B4] (c) (Adaptado de ONG et al., 2018).....	8
Figura 5. Diagrama de fase, temperatura x pressão, para óxido de zinco (Adaptado de ELLMER e KEIN, 2008).....	8
Figura 6. Destaque para a estrutura da wurtzita com vista frontal (a) e de topo (b) (SAMADI et al., 2016).....	9
Figura 7. Variação dos parâmetros de rede a (triângulos) e c (círculos) com o aumento de temperatura. Os símbolos em negrito destacam a baixa expansão térmica em temperaturas até 296 K, contraponto o que é observado a partir de 300 K (Adaptado de ELLMER e KLEIN, 2008).....	10
Figura 8. Diferentes tipos de planos representados em uma célula unitária do tipo hexagonal (Adaptado de POTY et al., 2011).....	10
Figura 9. Célula unitária da estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO produzida pelo software VESTA®. As esferas em cor cinza representam átomos de Zn e as em cor vermelha, os de O. Os principais planos que caracterizam a fase no DRX estão em destaque: (100) na coloração verde, (101) na coloração azul e (002) na coloração amarela.....	11
Figura 10. Difractogramas de DRX de ZnO depositados por spray-pirólise em substrato de vidro em diferente temperaturas. (a) Resultados obtidos por Paraguay et al., 1999 (Adaptado de Paraguay et al., 1999). (b) Resultados obtidos por Enigochitra et al., 2016 (Adaptado de Enigochitra et al. 2016).....	12

- Figura 11. Difratoogramas de DRX de filmes de ZnO depositados por SP à 300 °C em substratos de vidros a partir de diferentes soluções: cloreto de zinco (a), nitrato de zinco (b) e acetato de zinco (c) (Adaptado de LEHRAKI et al., 2012)..... 13
- Figura 12. Variação do tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Debye-Scherrer para filmes de ZnO depositados por SP em diferentes temperaturas (Adaptado de PARAGUAY et al., 1999)..... 14
- Figura 13. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de filmes de ZnO depositados por CVD com: orientação preferencial ao longo dos eixos a e b (a) e do eixo c (b) (DENG et al., 2004; DENG et al., 2007).... 16
- Figura 14. Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise convencional, com aumento de 216x (a) e 1075x (b) (LICURGO, 2018)..... 17
- Figura 15. (a) Micrografia da superfície de topo de um filmes de ZnO produzido por spray-pirólise convencional a partir de uma solução de acetato de zinco; em destaque a coroa circular da marca de impacto da gotícula. (b) Ilustração esquemática da forma da gota antes e depois do impacto na superfície sólida na condição de baixa velocidade evitando a quebra da gotícula (LEHRAKI et al., 2012)..... 18
- Figura 16. Estrutura de bandas da wurtzita ZnO obtida por DFT com ajuste sX obtido por Clark e colaboradores (2010). No eixo x estão dispostos os pontos críticos da zona de Brillouin para uma estrutura hexagonal: A - centro da base; H - vértice; K - metade da aresta que une as faces retangulares; L - metade da aresta da base; M - centro da face retangular e  $\Gamma$  - centro da zona de Brillouin (IBACH e LÜTH, 2009; Adaptado de CLARK et al., 2010)..... 19
- Figura 17. Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura para filmes intrínsecos de ZnO depositados entre 350 e 500°C (SANCHEZ, 2014). ..... 20
- Figura 18. Espectro de transmitância (T) e refletância (R) para filmes de ZnO depositados por SP na faixa de 300 - 450°C (Adaptado de ENIGOCHITRA et al., 2016) (a). Espectro de transmitância para a faixa de 200 - 500°C (Adaptado de ZAHEDI et al., 2013) (b).  
22
- Figura 19. Transmitância de filmes ZnO depositados por SP por diferentes precursores: acetato de zinco (a), nitrato de zinco (b) e cloreto de zinco (c). Imagens obtidas por

MEV dos filmes depositados por acetato de zinco (a), nitrato de zinco (b) e cloreto de zinco (c) (Adaptado de LEHRAKI et al., 2012).....	23
Figura 20. Gráfico de $Tauc (\alpha hv)^2 \times hv$ para filmes intrínsecos de ZnO depositados em diferentes temperaturas de substrato. (a) Publicado por Enigochitra et al., 2016 (b) Publicado por Zahedi et al., 2013.....	24
Figura 21. Difractogramas de filmes ZnO depositados por SP em função da concentração de boro [Adaptado de Dias e Paes Jr. (2006) (a,b), Gaikwad et al., (2012) (c) e Lokande et al., (2001)].....	26
Figura 22. Imagens obtidas em vista de topo por MEV da evolução da morfologia dos filmes de ZnO depositados por SP com o aumento da porcentagem de boro: 0% at. (a); 1% at. (b); 2% at. (c); 3% at. (d); 4% at. (e); 5% at. (f) (GAIKWAD et al., 2012). .....	27
Figura 23. Imagens por Microscopia de Força Atômica (MFA) da evolução da morfologia dos filmes de ZnO com o aumento da concentração de boro: (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% at. (KARAKAYA e OZBAS, 2015).....	28
Figura 24. (a) Espectro de transmitância para filmes com diferentes concentrações de boro. (b) Gráfico de Tauc para a determinação do gap ótico dos filmes depositados com diferentes concentrações de boro (Adaptado de GAIKWAD et al., 2012).....	29
Figura 25. Variação da resistividade elétrica com a concentração de boro em % at. em filmes à base de ZnO (Adaptado de PAWAR et al., 2009). .....	30
Figura 26. Comportamento da condutividade elétrica com o inverso da temperatura para diferentes temperaturas de deposição ( $T_s$ ) e concentrações de boro (DIAS, 2005). ..	30
Figura 27. Evolução da cristalina e orientação preferencial dos filmes de ZnO dopados com diferentes concentrações de Sn. Em destaque o deslocamento para maiores valores de $2\theta$ do pico referente ao plano (002) com o aumento da % Sn (Adaptado de AJILI et al., 2013).....	32
Figura 28. Evolução da morfologia dos filmes de ZnO depositados por SP com o aumento da concentração de estanho em % p. (Adaptado de CHAHMAT et al., 2014).....	33
Figura 29. Comportamento da resistividade ( $\rho$ ), concentração superficial de portador ( $N_s$ ), concentração volumétrica de portadores ( $N_v$ ) e mobilidade ( $\mu$ ) de filmes de ZnO com o aumento da participação de Sn (Adaptado de AJILI et al., 2013).....	34

Figura 30. (a) Comportamento do espectro de transmitância para diferentes concentrações de Sn em filmes de ZnO produzidos pro SP. (b) Gráfico Tauc, em detalhe a variação do gap ótico, dos filme de ZnO para diferentes concentrações de Sn (Adaptado de BEDIA et al., 2015).....	35
Figura 31. Espectro de transmitância, em detalhe o gráfico de Tauc, para filmes ZnO intrínsecos, dopados com 1% at. Al (AZO), dopados com 1% at. Sn (TZO) e co-dopados com 1% at. Al e 1% at. Sn (ATZO) depositados por SP (Adaptado de BEDIA et al., 2017).....	36
Figura 32. Valores do gap ótico em função da concentração de portadores (n). Considerando os efeitos de alargamento e estreitamento da banda proibida simultaneamente (triângulos em verdes) é obtido um ajuste de curva mais próximo ao experimental (quadrados em preto). Os círculos em vermelho indicam o valores de gap ótico considerando apenas os efeito de Burstein-Moss (BM). BGN representa o efeito de estreitamento de banda (Adaptado de BEDIA et al., 2017).....	37
Figura 33. Esquema representando um sistema de deposição por spray-pirólise (Adaptado de PATIL, 1999).....	39
Figura 34. Possíveis alterações nas gotículas de solução precursora até chegar ao substrato em duas situações: (a) com o aumento da temperatura de substrato; (b) com a redução das gotículas de solução (Adaptado de FILIPOVIC et al., 2014).....	40
Figura 35. Fluxograma das etapas desenvolvidas para produção e caracterização dos filmes de ZnO intrínseco por SPA.....	41
Figura 36. Fluxograma das etapas desenvolvidas para produção e caracterização dos filmes de ZnO dopados com B e Sn por SPA.....	42
Figura 37. Esquema do sistema automático de deposição por spray-pirólise desenvolvido por Rocha (2017) (Adaptado de ROCHA, 2017).....	44
Figura 38. Esquema de um difratômetro utilizado na técnica por DRX (Adaptado de WASEDA et al., 2011).....	47
Figura 39. Esquema de funcionamento de um microscópio confocal (Adaptado de LOCHAROENRAT, 2016).....	49

- Figura 40. Medida de espessura por meio da microscopia confocal da seção transversal do filme depositado. Destaque para a interface substrato/filme e a indicação da medição. 50
- Figura 41. Arranjo das ponteiras colineares e equidistantes sobre uma amostra retangular depositada em um substrato não-condutor. Na figura (s) representa a distância entre as ponteiras, (w) a espessura do filme, (c) o comprimento e (l) a largura do filme (Adaptado de GIROTTO e SANTOS, 2002)..... 51
- Figura 42. Circuito elétrico para configuração de um amplificador operacional em configuração inversora (DIAS, 2005)..... 53
- Figura 43. Esquema simplificado do equipamento utilizado para monitoramento da variação da condutividade elétrica em função da temperatura (ROCHA, 2017)..... 55
- Figura 44. Desenho instrumental de um espectrofotômetro UV-VIS de feixe duplo no espaço. Neste instrumento a radiação do monocromador se divide em dois raios que passam de forma simultânea pela célula de referência e da amostra antes de incidir em dois fotodetectores (Adaptado de SKOOG et al., 2015)..... 56
- Figura 45. Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 1075x para filmes depositados à um fluxo de (a) 1,5, (b) 1,0 e (c) 0,5 mL/min por 30 min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,1 M..... 60
- Figura 46. Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 1075x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min por 30 min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco (a) 0,1; (b) 0,05 e (c) 0,025 M..... 61
- Figura 47. Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 216x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min por 30 min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,025 M. (a) deposição sem movimentação do bico atomizador ou porta-substrato; sistema estático; (b) deposição com movimentação do bico atomizador ao longo do eixo x; (c) deposição com movimentação do bico atomizador e do porta-substrato..... 63
- Figura 48. Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 216x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,025 M com deslocamento de 20 mm do pico atomizador e do porta-substrato. Tempo de deposição: (a) 30 min; (b) 20 min e (c) 10 min..... 64

Figura 49. Micrografias em aumento de 216x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,025 M com deslocamento de 20 mm do pico atomizador e do porta-porta-substrato por 20 min. Temperatura de deposição: 350 °C (a); 400 °C (b) e 450 °C (c).....	65
Figura 50. Espectro de transmitância dos filmes FZ1, FZ2, FZ3. Destaque para o comprimento de onda de 550 nm que representa o ponto central da região do visível do espectro de luz. ....	66
Figura 51. Gráfico de Tauc para os filmes FZ1, FZ2, FZ3. Retas em pontilhado indicam a extrapolação da curva até o eixo das abcissas.....	67
Figura 52. Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura e as equações do ajuste linear de cada curva para os filmes FZ1, FZ2, FZ3.....	69
Figura 53. Difratoograma de raios X do filme FZ3. ....	71
Figura 54. Micrografia de topo dos filmes depositados na condição II nas temperatura de 350, 400 e 450 °C com aumento de 216x: (a) FZ4, (b) FZ5 e (c) FZ6.....	73
Figura 55. Difratoogramas de raios X dos filmes de ZnO produzidos na condição I (FZ3) e na condição II (FZ4, FZ5, FZ6).....	74
Figura 56. Espectro de transmitância do filmes de ZnO depositados na condição I (FZ1, FZ2, FZ3) e na condição II (FZ4, FZ5, FZ6).....	77
Figura 57. Gráfico de Tauc para os filmes FZ4, FZ5, FZ6. Foram adicionadas as curvas dos filmes FZ1, FZ2 e FZ3 para fins comparativos. ....	78
Figura 58. Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura e as equações do ajuste linear para cada curva para os filmes depositados na condição I (FZ1, FZ2, FZ3) e na condição II (FZ4, FZ5, FZ6). Em destaque as equações da regressão linear realizada nas amostras FZ4, FZ5 e FZ6.....	81
Figura 59. Micrografias de topo dos filmes de ZnO dopados com B e Sn em diferentes concentrações com aumento de 216x. ....	85
Figura 60. Micrografia de topo do filme FZ2S em um aumento de 1075x. Destaque para as regiões com aglomerados de partículas com contraste em preto.....	86
Figura 61. Espectro de transmitância dos filmes dopados com boro e estanho. Destaque para o comprimento de onda de 550 nm.....	87

Figura 62. Gráfico de $\tau_{auc}$ para os filmes dopados com B e Sn. ....	89
Figura 63. Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura dos filmes dopados com B e Sn. Os ajustes lineares para cada curva podem ser observados no Anexo III. ....	91

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores do tamanho médio de cristalito (D) de um filme ZnO com orientação preferencial (100), depositado por SP na faixa de temperatura de 573-723K (Adaptado de ENIGOCHITRA, 2016).....	15
Tabela 2. Alguns valores de tamanho de cristalito encontrados na literatura para filmes de ZnO fabricados por SP em substrato de vidro e utilizando acetato de zinco como solução precursora. ....	15
Tabela 3. Valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínsecos obtidos por Sanchez (2014) ao realizar deposição por SP em diferentes temperaturas da faixa de 350-500°C.....	21
Tabela 4. Valores de $\eta$ , em eV, obtidos na literatura para filmes de ZnO depositados por SP em diferentes temperaturas de deposição.....	24
Tabela 5. Valores experimentais da variação do gap ótico de filmes ZnO com a concentração de boro, obtidos pelo métodos de Tauc.....	29
Tabela 6. Valores para energia de ativação nas regiões de alta (TA) e baixa (TB) temperatura para diferentes filmes de ZnO depositados em diferentes temperaturas e concentrações de boro (DIAS, 2005).....	31
Tabela 7. Valores de resistividade ( $\rho$ ), mobilidade ( $\mu$ ) e concentração de portadores (n) dos filmes ZnO intrínsecos, dopados com 1% at. Al (AZO), dopados com 1% at. Sn (TZO) e co-dopados com 1% at. Al e 1% at. Sn (ATZO) depositados por SP (BEDIA et al., 2017).....	34
Tabela 8. Número de mérito de diferentes filmes de óxidos metálicos para utilização com óxido condutor transparente.....	38
Tabela 9. Parâmetros utilizados na deposição de filmes de ZnO intrínsecos e dopados neste trabalho. ....	45
Tabela 10. Nomenclatura e parâmetros de deposição dos filmes de ZnO produzidos neste trabalho. (Para versão ampliada ver Anexo II).....	46
Tabela 11. Valores para F3 (GIROTTI e SANTOS, 2002).....	52



Tabela 12. Valores para F4 (GIROTTTO e SANTOS, 2002).....	52
Tabela 13. Espessura e propriedades óticas dos filmes de ZnO intrínsecos depositados na faixa de temperatura de 350 e 450 °C.....	68
Tabela 14. Resistência de folha (Rsh) e resistividade elétrica na temperatura ambiente (ρ25) dos filmes de ZnO depositados por SPA entre 350 a 450 °C.....	69
Tabela 15. Energia de ativação dos filmes FZ1, FZ2 e FZ3.....	70
Tabela 16. Tamanho de cristalito para os filmes depositados na condição II.....	75
Tabela 17. Espessura dos filmes depositados após aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição.....	76
Tabela 18. Espessura e propriedades óticas dos filmes de ZnO intrínsecos depositados na faixa de temperatura de 350 e 450 °C.....	78
Tabela 19. Resistência de folha e resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes FZ4, FZ5 e FZ6.....	79
Tabela 20. Energia de ativação dos filmes FZ4, FZ5 e FZ6.....	81
Tabela 21. Número de mérito dos filmes de ZnO produzidos por SPA nas condições I e II....	83
Tabela 22. Espessura e propriedades óticas dos filmes de ZnO dopados com B e Sn.....	88
Tabela 23. Energia de ativação dos filmes dopados com boro e estanho.....	92

---

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem sido observado um grande avanço da indústria óptico-eletrônica no desenvolvimento de dispositivos inovadores a cada ano. Além da sofisticação e criação de novos produtos para o cotidiano, como *smartphones*, telas flexíveis de alta definição e janelas inteligentes, esta indústria também contribui para o avanço de tecnologias capazes de obter energia a partir de fontes renováveis, como a luz solar. Os filmes finos (FF) de óxidos condutores transparentes (OCT) são componentes importantes nestes dispositivos e suas propriedades podem ser controladas conforme suas aplicações.

OCTs são materiais semicondutores que possuem simultaneamente baixa resistividade elétrica e alta transmitância ótica na região visível do espectro de luz. Numericamente, um bom filme OCT possui resistividade elétrica na ordem de  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  e transmitância superior à 85% (LEWIS e PAINE, 2000). O óxido de índio dopado com estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) é destaque como OCT e é um dos mais utilizados na indústria nas últimas décadas (KUMAR e ZHOU, 2010). Entretanto, as poucas reservas de In, o seu elevado preço de mercado, a instabilidade química e a não possibilidade de utilização em substratos flexíveis têm causado um aumento do número de pesquisas em busca de possíveis substitutos para estes filmes (MINAMI, 2008; BLAKE *et al.*, 2008; KUMAR e ZHOU, 2010; DIAS, 2005; DIAS e PAES JR., 2006; SANCHEZ, 2014; LICURGO, 2018).

Os filmes finos de óxido de zinco (FZO) surgiram como uma alternativa viável. Embora não possuam condutividade superior aos filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , os FZO apresentam alta estabilidade térmica e química, podem ser produzidos por técnicas mais econômicas e são à base de Zn, elemento que possui uma abundância na crosta terrestre superior ao In ou Sn (FORTUNATO *et al.*, 2007; YAROSHEVSKY, 2006).

Os FZO possuem naturalmente maior concentração de portadores de carga negativa (semicondutores do tipo n) devido aos defeitos pontuais na estrutura cristalina. Todavia, em temperatura ambiente os FZO apresentam elevada resistividade elétrica, pelo fato dos defeitos intrínsecos não contribuírem de forma eficiente para a mobilidade de carga. Por tal razão, é comum a inserção de elementos secundários (dopagem) nos filmes, afim de melhorar suas propriedades elétricas (FORTUNATO *et al.*, 2007). A dopagem com elementos dos grupos IIIA e IVA, como Al, Ga, Sn, Ge, tem por objetivo aumentar a quantidade de elétrons livres, e assim, a condutividade elétrica (BEDIA *et al.*, 2017).

Os filmes de ZnO dopados com Al (AZO) têm sido bastante investigados e apresentados como um promissor substituto de filmes à base de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (DIAS, 2005; MINAMI, 2008; KUMAR e ZHOU, 2010; GARCÉS *et al.*, 2016). Contudo, na produção de filmes AZO é preciso um controle especial sobre o oxigênio para não comprometer as propriedades do filme, uma vez que o Al possui elevada reatividade com este elemento (FORTUNATO *et al.*, 2007). Além disso, a diminuição da resistividade elétrica é geralmente acompanhada com uma perda de transmitância ótica. Portanto, a dopagem deve ser realizada de tal modo que o aumento da condutividade elétrica não comprometa as propriedades óticas.

Em um estudo realizado por Bedia e colaboradores (2017) foram produzidos filmes de ZnO co-dopados com Al e Sn via spray-pirólise (SP). A co-dopagem foi utilizada como estratégia para otimizar a relação entre condutividade elétrica e transmitância, visto que já foi reportado que a dopagem com Sn pode melhorar as propriedades óticas dos FZO (BEDIA *et al.*, 2015). No entanto, o trabalho revelou uma significativa perda de transmitância, embora a resistividade elétrica tenha sido reduzida drasticamente (BEDIA *et al.*, 2017).

Este trabalho visa produzir filmes de ZnO pela técnica de spray-pirólise, continuar os estudos sobre a co-dopagem de filmes à base de óxido de zinco para aplicações como OCT, tendo como objetivo produzir filmes em que as propriedades óticas e elétricas sejam otimizadas. Portanto, propõe-se produzir filmes de óxido de zinco co-dopados com B e Sn pela técnica de spray-pirólise; otimizar os parâmetros de deposição – como fluxo, temperatura e concentração de elementos dopantes e investigar as alterações nas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes produzidos.

---

## CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi produzir filmes de óxido de zinco (ZnO) por meio da técnica de spray-pirólise automatizado (SPA), assim caracterizar suas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas, óticas e, por fim, avaliar o efeito da dopagem com boro (B) e estanho (Sn) para aplicação destes filmes como óxido condutor transparente.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Examinar qualitativamente o efeito dos parâmetros de deposição (fluxo, concentração da solução precursora, movimentação do bico atomizador e porta-substrato, tempo e temperatura de deposição) na estrutura e morfologia dos filmes produzidos por SPA por meio de microscopia confocal;
- Analisar o comportamento da variação da condutividade elétrica dos filmes em função da temperatura de medida e a energia de ativação para o processo de transporte de cargas;
- Avaliar a transmitância ótica dos filmes em função do comprimento de onda na faixa de 350 a 750 nm, o coeficiente de absorção e o valor de *gap* ótico dos filmes depositados;
- Estudar o efeito da dopagem com boro e estanho, individual e simultânea, nas propriedades estruturais, morfológica, elétricas e óticas a partir dos experimentos anteriormente descritos;
- Avaliar a perda/ganho de transmitância ótica em prol do aumento/redução de condutividade elétrica dos filmes.

---

### **CAPÍTULO 3: JUSTIFICATIVA**

A importância científica deste trabalho é a contribuição nos estudos da dopagem dos filmes de óxido de zinco por elementos do grupo III-IV. A engenharia de dopagem pode melhorar as propriedades óticas e elétricas de filmes semicondutores, permitindo novas perspectivas de aplicação ou substituição dos óxido condutores e transparentes (OCT) atualmente utilizados na indústria óptico-eletrônica. Ainda, até a presente data, não foi relatado nenhum estudo do efeito da co-dopagem de filme de ZnO com B e Sn em diferentes porcentagens.

A importância ambiental é colaborar com os estudos voltados ao aproveitamento das fontes renováveis de energia. OCTs são componentes de módulos solares, responsáveis por transformar energia solar em elétrica, e as propriedades destes óxidos estão diretamente ligadas com a eficiência de conversão. Estudos como este que buscam, através da engenharia de materiais, melhoria nas propriedades óticas e elétricas desses componentes são ímpar no aperfeiçoamento e popularização dessa tecnologia em grande escala.

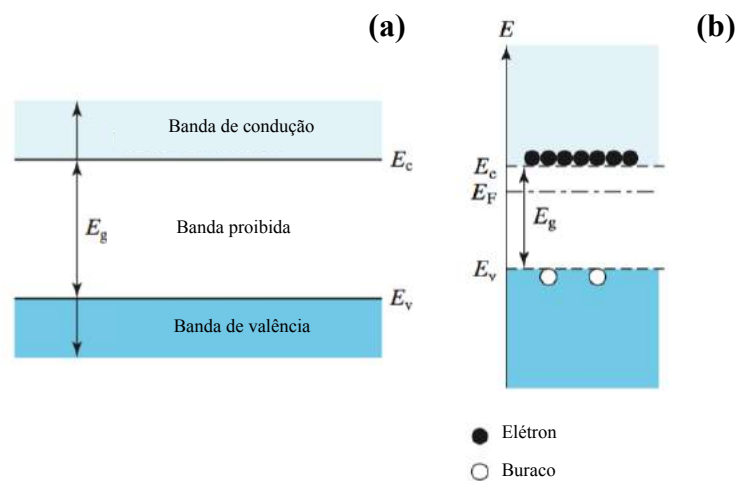
Por fim, a importância econômica deste projeto é a escolha da técnica de fabricação dos filmes por spray-pirólise. A automatização desta técnica, frente à convencional, viabiliza o seu uso na indústria, e garante a reprodutibilidade do filme a partir dos parâmetros fixados. Ao contrário de outras técnicas de deposição mais sofisticadas, esta é simples, de baixo custo, sem a necessidade de utilização de vácuo, capacidade de depositar filmes em substratos com diferentes tamanhos e formatos com qualidade.

## CAPÍTULO 4: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 CONCEITOS BÁSICOS DE MATERIAIS SEMICONDUTORES

Um material semiconductor é aquele que possui condutividade elétrica intermediária entre os isolantes e condutores. Isto é devido ao fato destes materiais possuírem uma banda proibida pequena ( $\sim 1-3$  eV) quando comparado a dos isolantes ( $\sim 9$  eV). A banda proibida ( $E_g$ ) é a zona que separa a banda de valência e a banda de condução, como está representado no diagrama de energia da Figura 1(a) (SZE e LEE, 2012; HU, 2010).

Para ocorrer a condução em semicondutores, é necessário fornecer uma energia tal que os elétrons (carga negativa) da banda de valência adquiram energia suficiente para vencer a banda proibida e se dirigirem à banda de condução, deixando assim, um buraco (carga positiva) na banda de valência [Figura 1(b)] (HU, 2010).

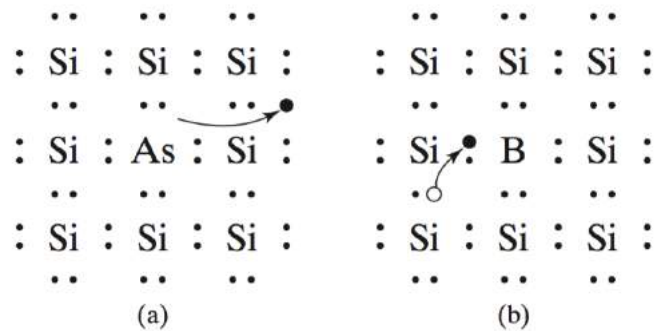


**Figura 1.** Diagrama de bandas (a). Destaque ao movimento de elétrons da banda de valência ( $E_v$ ) para a banda de condução ( $E_c$ ) (b) (Adaptado de HU, 2010).

Adicionar outros elementos na estrutura cristalina do semiconductor, processo conhecido como dopagem, é um mecanismo capaz de favorecer a passagem dos portadores de carga (elétrons ou buracos) pela banda proibida. Os elementos dopantes são classificados em aceitadores ou doadores. Os aceitadores aumentam o número de buracos no material e criam níveis de energia próximos ao topo da banda de valência. Por outro lado, elementos doadores

.....

umentam o número de elétrons livres e criam níveis de energia próximos à base da banda de condução. Por exemplo, em semicondutores à base de Si, elementos do grupo IIIA e do grupo VA funcionam como dopantes aceitadores e doadores, respectivamente. A Figura 2 ilustra a formação de portadores de carga em um semicondutor à base de Si ao dopá-lo com arsênio [Figura 2(a)] e boro [Figura 2(b)] (SZE e LEE, 2012; HU, 2010).



**Figura 2.** Inserção de portadores de carga negativa (a) e positiva (b) pelo processo de dopagem (HU, 2010).

A concentração de dopantes ( $N$ ) em um semicondutor é o fator dominante na variação da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) do semicondutor, dada por [ $S \cdot cm^{-1}$ ], de forma que:

$$\sigma = Ne\mu \tag{Eq. 1}$$

$N$  = número de portadores de carga por unidade de volume ( $cm^{-3}$ )

$e$  = carga elementar do portador (C)

$\mu$  = mobilidade do portador [ $cm^2(Vs)^{-1}$ ]

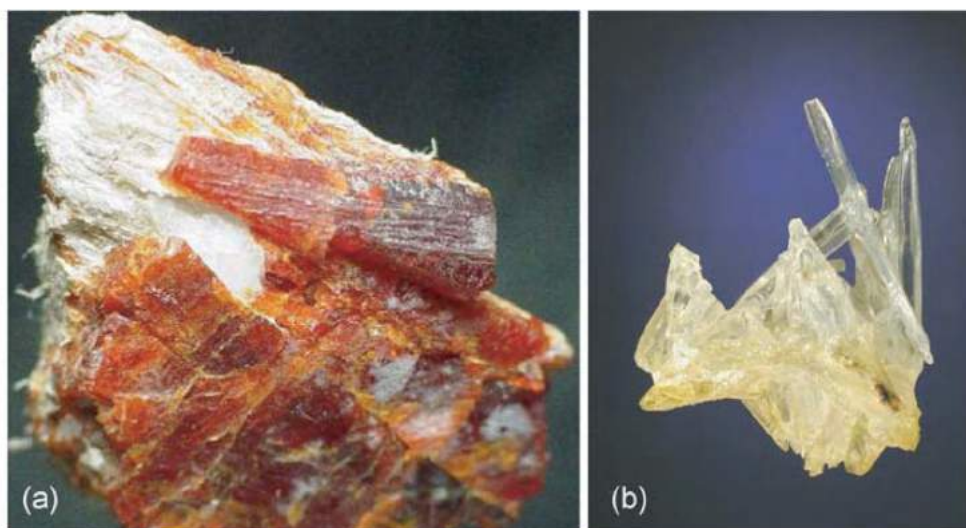
A Eq.1 mostra que além da condutividade elétrica ser diretamente proporcional a  $N$ , seu valor também depende da mobilidade dos portadores. Fatores como defeitos e vibrações da rede cristalina, contornos de grão, concentração excessiva de dopantes podem afetar negativamente a mobilidade, pelo efeito de espalhamento (PASQUARELLI, 2011; Hu, 2010).

Como a concentração de portadores e a mobilidade são funções da temperatura, a condutividade elétrica também varia com este parâmetro. Ao contrário do que acontece nos metais, o aumento de temperatura eleva a condutividade dos materiais semicondutores (Hu, 2010).

## 4.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ZnO INTRÍNSECO

O óxido de zinco (ZnO) é um composto encontrado no mineral zincita, descoberto em 1810, mas que apenas a partir de meados do século XX despertou interesse da comunidade científica para utilizá-lo como material semicondutor. A coloração vermelho-alaranjado [Figura 3(a)] provém de impurezas, principalmente, o manganês (ELLMER e KLEIN, 2008).

Existem diversos métodos para produzir o cristal de ZnO na forma sintética [Figura 3(b)], sendo os principais: os processos pirometalúrgicos (a saber: processo indireto, processo direto e spray-pirólise) e os processos hidrometalúrgicos (MOEZI *et al.*, 2012). O detalhamento sobre a produção de cristais de ZnO foge do escopo deste trabalho. Nas seguintes seções serão abordadas as propriedades e comportamentos de filmes de ZnO produzidos, exclusivamente, por spray-pirólise. Outras técnicas de deposição de filmes serão brevemente descritas na seção 4.4.



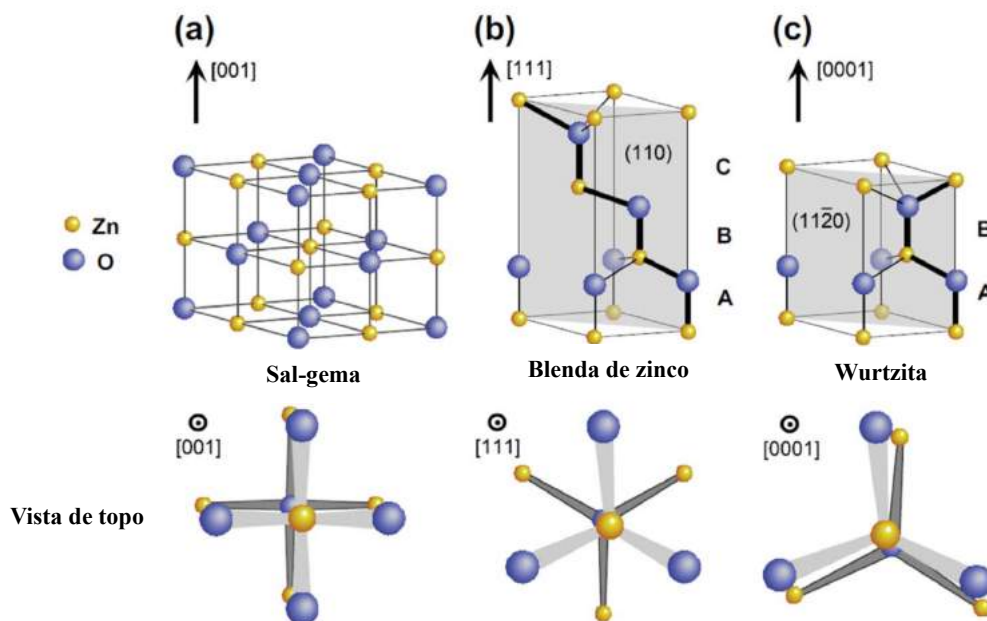
**Figura 3.** Cristal de zincita proveniente da cidade de Ogdensburg, EUA (a) Cristal sintético de óxido de zinco (b) (Encontrado em ELLMER e KEIN, 2008).

### 4.2.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

O ZnO pode apresentar três tipos de estruturas cristalinas: wurtzita, blenda de zinco e sal-gema, como representadas na Figura 4. Essas estruturas também são conhecidas na literatura como B4, B3 e B1, respectivamente. A estrutura B4 é a considerada

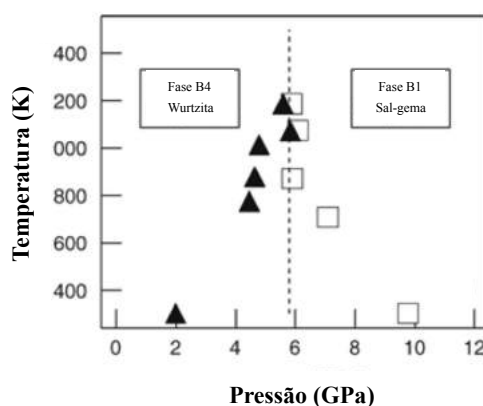


termodinamicamente estável em temperatura e pressão ambiente (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009).



**Figura 4.** Tipos de estruturas cristalinas exibidas pelo ZnO em vista lateral (imagem superior) e de topo (imagem inferior): sal-gema [B1] (a), blenda de zinco [B3] (b) e wurtzita [B4] (c) (Adaptado de ONG *et al.*, 2018).

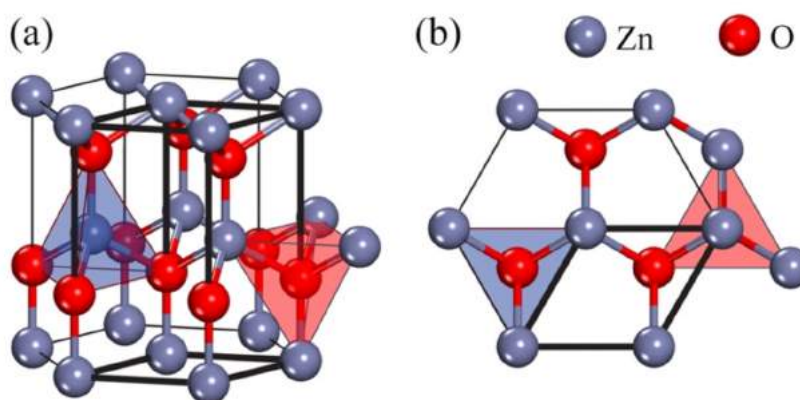
A estrutura cúbica do tipo sal-gema (NaCl) [Figura 4(a)] é composta por duas redes CFC de cada elemento interpenetradas. A estrutura possui grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  na denotação Hermann-Mauguin – utilizada no decorrer deste trabalho – e número de coordenação 6 (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009). A fase B1 é metaestável e apenas pode ser alcançada ao submeter o ZnO à pressões a partir de 6 GPa, como mostrado no diagrama de fase (Temperatura x Pressão) da Figura 5 (ELLMER e KEIN, 2008).



**Figura 5.** Diagrama de fase, temperatura x pressão, para óxido de zinco (Adaptado de ELLMER e KEIN, 2008).

A blenda de zinco possui estrutura cúbica composta por duas redes CFC entrelaçadas; todavia, há um deslocamento de  $1/4$  do comprimento da diagonal na direção  $[111]$ . O resultado é uma estrutura com simetria espacial  $F\bar{4}3m$ , onde cada átomo de Zn está ligado à quatro átomos de O de forma tetraédrica [Figura 4(b)]. A fase B3 é apenas conseguida por via epitaxial, ou seja, quando o cristal de zinco é crescido sobre um substrato com estrutura cúbica, como substratos de ZnS ou GaAs/ZnS por exemplo (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009).

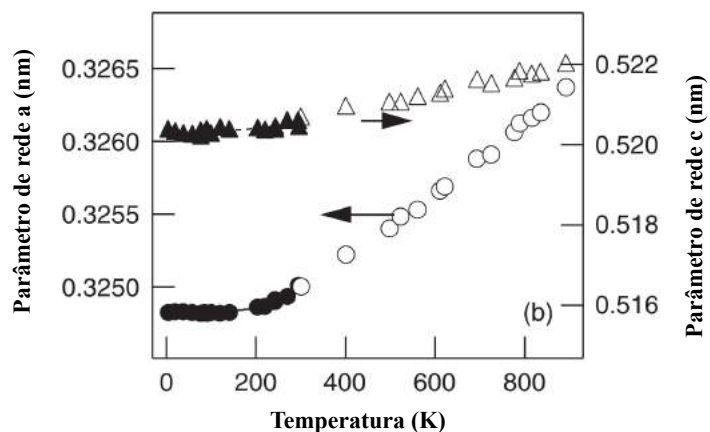
A estrutura wurtzita, em detalhe na Figura 6, é a fase estável em condições ambientes e é a estrutura do mineral zincita. Possui uma rede hexagonal e grupo espacial do tipo  $P6_3mc$ . A célula unitária – destacada pelas bordas em negrito – possui duas fórmulas químicas dispostas de tal modo que um átomo de Zn é cercado por 4 átomos de O em coordenação tetraédrica: na direção  $c$  a ligação Zn–O é na ordem de 0,190 nm, contra 0,198 nm para as outras três ligações Zn–O vizinhas (SAMADI *et al.*, 2016; MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009; ELLMER e KLEIN, 2008). Embora este tipo de coordenação seja típica para materiais com ligação covalente do tipo  $sp^3$ , o ZnO possui um considerável carácter iônico, estando na fronteira entre sendo um semiconductor covalente/iônico (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009; ONG *et al.*, 2018).



**Figura 6.** Destaque para a estrutura da wurtzita com vista frontal (a) e de topo (b) (SAMADI *et al.*, 2016).

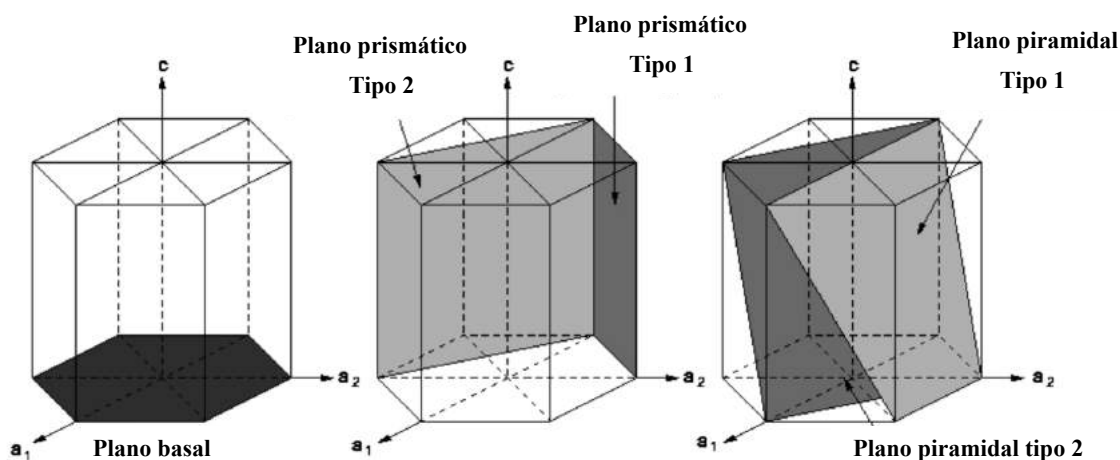
Os parâmetros de rede referentes à aresta do plano basal e do segmento perpendicular à este plano são, respectivamente,  $a = 3,25 \text{ \AA}$  e  $c = 5,20 \text{ \AA}$  (SAMADI *et al.*, 2016). Segundo Khan (1968) e Reeber (1970), os valores de  $a$  e  $c$  podem sofrer expansão térmica a partir de 300 K, variando de forma linear com a temperatura (Figura 7). Fatores como quantidade de

defeitos, concentração de dopantes e deformação podem também implicar na variação destes parâmetros (SAMADI *et al.*, 2006).



**Figura 7.** Variação dos parâmetros de rede  $a$  (triângulos) e  $c$  (círculos) com o aumento de temperatura. Os símbolos em negrito destacam a baixa expansão térmica em temperaturas até 296 K, contraponto o que é observado a partir de 300 K (Adaptado de ELLMER e KLEIN, 2008).

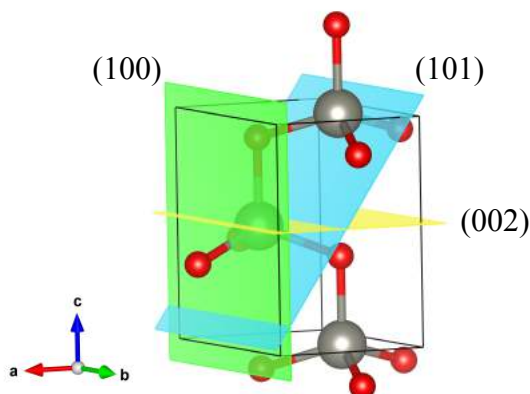
Os principais planos cristalográficos da fase wurtzita são planos: basal  $[(0001)$  e  $(000\bar{1})]$ , prismáticos  $[(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)]$  e o piramidal  $[(11\bar{2}1)]$  (ELLMER e KLEIN, 2008). Para melhor compreensão do formato geométrico desses planos, a Figura 8 apresenta exemplos dos três tipos de planos mencionados dentro da estrutura hexagonal.



**Figura 8.** Diferentes tipos de planos representados em uma célula unitária do tipo hexagonal (Adaptado de POTY *et al.*, 2011).

A ausência de um plano inverso, perpendicular ao eixo  $c$ , faz com que os átomos no plano basal sejam apenas de um único elemento, havendo assim, uma polaridade entre os planos. Portanto, é designado o plano (0001) como sendo aquele completamente composto por átomos de Zn, enquanto (000 $\bar{1}$ ) contendo apenas átomos de O. Todavia, os planos (11 $\bar{2}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 0) são apolares e contém o mesmo número de átomos de zinco e oxigênio (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009; SAMADI *et al.*, 2016).

Ao realizar difração de raios X (DRX), para caracterizar as propriedades estruturais dos filmes depositados, é comum representar os planos apenas pela denotação ( $hkl$ ). Diante disto, os picos cristalinos mais importantes nos padrões cristalográficos da estrutura wurtzita são: (100), (101) e (002). Eles indicam a orientação do crescimento preferencial dos cristais de ZnO para os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente (PARAGUAY *et al.*, 1999; DENG *et al.*, 2007). A Figura 9 mostra uma célula unitária da wurtzita, onde os planos descritos estão representados.

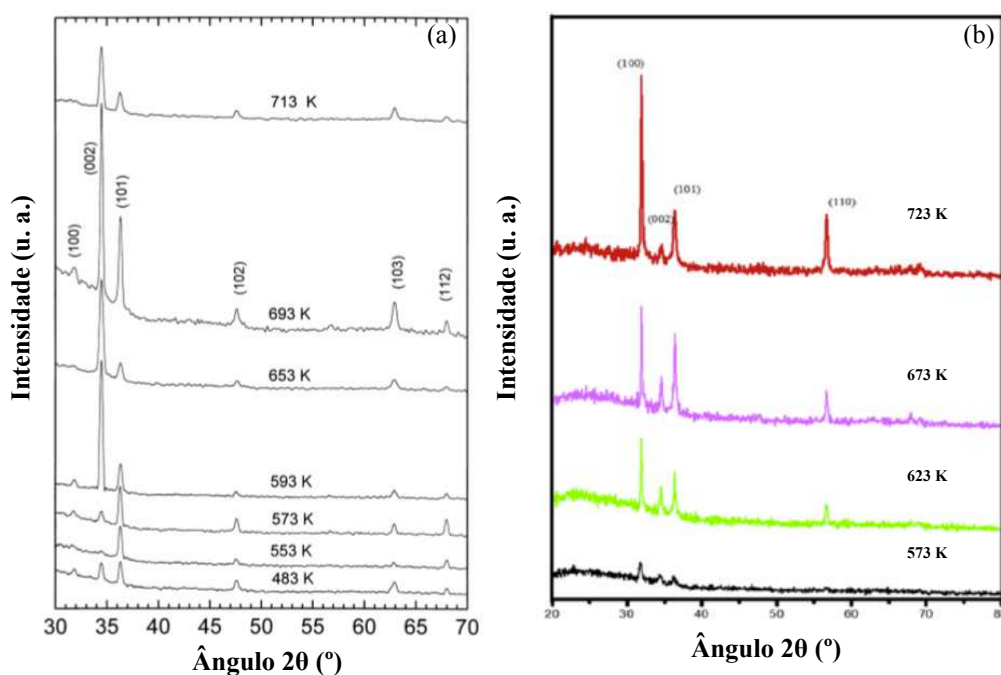


**Figura 9.** Célula unitária da estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO produzida pelo software VESTA®. As esferas em cor cinza representam átomos de Zn e as em cor vermelha, os de O. Os principais planos que caracterizam a fase no DRX estão em destaque: (100) na coloração verde, (101) na coloração azul e (002) na coloração amarela.

Estudos mostram que a temperatura de deposição, a solução precursora e a dopagem são alguns parâmetros que afetam a direção preferencial de crescimento dos filmes de ZnO depositados por spray-pirólise (SP) (PARAGUAY *et al.*, 1999; ENIGOCHITRA *et al.*, 2016; GARCÉS *et al.*, 2016; LEHRAKI *et al.*, 2012).

Paraguay e colaboradores (1999), ao produzirem filmes sobre substratos de vidro em temperatura variando de 480-715 K, observaram que acima de 590 K a orientação de

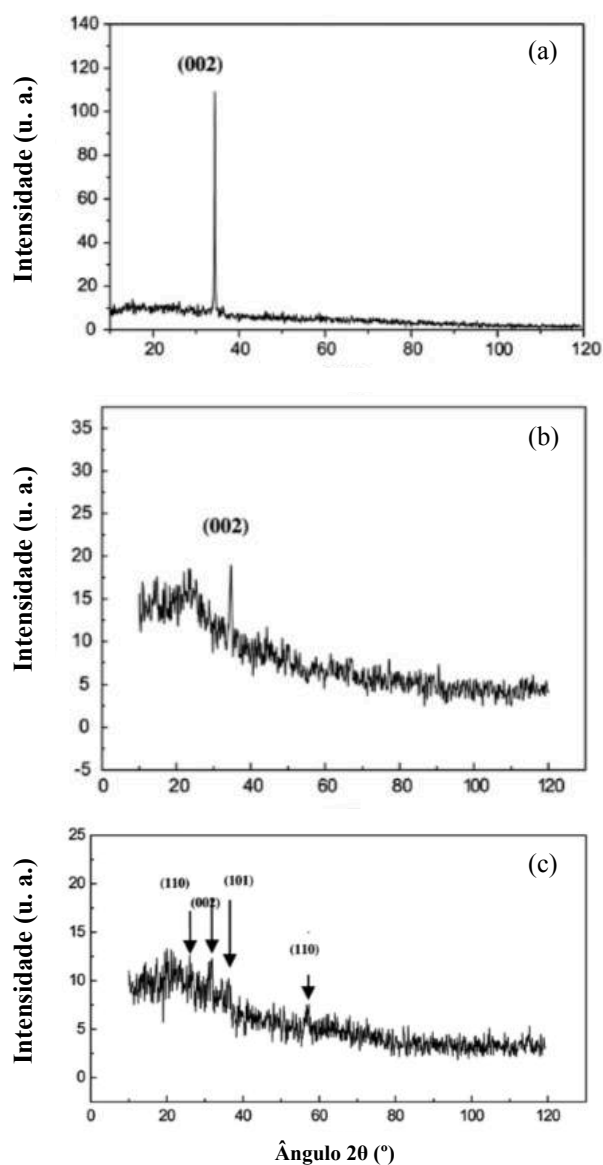
crescimento presencial pode ser alterada de (101) para (002), como mostrado o difratograma da Figura 10 (a). Neste trabalho também foi observada uma baixa formação de cristais com orientação (100). Por outro lado, Enigochitra e colaboradores (2016) produziram cristais de ZnO por SP em substratos de lâminas microscópicas (vidro) com forte orientação ao longo deste plano [Figura 10(b)]. Inclusive, com o aumento da temperatura de 573 K para 723 K a cristalização ao longo de (100) se tornou mais intensa. Em ambos estudos, é notável o aumento da cristalinidade do ZnO com o aumento de temperatura do substrato até cerca de 700 K, devido ao aumento em intensidade e estreitamento dos picos.



**Figura 10.** Difratogramas de DRX de ZnO depositados por spray-pirólise em substrato de vidro em diferente temperaturas. (a) Resultados obtidos por Paraguay *et al.*, 1999 (Adaptado de Paraguay *et al.*, 1999). (b) Resultados obtidos por Enigochitra *et al.*, 2016 (Adaptado de Enigochitra *et al.* 2016).

Lehraki e colaboradores (2012) estudaram a influência da solução precursora nas propriedades estruturais dos filmes de ZnO. A Figura 11 mostra os resultados obtidos pela equipe ao comparar as soluções de cloreto de zinco [Figura 11 (a)], nitrato de zinco [Figura 11 (b)] e acetato de zinco [Figura 11 (c)]. Os difratogramas revelam uma melhor cristalinidade dos filmes depositados a partir do cloreto de zinco com orientação preferencial ao longo do plano (002). Para melhorar as características da deposição ao utilizar como precursor uma

solução de acetato de zinco hidratado é comum adicionar ácido acético para ajustar o pH (para valores entorno de 3,5-4,3) e melhorar a taxa de crescimento (CAILLAUD *et al.*, 1993).



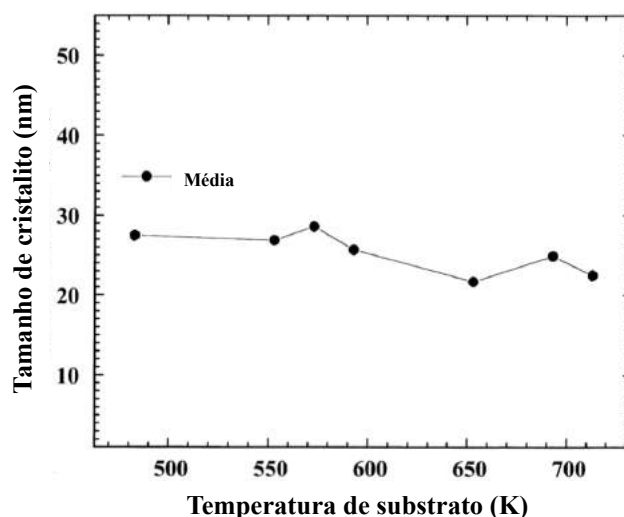
**Figura 11.** Difratoogramas de DRX de filmes de ZnO depositados por SP à 300 °C em substratos de vidros a partir de diferentes soluções: cloreto de zinco (a), nitrato de zinco (b) e acetato de zinco (c) (Adaptado de LEHRAKI *et al.*, 2012).

A formação de filmes de ZnO na forma amorfa (ZnO-a) também uma situação possível dependendo dos parâmetros utilizados para formá-lo, principalmente a temperatura e a solução precursora (ZAWADZKA *et al.*, 2014; LEHRAKI *et al.*, 2012). O processo de decomposição do acetato de zinco e cristalização dos filmes pode ocorrer simultaneamente quando os filmes estão a uma temperatura alta, não havendo tempo hábil para relaxação da

estrutura. Todavia, em temperaturas menores, a cristalização pode ser retardada, havendo assim tempo hábil para a haver uma relaxação na estrutura antes da cristalização, formando-se assim um sólido denso similar ao vidro (ZAWADZKA *et al.*, 2014). Lerahki e colaboradores (2012) constaram que o uso de acetato de zinco na produção de filmes por spray-pirólise pode promover a formação de ZnO-a, frente ao uso de outros tipos de solução precursora (ver Figura 11).

Por outro lado, Lerahki e colaboradores (2014) constaram que os filmes depositados a partir de acetato de zinco apresentaram melhores propriedades óticas e morfológicas do que filmes depositados a partir de nitrato de zinco e cloreto de zinco. Além disso, Licurgo (2018), Sánchez (2014) e Dias (2005) produziram filmes de ZnO utilizando acetato de zinco como sal precursor pela técnica de spray-pirólise e conseguiram filmes com cristalinidade superior ao obtido por Lerahki e colaboradores (2014).

É possível calcular o tamanho médio de cristalito observado, ao utilizar a equação de Debye-Scherrer – descrita em detalhe na seção 5.3.1.1 deste trabalho. Paraguay e colaboradores (1999) observaram que o tamanho médio de cristalitos com orientação (002) sofreram pouca variação com o aumento da temperatura de deposição, mas com uma tendência na redução (Figura 12).



**Figura 12.** Variação do tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Debye-Scherrer para filmes de ZnO depositados por SP em diferentes temperaturas (Adaptado de PARAGUAY *et al.*, 1999)

Todavia, Enigochitra e colaboradores (2016) relataram que o tamanho de cristalito (D) com orientação (100) aumentou com o aumento da temperatura, como mostra a Tabela 1. Isto é atribuído ao aumento de mobilidade dos átomos na superfície do substrato, levando a uma melhor condição de aglomeração e cristalização dos mesmos (ENIGOCHITRA *et al.*, 2016).

**Tabela 1.** Valores do tamanho médio de cristalito (D) de um filme ZnO com orientação preferencial (100), depositado por SP na faixa de temperatura de 573-723K (Adaptado de ENIGOCHITRA, 2016).

Temperatura de substrato (K)	D (nm)
573	24.62
623	27.32
673	49.24
723	41.12

A Tabela 2 mostra alguns valores de tamanho de cristalito de filmes intrínsecos de ZnO em substratos de vidro, produzidos pela técnica de SP e utilizando acetato de zinco como solução precursora.

**Tabela 2.** Alguns valores de tamanho de cristalito encontrados na literatura para filmes de ZnO fabricados por SP em substrato de vidro e utilizando acetato de zinco como solução precursora.

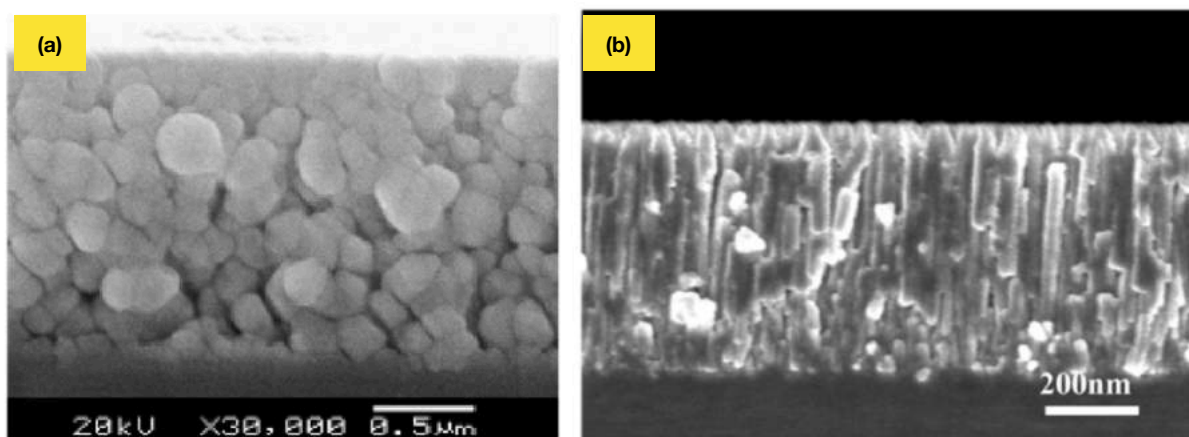
Referência	Tamanho de Cristalito (nm)
Paraguay <i>et al.</i> , (1999)	20 - 30
Lehraki <i>et al.</i> , (2012)	15
Enigochitra <i>et al.</i> , (2016)	24 - 49
Gaikwad <i>et al.</i> , (2012)	32
Caglar <i>et al.</i> , (2009)	33
Sanchez, (2014)	42



#### 4.2.2 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

Uma vasta gama de morfologias podem ser obtidas ao variar parâmetros como: a técnica de obtenção (MOEZZI *et al.*, 2012), a solução precursora (LEHRAKI *et al.*, 2012), o pH (CAILLAUD *et al.*, 1993), a temperatura de deposição (PARAGUAY *et al.*, 1999), a concentração de dopantes (GAIWAD *et al.*, 2012) e entre outros.

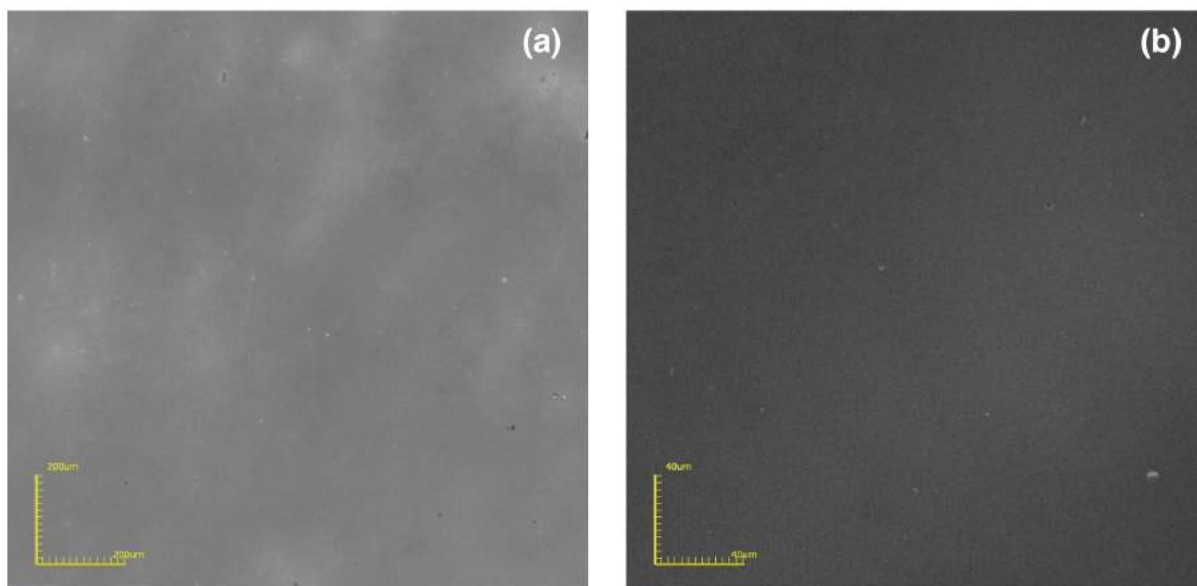
A morfologia do filme é relacionada aos resultados obtidos por DRX, em outras palavras, à orientação preferencial de crescimento dos cristalitos de ZnO. Quando a orientação preferencial é (100) ou (101) a morfologia dos grãos, geralmente, é esférica ou na forma de flocos (GAIKWAD, 2012). Por outro lado, a orientação de (002), pelo fato de ser ao longo do eixo *c*, apresenta uma morfologia capilar (ou colunar), perpendicular ao plano do substrato (DENG *et al.*, 2004). Estas morfologias estão apresentadas na Figura 13 (a-b) que mostra uma seção transversal de dois filmes de ZnO depositados por *Chemical Vapor Deposition* (CVD). A morfologia da orientação preferencial ao longo de (100) e (101), simultaneamente, é mostrada em Figura 13(a), enquanto ao longo de (002), em Figura 13(b) (DENG *et al.*, 2004; DENG *et al.*, 2007).



**Figura 13.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de filmes de ZnO depositados por CVD com: orientação preferencial ao longo dos eixos *a* e *b* (a) e do eixo *c* (b) (DENG *et al.*, 2004; DENG *et al.*, 2007).

Filmes de ZnO produzidos por Licurgo (2018), utilizando a técnica de spray-pirólise convencional, possuíram uma morfologia superficial ideal, como mostra as micrografias de topo da Figura 14. Este tipo de morfologia é dito ideal por possuir aspecto denso, uniforme e

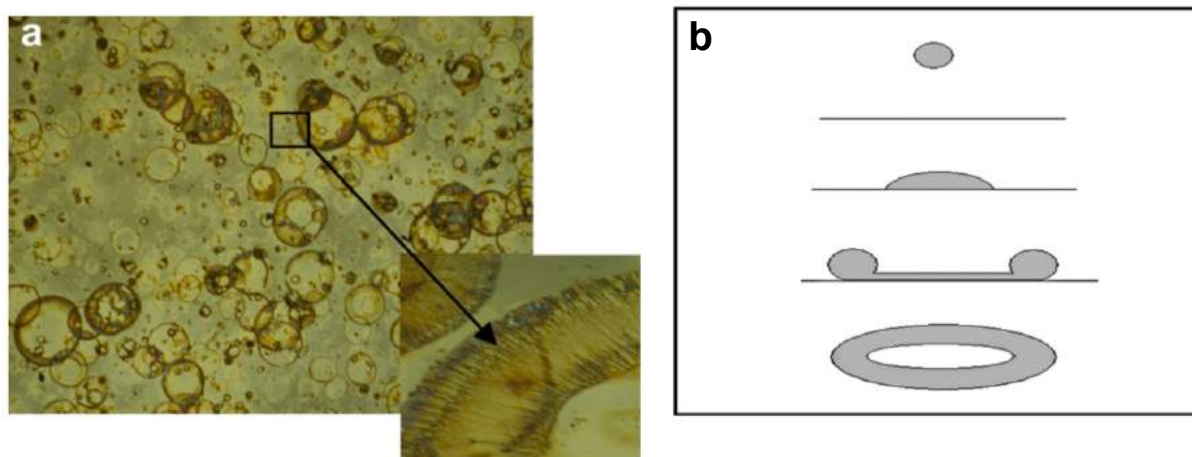
livre de grande quantidade de defeitos superficiais – como marcas de impacto das gotículas ou regiões de sais não-decompostos, ver Figura 14a-b.



**Figura 14.** Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise convencional, com aumento de 216x (a) e 1075x (b) (LICURGO, 2018).

Segundo Lehraki e colaboradores (2012), filmes produzidos utilizando acetato de zinco como solução precursora podem apresentar marcas de impacto na superfície do filme, em forma de anéis circulares, como mostra a Figura 15a.

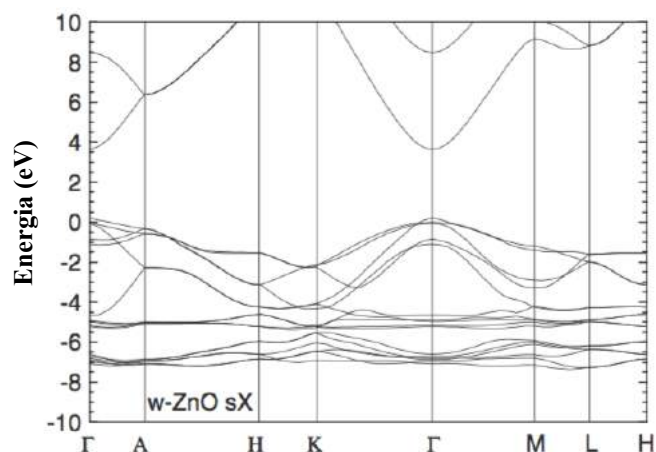
Porém, este sal precursor é o que apresenta menor diâmetro de impacto de gota comparado à soluções de outros sais. Isto é consequência de dois fatores: elevada tensão superficial e baixa entalpia de dissociação. O primeiro reduz a velocidade de espalhamento da gota na superfície do substrato, enquanto o segundo melhora a decomposição e solidificação da solução. A Figura 15b esquematiza a formação das marcas de impacto na superfície dos substrato. Nota-se, pela Figura 15a, que a solidificação ocorre enquanto o líquido está em movimento, ou seja, o líquido é decomposto e solidificado antes do completo espalhamento da gota. Essa característica é típica ao utilizar acetato de zinco como sal precursor (LEHRAKI *et al.*, 2012), mas pode ser minimizar ao variar os parâmetros de deposição (LICURGO, 2018; SANCHEZ, 2014).



**Figura 15.** (a) Micrografia da superfície de topo de um filmes de ZnO produzido por spray-pirólise convencional a partir de uma solução de acetato de zinco; em destaque a coroa circular da marca de impacto da gotícula. (b) Ilustração esquemática da forma da gota antes e depois do impacto na superfície sólida na condição de baixa velocidade evitando a quebra da gotícula (LEHRAKI *et al.*, 2012).

### 4.2.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

O óxido de zinco é um semicondutor naturalmente do tipo n devido à defeitos como vacâncias O, átomos de Zn ocupando posição intersticial e desvios da proporção estequiométrica (ELLMER e BIKOWSKI, 2016; SAMADI *et al.*, 2016). A estrutura de bandas para o ZnO intrínseco é mostrada na Figura 16. Esta estrutura foi obtida por Clark e colaboradores (2010) utilizando a teoria funcional da densidade (DFT) com funções de troca selecionadas (sX) ajustadas ao intervalo da banda experimental. Este ajuste permitiu obter um valor de banda proibida de 3,41 eV, estando próximo ao observado experimentalmente, em torno de 3,44 eV (CLARK *et al.*, 2010). O ZnO possui uma zona proibida de transição direta no centro da zona de Brillouin ( $\Gamma$ ), isto significa dizer que não é necessário um fônon de energia para ocorrer a saída de um portador de carga da banda de valência para a de condução, ou vice-versa (IBACH e LÜTH, 2009; PASQUARELLI *et al.*, 2011; FOX, 2010).



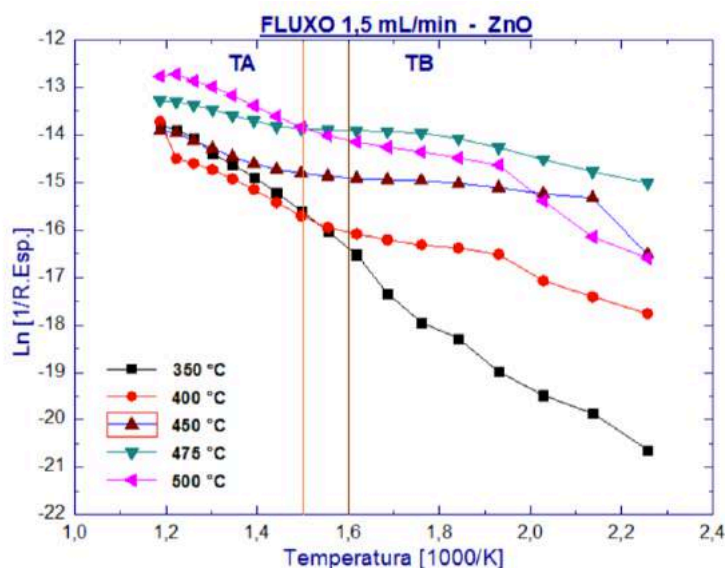
**Figura 16.** Estrutura de bandas da wurtzita ZnO obtida por DFT com ajuste sX obtido por Clark e colaboradores (2010). No eixo x estão dispostos os pontos críticos da zona de Brillouin para uma estrutura hexagonal: A - centro da base; H - vértice; K - metade da aresta que une as faces retangulares; L - metade da aresta da base; M - centro da face retangular e  $\Gamma$  - centro da zona de Brillouin (IBACH e LÜTH, 2009; Adaptado de CLARK *et al.*, 2010).

A resistividade elétrica ( $\rho$ ) do ZnO pode ser alterada através da adição de elementos dopantes. A dopagem com Li, por exemplo, pode elevar a resistividade até valores superiores à  $10^8 \Omega\text{cm}$ , enquanto a dopagem com B, Al, Ga ou In, podem reduzi-la a níveis de  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  (MOEZZI *et al.*, 2012).

Zahedi e colaboradores (2013) estudaram o efeito da temperatura do substrato na resistividade elétrica do ZnO, para a deposição de filmes por spray-pirólise em lâminas de vidro. O estudo indicou uma grande resistividade nas temperaturas de deposição 200 e 300°C atribuídas a não decomposição total do precursor. Os valores para as temperaturas de 400, 450 e 500°C foram respectivamente de 2,56, 2,86 e 2,93  $\Omega\text{cm}$ . Este comportamento de aumento da resistividade elétrica com a temperatura de deposição foi atribuído à redução da espessura do filme, onde os defeitos agem como armadilhas para os portadores (ZAHEDI, 2013).

O estudo ainda aponta que as propriedades elétricas podem ser aprimoradas ao realizar tratamento térmico (TT), e a qualidade delas dependerá da atmosfera a ser utilizada no forno. O TT foi realizado em 200°C por 1 hr, em atmosfera de ar atmosférico, vácuo, argônio e nitrogênio. A resistividade para cada atmosfera de TT mencionada foi de: 3,87, 2,51, 1,12 e 0,88  $\Omega\text{cm}$ , respectivamente. Essa diminuição da resistividade foi atribuída à aniquilação dos estados aceitadores do oxigênio, que funcionam como armadilhas para os elétrons (ZAHEDI, 2013).

Sánchez (2014) analisou o comportamento da condutividade com a temperatura dos filmes ZnO intrínsecos depositados na faixa de 350 - 500°C. A análise foi realizada utilizando o gráfico de Arrhenius ( $\ln(\sigma) \times \frac{1}{T}$ ) obtido a partir da equação de Arrhenius – descrita em detalhes na seção 5.3.3 – como mostra a Figura 17.



**Figura 17.** Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura para filmes intrínsecos de ZnO depositados entre 350 e 500°C (SANCHEZ, 2014).

O comportamento dos filmes foram característicos para um semicondutor, com aumento da condutividade com o inverso da temperatura. Sanchez (2014) inferiu a existência de três regiões: de alta temperatura (TA) (>400°C), de baixa temperatura (TB) (< 350°C) e uma região de transição (350-400°C). A região de transição pode indicar um regime de exaustão, pela natureza “n” do semicondutor (DIAS, 2005). O filme depositado em 500°C foi o que apresentou melhor condutividade em alta temperatura, entretanto houve um considerável aumento da resistividade na região TB. Na região de baixa temperatura, a melhor condutividade foi a do filme depositado em 475°C (SANCHEZ, 2014). Todavia, Dias (2005) obteve melhor condutância para um filme depositado à 450°C isento de TT ao utilizar um fluxo de deposição entre 6-8 mL/min.

A partir do gráfico de Arrhenius ainda é possível determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) para o transporte de cargas. Esta é calculada pelo coeficiente angular das curvas nas regiões de alta e baixa temperatura, se houver distinção. Tanto no trabalho de Dias (2005), como no

de Sanchez (2014) a energia de ativação apresenta uma tendência em diminuir com o aumento da temperatura de deposição na região TA (SANCHEZ, 2014; DIAS, 2005). A Tabela 3 mostra os valores de  $E_a$  obtidos por Sanchez (2014).

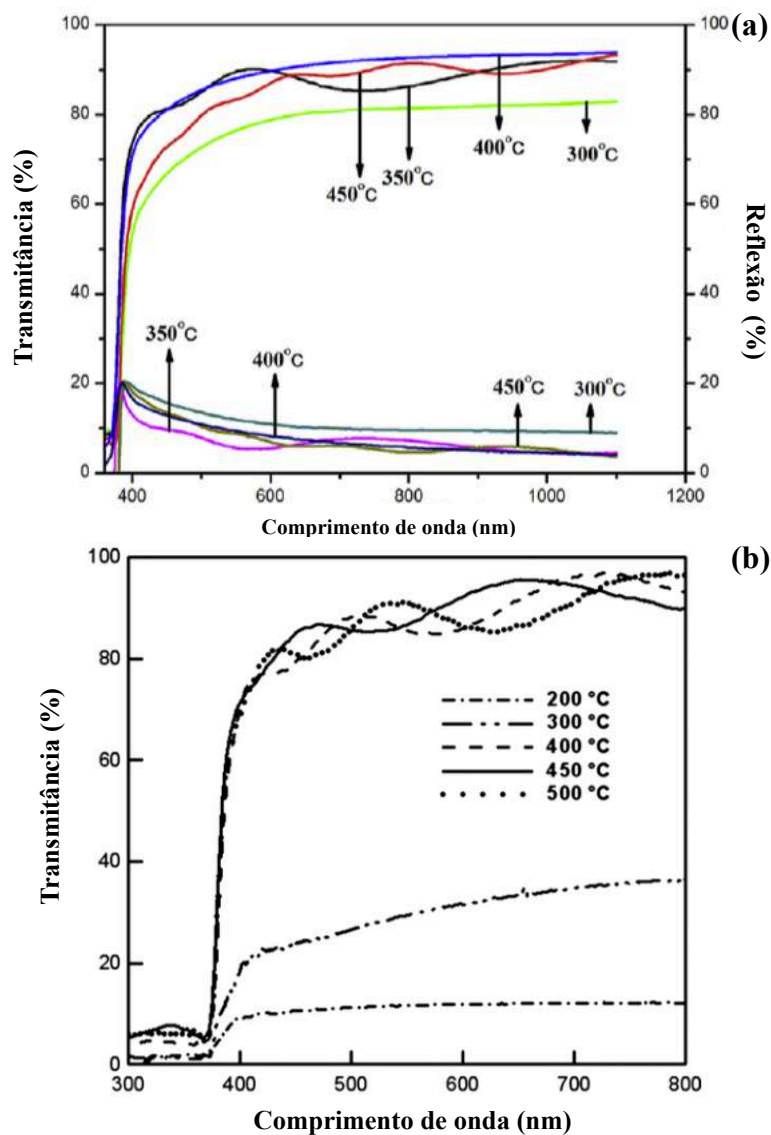
**Tabela 3.** Valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínsecos obtidos por Sanchez (2014) ao realizar deposição por SP em diferentes temperaturas da faixa de 350-500°C.

Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)	
	TA	TB
350	0,524	0,408
400	0,453	0,220
450	0,271	0,067
475	0,164	0,145
500	0,323	0,320

#### 4.2.4 PROPRIEDADES ÓTICAS

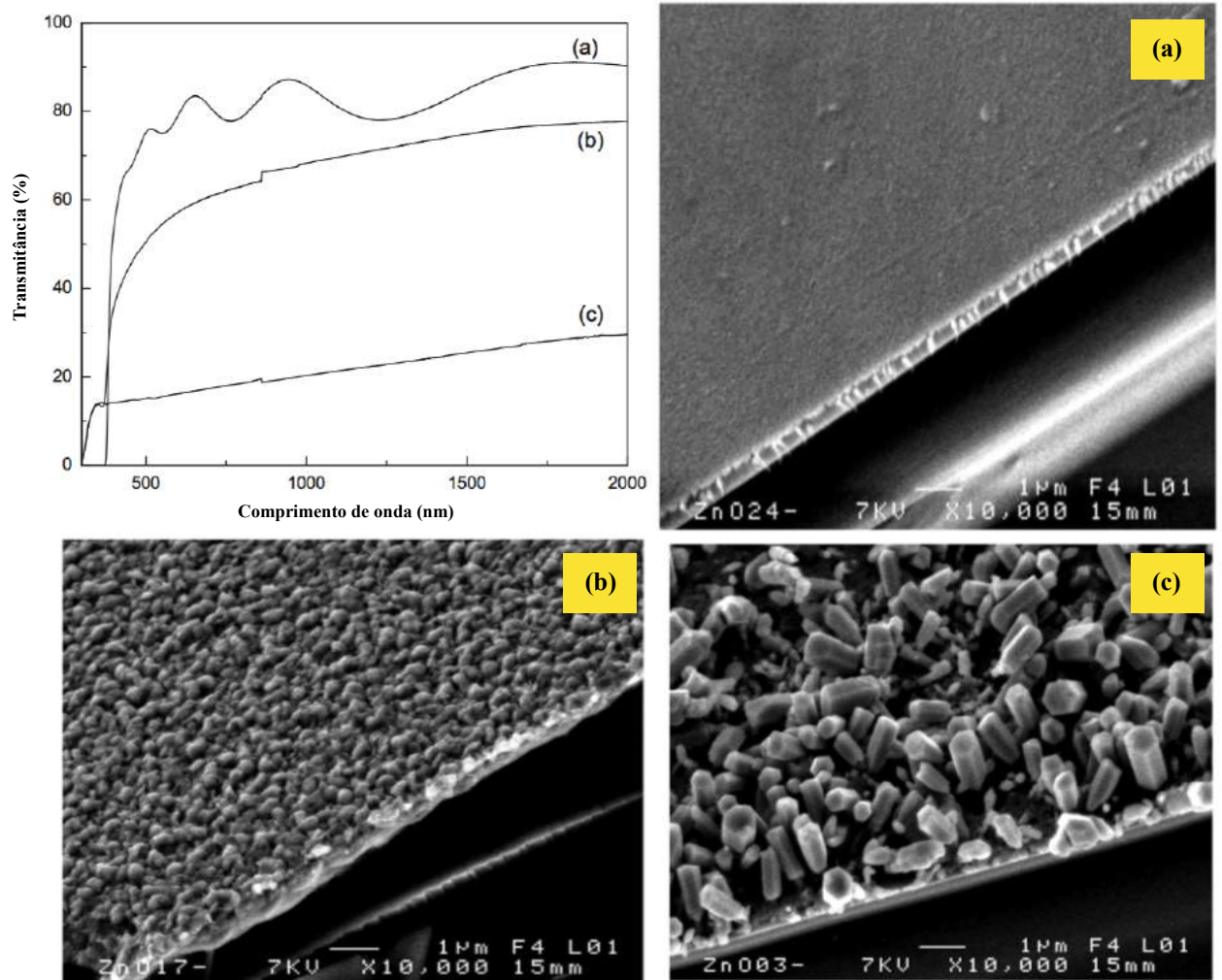
As propriedades óticas do ZnO são geralmente avaliadas na literatura pela transmitância/reflectância, pelo método de Tauc (na determinação do *gap* ótico). Essas técnicas estão descritas em detalhes na seção 5.3.4; esta seção abordará os principais resultados encontrados para o ZnO intrínseco na literatura. As propriedades óticas, assim como as já citadas, estão diretamente relacionadas aos parâmetros de deposição e qualidade do filme depositado.

Enigochitra e colaboradores (2016) avaliaram o efeito da temperatura de substrato nas propriedades óticas dos filmes de ZnO intrínsecos, na faixa de 300 - 450°C. A transmitância dos filmes, razão entre as intensidades do feixe que atravessa o material e o incidente, foi em média de 80%, estando de acordo com o trabalho de Paraguay *et al.* (1999). O filme depositado em 400°C apresentou alta transmitância, na ordem de ~ 90%, similarmente ao encontrado por Zahedi e colaboradores (2013), que também avaliou a temperatura de deposição na faixa de 200 - 500°C. A Figura 18 apresenta os espectros de transmitância publicados nos trabalhos de Enigochitra *et al.* (2016) e Zahedi *et al.* (2006). Nota-se que com o aumento da temperatura de deposição há uma tendência de aumento da transmitância, até um valor de temperatura crítico em torno de 450 e 500°C.



**Figura 18.** Espectro de transmitância (T) e refletância (R) para filmes de ZnO depositados por SP na faixa de 300 - 450°C (Adaptado de ENIGOCHITRA *et al.*, 2016) (a). Espectro de transmitância para a faixa de 200 - 500°C (Adaptado de ZAHEDI *et al.*, 2013) (b).

Lehraki e colaboradores (2012) mostraram que entre os precursores para formação de filmes de ZnO por SP o acetato de zinco é o que apresenta melhor transmitância, na ordem de 80%. Segundo o trabalho, isto é devido à morfologia rugosa dos filmes produzidos por  $Zn_3N_2$  ou  $ZnCl_2$ , uma vez que este tipo de superfície causa espalhamento da luz, reduzindo assim a transmitância. A Figura 19 mostra a morfologia dos filmes depositados pelos diferentes precursores e o espectro de transmitância de cada reportados por Lehraki *et al.* (2012).



**Figura 19.** Transmitância de filmes ZnO depositados por SP por diferentes precursores: acetato de zinco (a), nitrato de zinco (b) e cloreto de zinco (c). Imagens obtidas por MEV dos filmes depositados por acetato de zinco (a), nitrato de zinco (b) e cloreto de zinco (c) (Adaptado de LEHRAKI *et al.*, 2012).

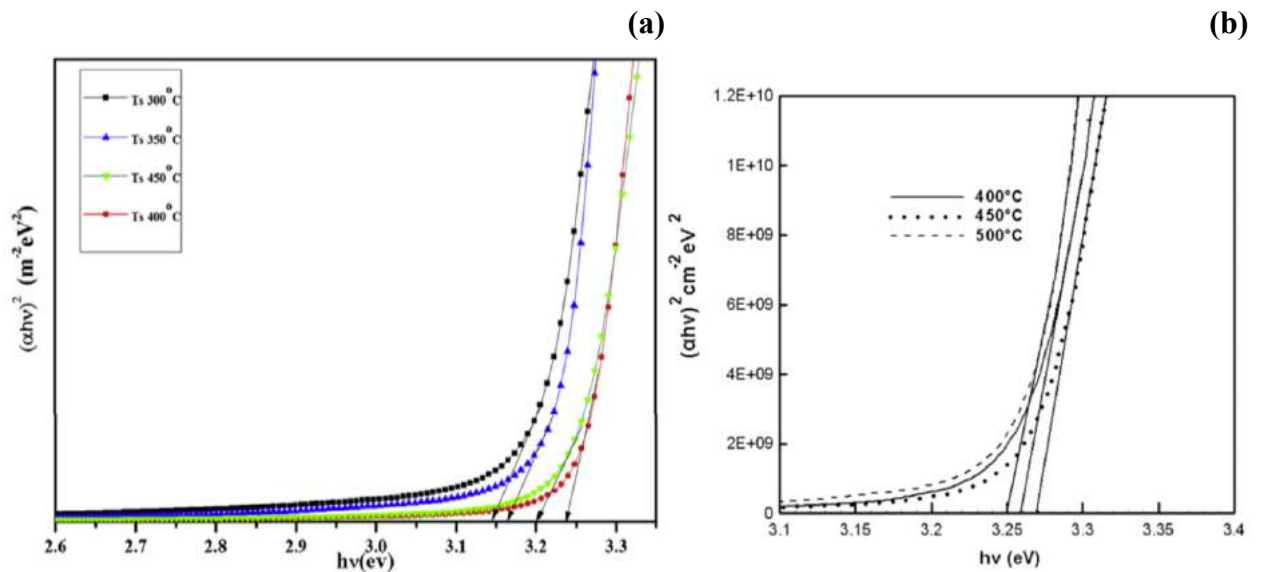
Com os dados de transmitância, é possível calcular o de *gap* ótico para os filmes de ZnO através do gráfico de Tauc; o detalhamento para construção do gráfico está descrito em detalhes na seção 5.3.4.1.

O *gap* ótico ( $E_g^{op}$ ) controla a quantidade de fótons absorvida por um material semicondutor quando um feixe de energia é incidido, uma vez que quanto menor for o  $E_g^{op}$ , mais fácil será a excitação de portadores de carga para a banda de valência. Os semicondutores à base de matéria inorgânica possuem pequenos valores de ligação para o par elétron-buraco ( $e^- - b^+$ ), conhecida como *exciton binding energy*. O ZnO, por exemplo,



possui ligação  $e^- - b^+$  na ordem de 60 meV. Isso faz com que a distinção do gap ótico e eletrônico seja redundante (ROY *et al.*, 2018; SAMADI *et al.*, 2016).

Como já mencionado, o gap ótico do ZnO intrínseco é em torno de 3,4 eV, todavia a deposição de filmes de ZnO por SP produz uma pequena redução deste para  $\sim 3,2$  eV, como reportado por Zahedi *et al.* (2013), Paraguay *et al.* (1999) e Enigochitra *et al.* (2016). A temperatura do substrato também afeta os valores do  $E_g^{op}$ , como mostra os gráficos de Tauc dos diferentes trabalhos apresentados na Figura 20, com valores detalhados na Tabela 4.



**Figura 20.** Gráfico de Tauc  $(\alpha hv)^2 \times hv$  para filmes intrínsecos de ZnO depositados em diferentes temperaturas de substrato. (a) Publicado por Enigochitra *et al.*, 2016 (b) Publicado por Zahedi *et al.*, 2013.

**Tabela 4.** Valores de  $E_g^{op}$ , em eV, obtidos na literatura para filmes de ZnO depositados por SP em diferentes temperaturas de deposição.

Referência	Temperatura de Deposição					
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
Enigochitra <i>et al.</i> , 2016	3,14	3,16	3,23	3,20	-	-
Zahedi <i>et al.</i> , 2013	3,05	-	-	3,27	3,25	

### 4.3 EFEITO DA DOPAGEM EM FILMES DE ZnO

A dopagem é uma técnica bastante utilizada para alterar as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes à base de ZnO. Existem uma variedade de trabalhos na literatura com dopagem de ZnO com diversos elementos como o Al, B, Ga, Li, In, F, H, Na, K, Cu, Ni, Sn, P, As, Sb e entre outros (JANOTTI e WALLE, 2009). Todavia, devido ao fato deste trabalho propor uma co-dopagem com boro (B) e estanho (Sn), as subseções se dedicarão aos trabalhos da literatura que abordaram a influência dos elementos B e Sn nos filmes de ZnO produzidos pela técnica de spray-pirólise.

#### 4.3.1 INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM BORO EM FILMES DE ZnO

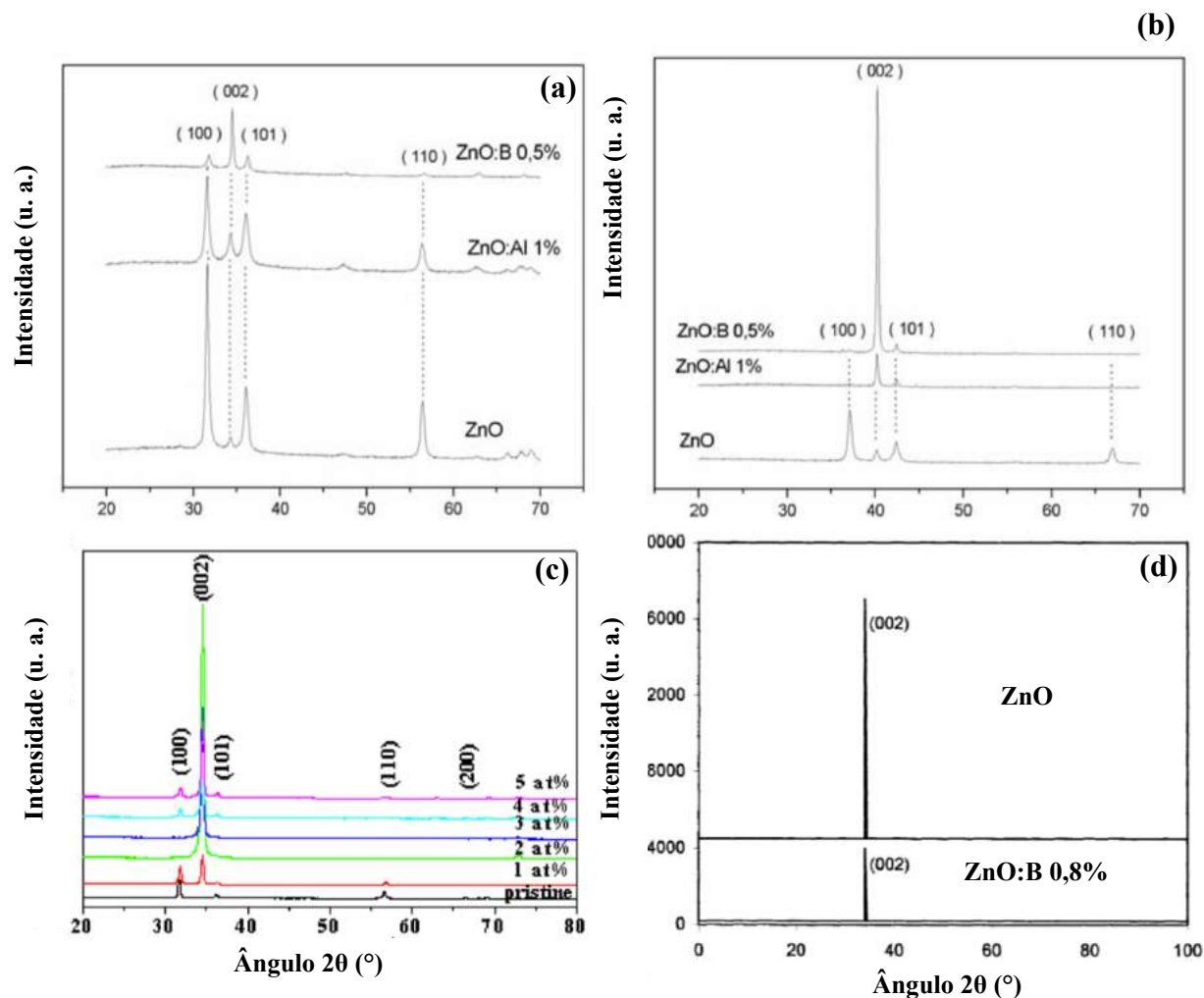
A dopagem do ZnO com B altera as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas do ZnO intrínseco, como já reportados na literatura pelos trabalhos de Lokhande *et al.* (2001), Dias e Paes Jr. (2006), Gaikwad *et al.* (2012) e Karakaya e Ozbas (2015), por exemplo.

Dias e Paes Jr. (2006) observaram que pequenas concentrações de boro ( $\sim 0,5$  %at. B) são capazes de alterar a orientação preferencial de crescimento dos cristalitos de ZnO de (100) para (002), ou seja, na direção normal ao substrato [Figura 21(a)]. O trabalho também mostrou que ao realizar tratamento térmico de recozimento em  $450^{\circ}\text{C}$ , após deposição, a estrutura também é alterada, havendo uma intensificação considerável do pico (002) [Figura 21(b)], e conseqüentemente, uma redução dos picos (100) e (101) (DIAS e PAES Jr., 2006). Isto indica que houve uma reorientação dos cristalitos durante o tratamento térmico.

Gaikwad e colaboradores (2012) corroboraram com os estudos de Dias e Paes Jr. (2006). Entretanto, o primeiro estudo notou que existe uma concentração crítica, em torno de  $\sim 2$  %at. B, para o qual a orientação (002) é preferencial; para maiores concentrações foi observada uma redução da intensidade dos picos (002) em prol do crescimento das orientações (100) e (101), como observado no difratograma da Figura 21(c).

Em contrapartida, Lokhande e colaboradores (2001) e Karakaya e Ozbas (2015) relataram decaimento de intensidade do pico característico ao plano (002) em comparação à um filme ZnO intrínseco que já possui orientação preferencial ao longo do eixo *c*. A Figura

21(d) mostra o difratograma publicado por Lokhande e colaboradores (2001) comparando as intensidades do pico (002) no filme de ZnO intrínseco e dopado com 0,8% em peso de boro.

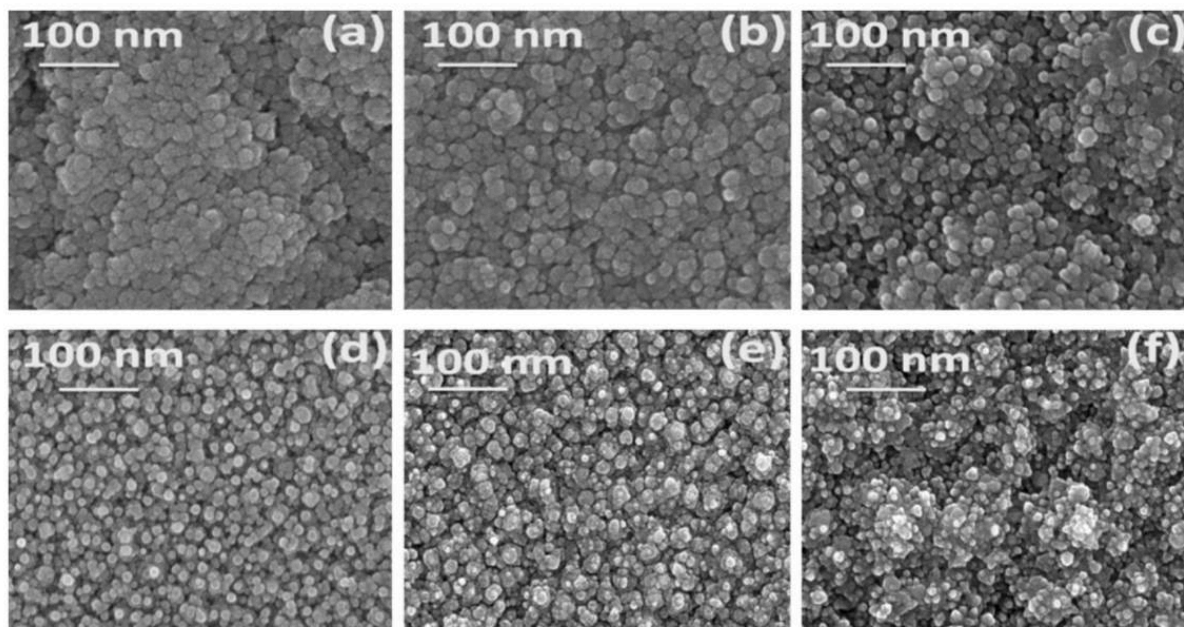


**Figura 21.** Difratogramas de filmes ZnO depositados por SP em função da concentração de boro [Adaptado de Dias e Paes Jr. (2006) (a,b), Gaikwad *et al.*, (2012) (c) e Lokande *et al.*, (2001)].

Na dopagem com boro, íons  $B^{3+}$  podem substituir ou ocupar vacância dos íons de  $Zn^{2+}$ . Como o raio iônico do boro é menor que o de Zn, os parâmetros de rede também decrescem (GAIKWAD *et al.*, 2012). Segundo Lokhande e colaboradores (2001) essa diferença em raio iônico justifica o aumento da espessura do filme com o aumento da porcentagem de boro, uma vez que a ligação B–O é mais forte que a Zn–O, evitando assim, o fenômeno de evaporação.

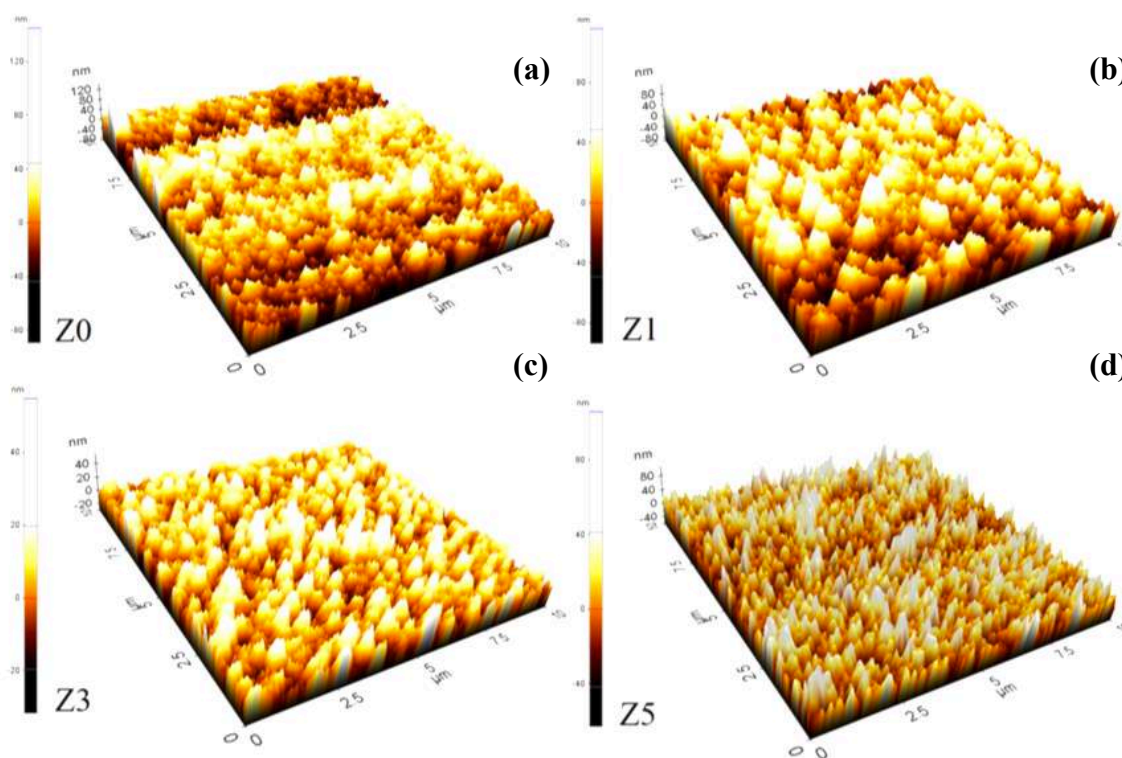
Foi observado também que o tamanho de cristalito diminui com o aumento da concentração de boro, levando a um aumento da área superficial (LOKHANDE *et al.*, 2001;

GAIKWAD *et al.*, 2012; Karakaya e Ozbas, 2015). Gaikwad e colaboradores (2012) afirmam que isto se deve ao fato do boro agir como centro de nucleação em regiões de vacâncias. A Figura 22 mostra imagens da evolução morfológica dos filmes de ZnO com o aumento da concentração de boro, obtidas por MEV.



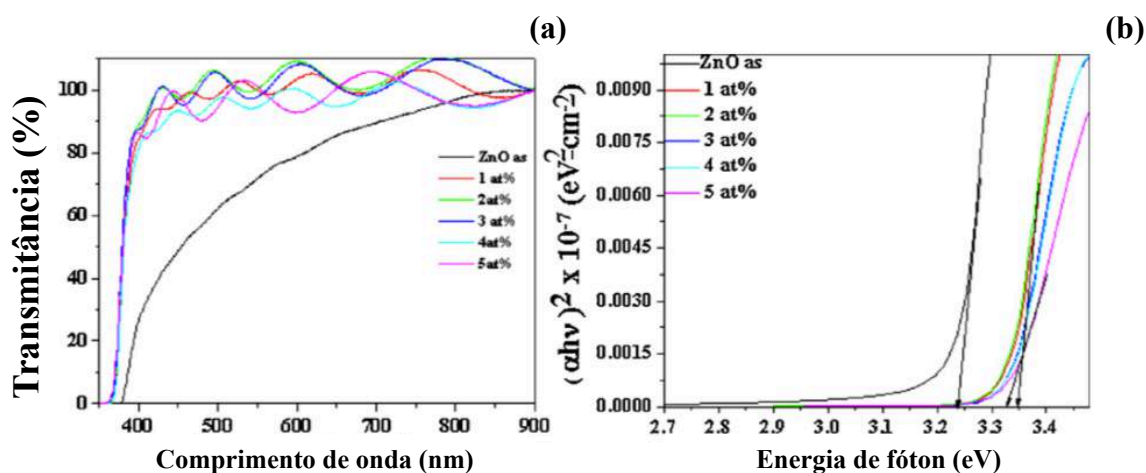
**Figura 22.** Imagens obtidas em vista de topo por MEV da evolução da morfologia dos filmes de ZnO depositados por SP com o aumento da porcentagem de boro: 0% at. (a); 1% at. (b); 2% at. (c); 3% at. (d); 4% at. (e); 5% at. (f) (GAIKWAD *et al.*, 2012).

Maiores detalhes da morfologia da superfície do filmes podem ser obtidos por microscopia de força atômica (MFA). A Figura 23 mostra os resultados publicados por Karakaya e Ozbas (2015). É observada uma arquitetura colunar, como esperado para cristalitos crescidos com orientação (002). Além disso, há uma mudança da estrutura granular para uma, segundo os autores, do tipo espinhosa com o aumento da concentração de boro (KARAKAYA e OZBAS, 2015). Gaikwad *et al.* (2012) e Pawar *et al.* (2009) também relatam esse tipo de transição em seus trabalhos.



**Figura 23.** Imagens por Microscopia de Força Atômica (MFA) da evolução da morfologia dos filmes de ZnO com o aumento da concentração de boro: (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% at. (KARAKAYA e OZBAS, 2015).

Quanto às propriedades óticas, os filmes de ZnO dopados com B possuem transmitância elevada, na ordem de 85-95% (faixa de valores obtidos por LOKHANDE *et al.*, 2001; PAWAR *et al.*, 2009; GAIKWAD *et al.*, 2012). A Figura 24 mostra o comportamento do espectro de transmitância com o aumento da concentração de boro. É observado que a adição de boro deslocou a borda de absorção para menores comprimentos de onda (GAIKWAD *et al.*, 2012). Esse deslocamento é acompanhado do aumento do gap ótico, como mostrado na Figura 24 (b) e na Tabela 5; esse comportamento também já foi reportado por Lokhande *et al.* (2001). Esses fenômenos podem ser explicados pelo efeito Burstein-Moss. Este efeito acontece quando a dopagem aumenta concentração de portadores de tal maneira que o nível de Fermi se eleva para dentro da banda de condução (BC), preenchendo-a e assim bloqueando os estados de menor energia dentro da BC (ZIABARI e ROZATI, 2012). O efeito Burstein-Moss é inversamente proporcional à massa efetiva do portador, portanto é mais comum em semicondutores do tipo n (SCHUBERT, 1993), como o caso de ZnO:B.



**Figura 24.** (a) Espectro de transmitância para filmes com diferentes concentrações de boro. (b) Gráfico de Tauc para a determinação do *gap* ótico dos filmes depositados com diferentes concentrações de boro (Adaptado de GAIKWAD *et al.*, 2012).

**Tabela 5.** Valores experimentais da variação do *gap* ótico de filmes ZnO com a concentração de boro, obtidos pelo métodos de Tauc.

Referência	Concentração de B em %at.						
	0%	0,5%	1%	2%	3%	4%	5%
<i>Dias (2005)</i>	3,24	3,25	-	3,29	-	-	-
<i>Gaikwad et al. (2012)</i>	~ 3,24	-	~ 3,35	~ 3,35	~ 3,35	~ 3,35	~ 3,33
<i>Karakaya et al. (2015)</i>	3,25	-	3,28	-	3,29	-	3,30

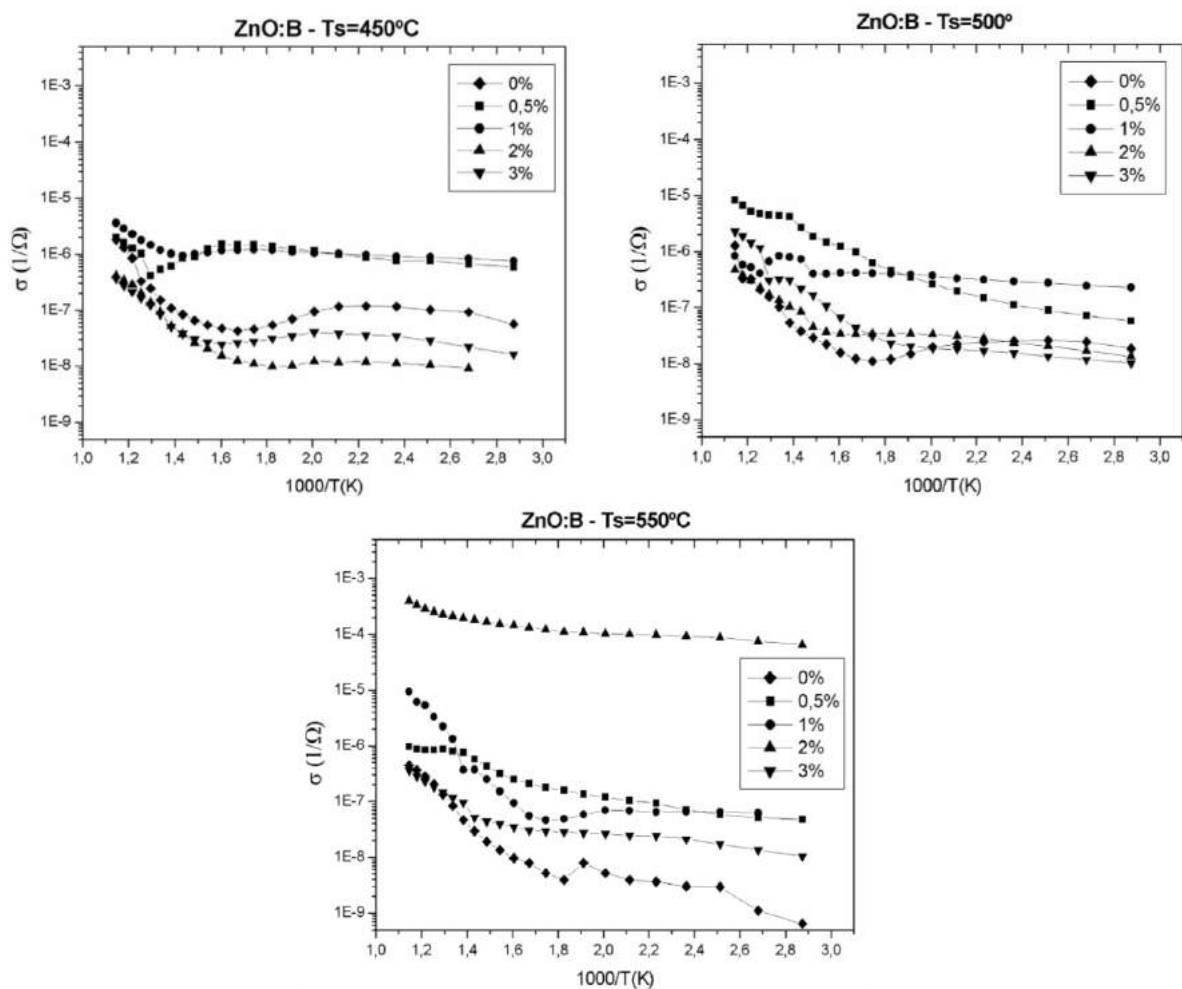
A substituição de zinco por boro na estrutura acaba gerando um elétron livre, e assim, o aumento da concentração de B leva a um aumento do número de portadores negativos. Como consequência, a resistividade elétrica dos filmes ZnO:B é consideravelmente menor comparada à do óxido de ZnO intrínseco; como mostra a Figura 25. Todavia, a quantidade de defeitos e a redução do tamanho de cristalito podem levar a uma perda da mobilidade e concentração de elétrons livres, uma vez que estes pontos funcionam como armadilhas de portadores (GAIKWAD *et al.*, 2012; PAWAR *et al.*, 2009).

Dias (2005) avaliou o comportamento da condutividade com o inverso da temperatura. A Figura 26 mostra que a condutância é típica para um semiconductor e que a temperatura do substrato e a concentração de dopantes influenciam consideravelmente seu comportamento. A Tabela 6 mostra de forma mais detalhada os resultados obtidos por Dias (2005) das energias

de ativação para as regiões de alta (TA) e baixa (TB) temperatura dos filmes de ZnO dopados com boro em diferentes concentrações e temperaturas de deposição.



**Figura 25.** Variação da resistividade elétrica com a concentração de boro em % at. em filmes à base de ZnO (Adaptado de PAWAR *et al.*, 2009).



**Figura 26.** Comportamento da condutividade elétrica com o inverso da temperatura para diferentes temperaturas de deposição ( $T_s$ ) e concentrações de boro (DIAS, 2005).

**Tabela 6.** Valores para energia de ativação nas regiões de alta (TA) e baixa (TB) temperatura para diferentes filmes de ZnO depositados em diferentes temperaturas e concentrações de boro (DIAS, 2005).

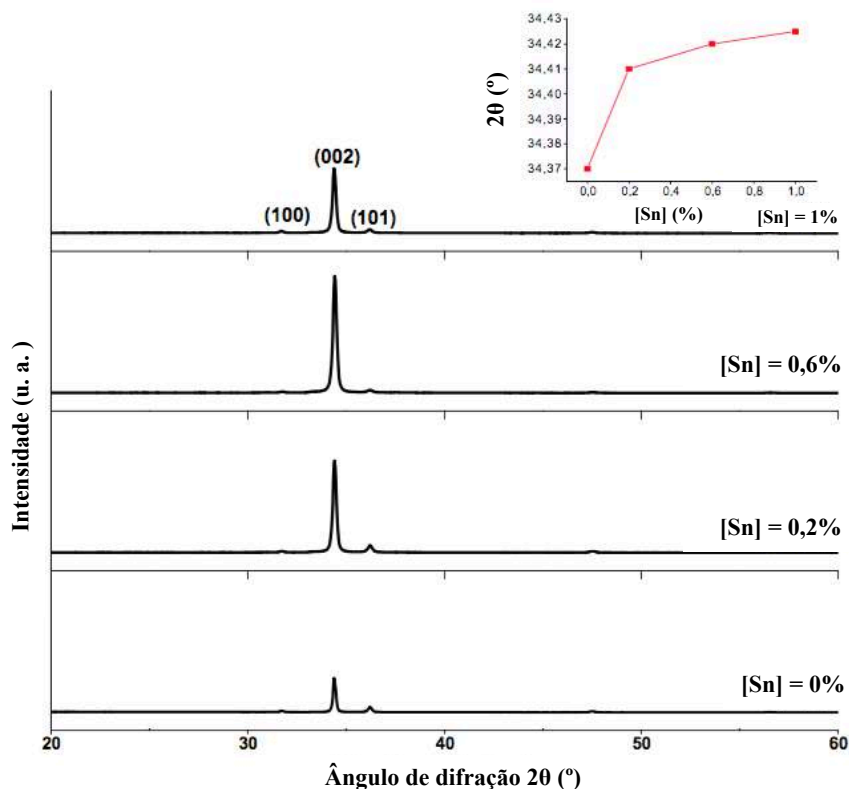
ZnO:B	C (%)	TA (°C)	Ea (A) (eV)	TB (°C)	Ea (B) (eV)	Obs:
450°C	0,5	500	0,430	225	0,024	
	1	440	0,215	315	0,014	
	2	500	0,321	225	0,015	
	3	440	0,303	225	0,043	
500°C	0,5	440	0,122	440	0,079	
	1	500	0,230	280	0,020	
	2	440	0,245	225	0,041	
	3	500	0,241	280	0,028	
550°C	0,5	315	0,190	315	0,048	
	1	500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

#### 4.3.2 INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM ESTANHO EM FILMES DE ZnO

A dopagem com estanho insere na estrutura íons de  $Sn^{4+}$  que, similarmente ao boro, substituem ou ocupam vacâncias de  $Zn^{2+}$ . Esta substituição gera dois elétrons livres, contra um no caso do boro, aumentando assim a quantidade de portadores de carga negativa no filme (BOUGRINE *et al.*, 2005).

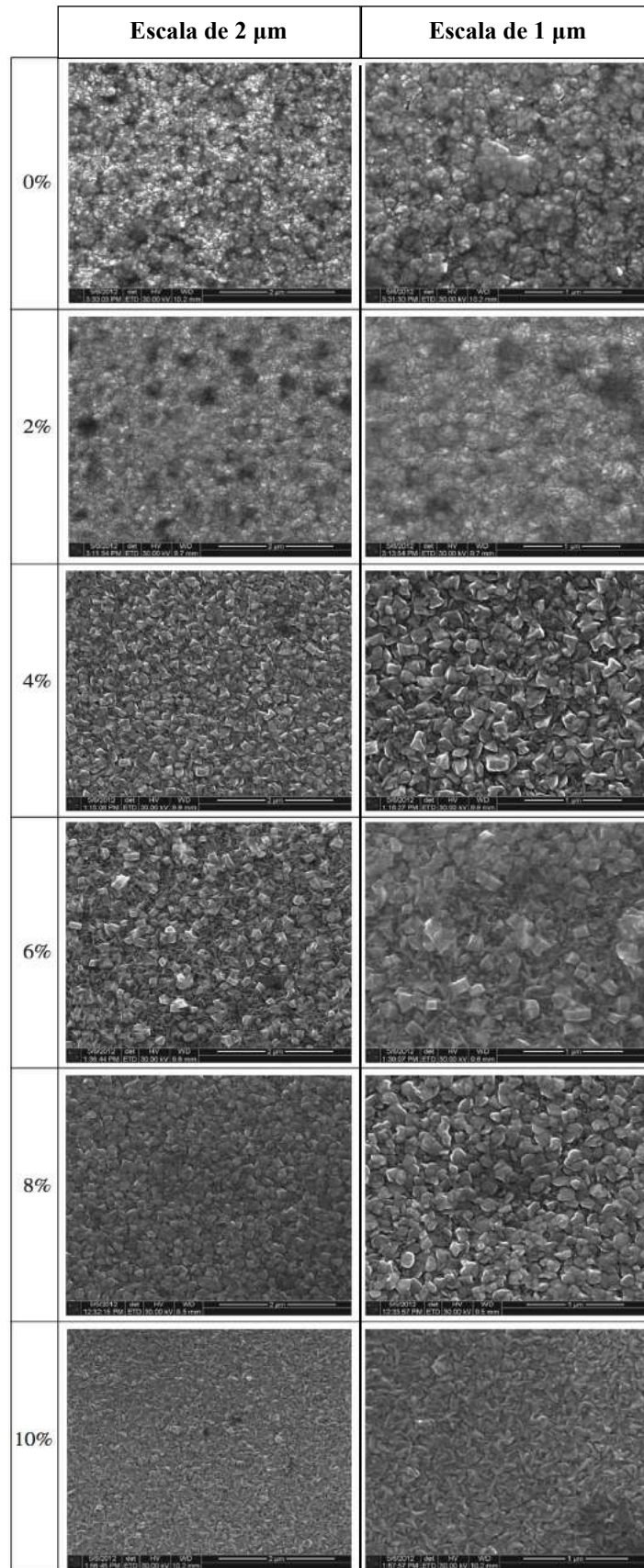
Quanto às propriedades estruturais, Ajili e colaboradores (2013) mostraram que o aumento da concentração de estanho promove uma melhor cristalinidade na orientação (002) até um nível de concentração crítica (Figura 27), a partir da qual ocorre deteriorização da cristalinidade dos filmes. Foi também observado um deslocamento do pico (002) para maiores ângulos  $2\theta$  com o aumento da participação do Sn (em detalhe na Figura 27). Segundo o trabalho, a deteriorização e o deslocamento do pico são decorrentes de tensões na rede cristalina. A diferença, entre o raio iônico dos íons de estanho e zinco, causa distorções nos parâmetros de rede e diminui a distância interplanar. O comportamento reportado por Ajili *et al.* (2013) está de acordo com o que foi observado por Bougrine *et al.* (2005) e Paraguay *et al.* (2000).





**Figura 27.** Evolução da cristalinidade e orientação preferencial dos filmes de ZnO dopados com diferentes concentrações de Sn. Em destaque o deslocamento para maiores valores de  $2\theta$  do pico referente ao plano (002) com o aumento da % Sn (Adaptado de AJILI *et al.*, 2013).

Chahmat e colaboradores (2014) observaram a evolução morfológica da incorporação de Sn em filmes de ZnO depositados por SP. A Figura 28 apresenta imagens da vista de topo dos filmes, obtidas por MEV para uma escala de 1 e 2  $\mu\text{m}$ . Segundo o trabalho publicado, a morfologia do filme intrínseco se caracteriza por grãos tipo esféricos, com tamanho na faixa de 20 - 33 nm. A incorporação de Sn promoveu um aumento de cristalito para até 200 nm e os contornos ficaram mais pronunciados. Vale a pena ressaltar que a análise de DRX deste trabalho, Chahmat *et al* (2014), mostrou orientação preferencial ao longo dos planos (002) e (101), o que poderia justificar a morfologia um pouco mais arredondada dos cristalitos, ao invés do tipo colunar e espinhosa – observada em filmes dopados com boro orientados em (002). A partir de 8% em peso de (% p.) Sn, o tamanho de cristalito começa a reduzir, provavelmente, devido ao limite de concentração de Sn no filme de ZnO; ou também, como ocorre nos filmes dopados com B, o estanho passa a agir como centro de nucleação nas vacâncias de  $\text{Zn}^{2+}$  (CHAHMAT *et al.*, 2014; GAIKWAD *et al.*, 2012)



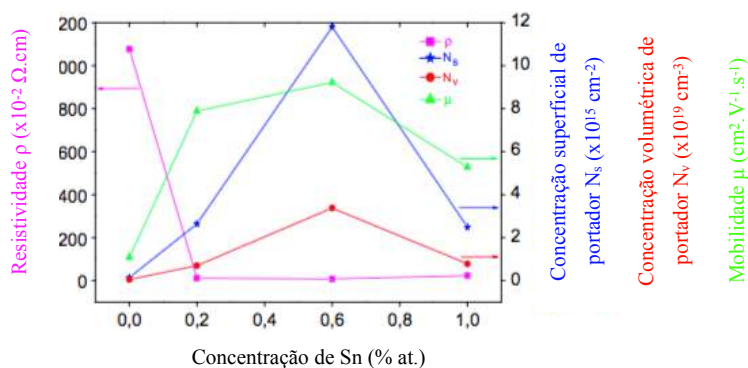
**Figura 28.** Evolução da morfologia dos filmes de ZnO depositados por SP com o aumento da concentração de estanho em % p. (Adaptado de CHAHMAT *et al.*, 2014).

As propriedades elétricas dos filmes dopados por Sn são também otimizadas com a introdução de íons  $Sn^{4+}$  na rede da wurtzita. Como já mencionado, ocorre um aumento dos portadores de carga negativa em 2 vezes. Bedia e colaboradores (2017) afirmam que o Sn pode decair a resistividade de um filme depositado por SP em um fator de  $10^3$  e que esta redução pode ser ainda mais intensificada, para um fator de  $10^4$ , caso seja feita uma co-dopagem com átomos do grupo IIIA (e.g.: B, Al). A Tabela 7 mostra os resultados de resistividade, mobilidade e concentração de portadores obtidos por Bedia *et al.* (2017) ao analisar o feito da co-dopagem de ZnO com Al e Sn.

Os resultados de Bedia e colaboradores (2017) corroboram com os dados publicados por Ajili e colaboradores (2013), como mostra o gráfico da Figura 29. Segundo os últimos, a redução da resistividade acontece a medida que os íons de  $Sn^{4+}$  ocupam posições de  $Zn^{2+}$  na rede cristalina. Ao atingir uma concentração crítica, os íons de Sn passam a ocupar posições intersticiais, tornando-os defeitos neutros, e assim, não produzindo efeito como dopantes (AJILI *et al.*, 2013).

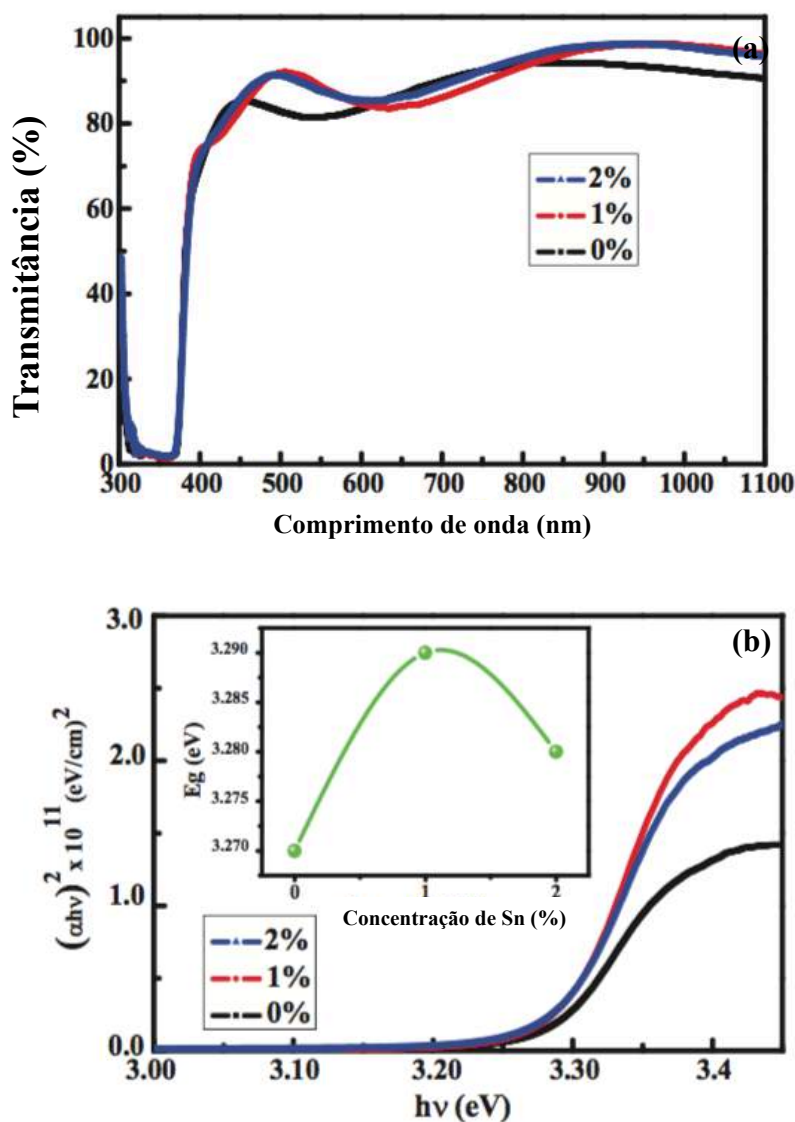
**Tabela 7.** Valores de resistividade ( $\rho$ ), mobilidade ( $\mu$ ) e concentração de portadores ( $n$ ) dos filmes ZnO intrínsecos, dopados com 1% at. Al (AZO), dopados com 1% at. Sn (TZO) e co-dopados com 1% at. Al e 1% at. Sn (ATZO) depositados por SP (BEDIA *et al.*, 2017).

	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	$n$ ( $cm^{-1}$ )
ZnO	25	7.14	$3.48 \times 10^{16}$
AZO	0.0262	8.25	$2.88 \times 10^{19}$
TZO	0.0286	8.54	$8.55 \times 10^{19}$
ATZO	0.00456	2.13	$6.41 \times 10^{20}$

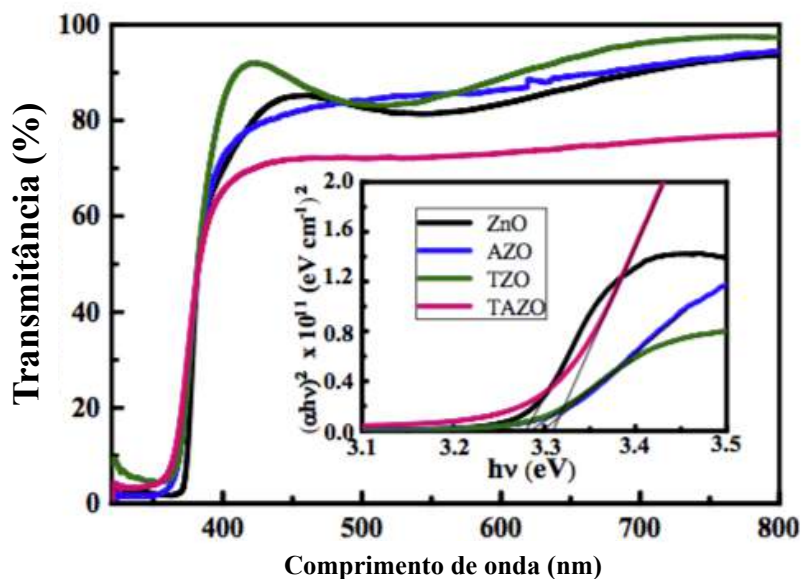


**Figura 29.** Comportamento da resistividade ( $\rho$ ), concentração superficial de portador ( $N_s$ ), concentração volumétrica de portadores ( $N_v$ ) e mobilidade ( $\mu$ ) de filmes de ZnO com o aumento da participação de Sn (Adaptado de AJILI *et al.*, 2013).

Quanto às propriedades óticas, a incorporação de Sn pode levar a um aumento da transmitância dos filmes de ZnO. Bedia e colaboradores (2015) reportaram um aumento de 84% para 86% em transmitância para incorporação de até 2% Sn, como mostra a Figura 30 (a). Por outro lado, Ajili *et al.* (2013) obtiveram uma redução da transmitância de 55-65% com o aumento da concentração de Sn, sendo este fato atribuído possivelmente ao aumento da espessura do filme. Posteriormente, Bedia e colaboradores (2017) indicaram que a co-dopagem com elementos do grupo III-IV poderia reduzir a transmitância para 72% (Figura 31).



**Figura 30.** (a) Comportamento do espectro de transmitância para diferentes concentrações de Sn em filmes de ZnO produzidos pro SP. (b) Gráfico Tauc, em detalhe a variação do *gap* ótico, dos filme de ZnO para diferentes concentrações de Sn (Adaptado de BEDIA *et al.*, 2015).

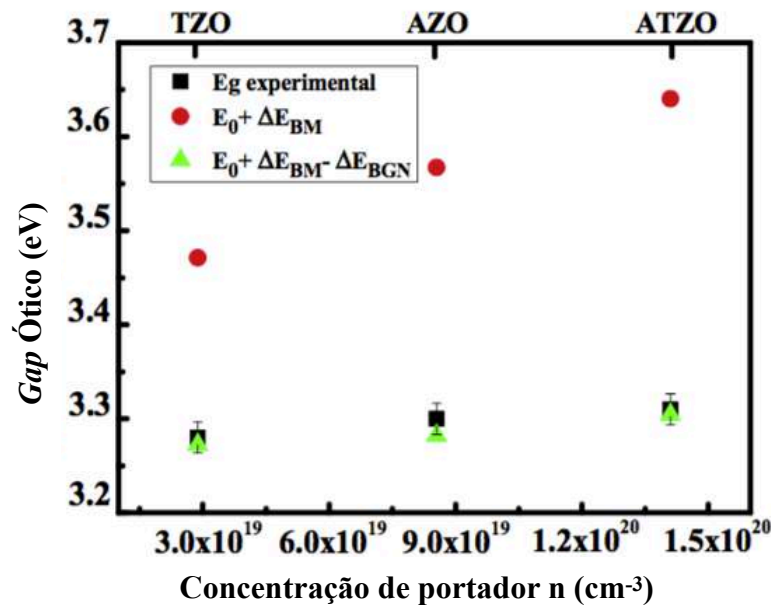


**Figura 31.** Espectro de transmitância, em detalhe o gráfico de Tauc, para filmes ZnO intrínsecos, dopados com 1% at. Al (AZO), dopados com 1% at. Sn (TZO) e co-dopados com 1% at. Al e 1% at. Sn (ATAZO) depositados por SP (Adaptado de BEDIA *et al.*, 2017).

O *gap* ótico geralmente pode ser elevado com a dopagem de Sn. Para fins de comparação, Bedia e colaboradores (2015) obtiveram um  $E_g^{op}$  máximo equivalente à 3,29 eV [Figura 30 (b)], estando dentro da faixa 3,25 - 3,29 eV obtido em outros trabalhos (CHAHMAT *et al.*, 2014; AJILI *et al.*, 2013; BEDIA *et al.*, 2017). Segunda Chamat e colaboradores (2014) em níveis de concentração até 6% p. ocorre o alargamento da banda proibida (em outras palavras, aumento do *gap* ótico), que é atribuído ao efeito Burstein-Moss.

Em contrapartida, elevadas concentrações de dopantes também podem produzir o efeito contrário: o de estreitamento da banda proibida. Isto foi observado no trabalho de Chamat e colaboradores (2014) para concentrações de acima Sn 8% p., que apresentaram decaimento do *gap* ótico com aumento da participação de Sn no filme. Este estreitamento é devido às interações entre os portadores de carga, que estão em excesso na estrutura, ou com as impurezas ionizadas (CHAMAT *et al.*, 2014; JAIN *et al.*, 2006; ZIABARI e ROZATI, 2012).

Portanto, o cálculo da banda proibida deve levar em conta os ambos efeitos de alargamento e estreitamento. Ao realizar este ajuste, Bedia e colaboradores (2017) obtiveram um valor de *gap* ótico mais compatível com os resultados experimentais (Figura 32), do que quando considerando apenas o efeito de Burstein-Moss.



**Figura 32.** Valores do *gap* óptico em função da concentração de portadores ( $n$ ). Considerando os efeitos de alargamento e estreitamento da banda proibida simultaneamente (triângulos em verdes) é obtido um ajuste de curva mais próximo ao experimental (quadrados em preto). Os círculos em vermelho indicam o valores de *gap* óptico considerando apenas os efeito de Burstein-Moss (BM). BGN representa o efeito de estreitamento de banda (Adaptado de BEDIA *et al.*, 2017).

#### 4.4 NÚMERO DE MÉRITO

As propriedades óticas e elétricas de filmes de ZnO são antagônicas, de modo que um aumento de condutividade elétrica é acompanhado, geralmente, com uma perda de transparência, e vice-versa. A resistência de folha e a transmitância são os parâmetros que melhor representam essas propriedades em filmes aplicados como OCT (HAACKE, 1976).

O número de mérito ( $\Phi_{FC}$ ) relaciona estes parâmetros de acordo com a Eq. 2, proposta por Haacke (1976), de maneira a prevenir que a espessura dos filmes interfira em seu valor.

$$\Phi_{FC} = \frac{T_R^x}{R_{sh}} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde,

$T_R$  = transmitância do filme;

$R_{sh}$  = resistência de folha (a ser definida em detalhe na seção 5.3.3);

$x$  = expoente a ser ajustado conforme a transmissividade máxima do filme, a saber: 10, 20, 100. Esse valor corresponde respectivamente às transmitância de até 90, 95 e 99% (HAACKE, 1976);

$$\Phi_{FC} = \text{número de mérito } (\Omega^{-1});$$

O valor da transmitância utilizado para o cálculo do número de mérito, normalmente, equivale aquele apresentado na região central do espectro da luz visível, em torno do comprimento de onda de 550 nm. O valor do expoente  $x$  utilizando normalmente é igual a 10, pois poucas aplicações de OCT exigem transmitância superiores à 90% (HAACKE, 1976). Quanto maior for o número de mérito, melhor será a qualidade do filme para uso como OCT (PARK *et al.*, 2009). Este também pode ser representado em um gráfico (resistência de folha x transmitância). Neste caso, o melhor filme estará localizado quanto mais superior e mais distante da origem (LENGRUBER, 2014).

A Tabela 8 apresenta os valores do número de mérito para o óxido de zinco, intrínsecos e dopados, produzidos na forma de filmes para uso como OCT.

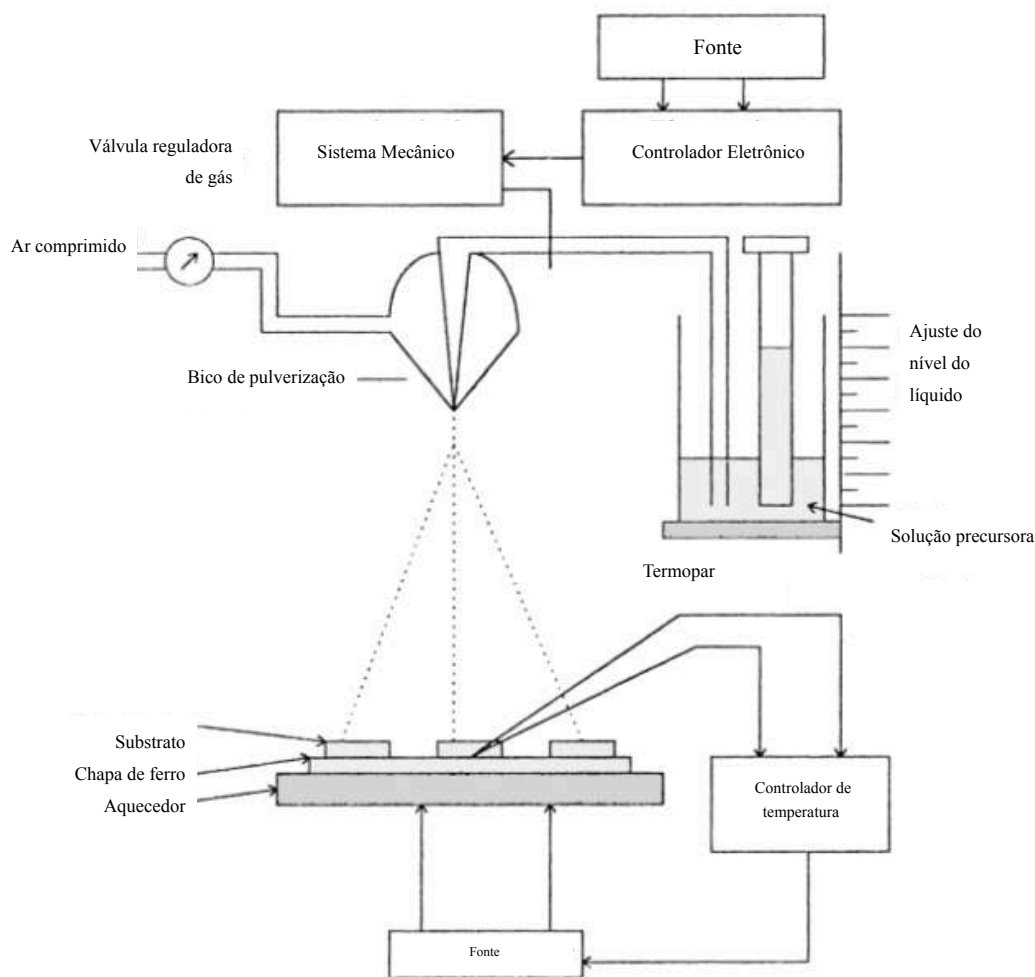
**Tabela 8.** Número de mérito de diferentes filmes de óxidos metálicos para utilização com óxido condutor transparente.

Referência	Tipo de Filmes	Número de mérito ( $\Omega^{-1}$ )	Técnica de Deposição	Fluxo de deposição	Temperatura de deposição
<b>Bedia <i>et al.</i>, (2017)</b>	ZnO Intrínseco	$1,30 \times 10^{-7}$	Spray-pirólise	2 ml/min	350 °C
<b>Bedia <i>et al.</i>, (2015)</b>	ZnO: Sn	$2,24 \times 10^{-4}$	Spray-pirólise	0,5 ml/min	350 °C
<b>Bedia <i>et al.</i>, (2017)</b>	ZnO:Al:Sn	$1,69 \times 10^{-4}$	Spray-pirólise	2 ml/min	350 °C

#### 4.5 TÉCNICAS DE SPRAY-PIRÓLISE CONVENCIONAL

A técnica de spray-pirólise é um técnica bastante versátil e econômica. Um aparato básico para uso desta técnica é mostrado na Figura 33. A solução precursora é pulverizada sob a superfície do substrato com o auxílio de um gás de arraste. O substrato é aquecido até uma

determinada temperatura, tal que as substâncias não desejadas sejam evaporadas. O filme é formado quando as gotículas da solução atingem o substrato, ocorrendo assim a reação química. (PATIL, 1999).



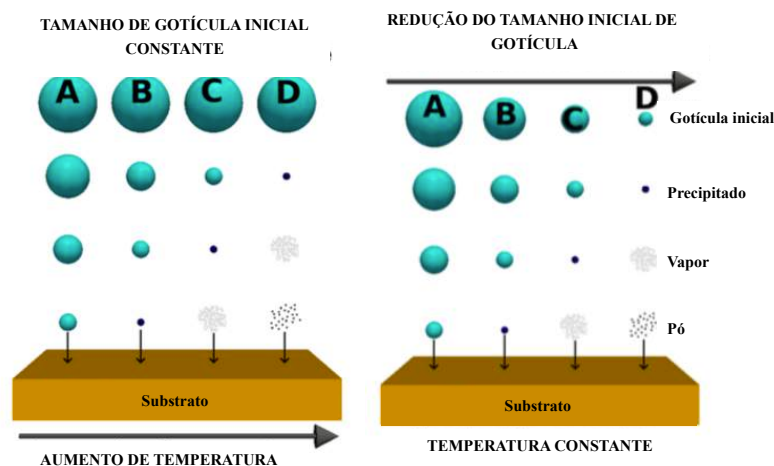
**Figura 33.** Esquema representando um sistema de deposição por spray-pirólise (Adaptado de PATIL, 1999).

As gotículas sofrem diversas forças até chegar ao substrato, entre elas: gravitacional, elétrica, termoforética (o retardo das gotículas causado pela temperatura do substrato) e de Stokes (força de atrito entre as moléculas das gotículas e as do ar) (FILIPOVIC *et al.*, 2014).

A Figura 34 mostra as possíveis variações das gotículas até chegar ao substrato com aumento da temperatura de deposição [Figura 34 (a)] ou redução do tamanho de gotículas [Figura 34 (b)]. Em ambos os casos, a gotícula inicial pode não sofrer decomposição ou chegar ao substrato na forma de precipitado, vapor ou pó. No processo indicado pela letra A, grande quantidade de solvente chega ao substrato. No processo B, ocorre a vaporização do solvente e um precipitado atinge um substrato havendo assim a decomposição. Pode ocorrer



também a fundição e vaporização do precipitado, antes de atingir o substrato (processo C). Esses últimos casos são responsáveis por formar filmes aderentes e de alta qualidade. Há também a possibilidade de se obter nano-pós a temperatura seja muito elevada ou o tamanho de partícula seja muito pequeno (FILIPOVIC *et al.*, 2014; ROCHA, 2017)



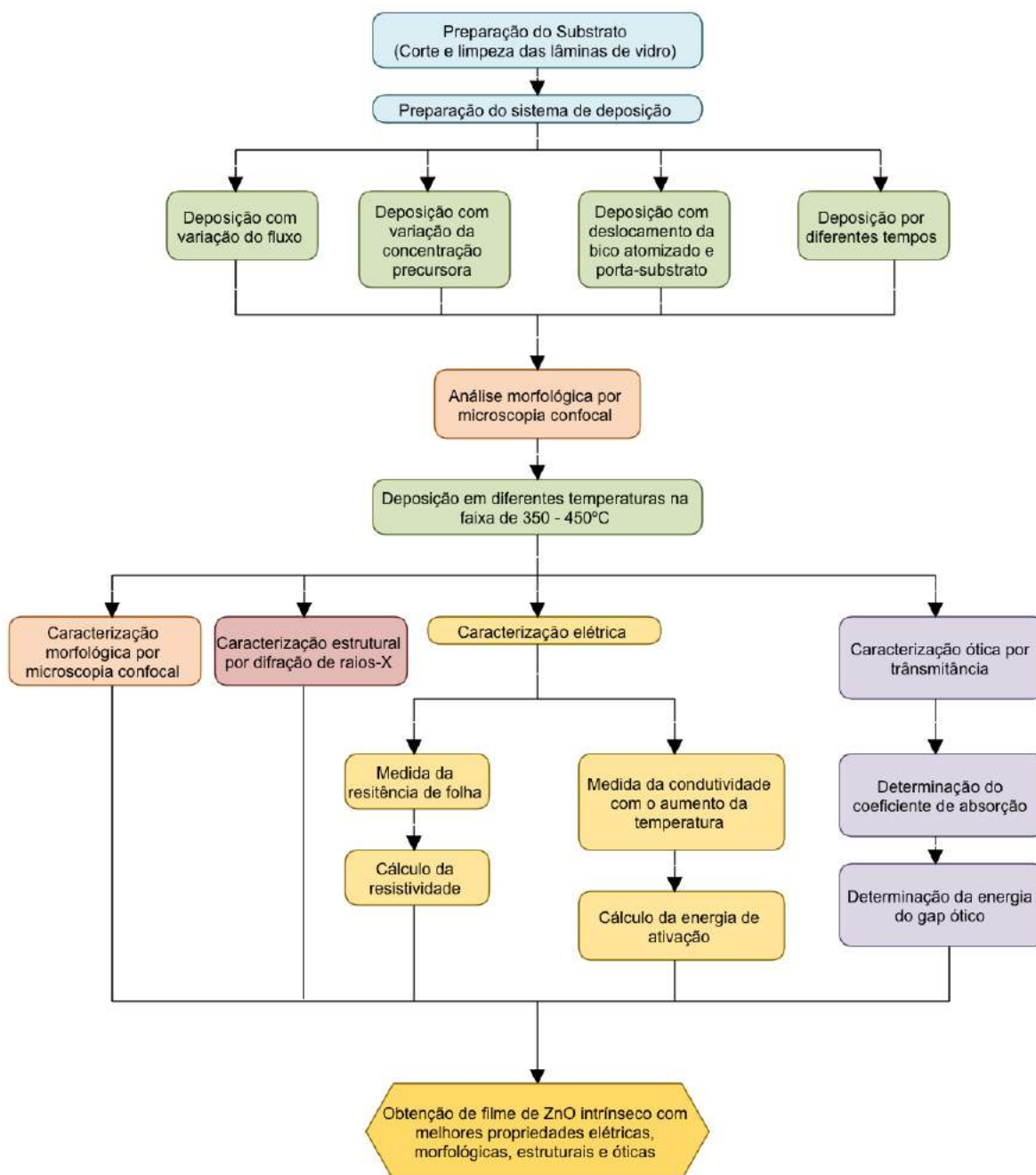
**Figura 34.** Possíveis alterações nas gotículas de solução precursora até chegar ao substrato em duas situações: (a) com o aumento da temperatura de substrato; (b) com a redução das gotículas de solução (Adaptado de FILIPOVIC *et al.*, 2014).

As propriedades do filme dependerão de parâmetros como: solução precursora, fluxo de deposição, temperatura e tipo de substrato, razão cátion/ânion, velocidade e tipo de gás de arraste, atmosfera de deposição, velocidade de resfriamento e entre outras (PATIL, 1999). Esta técnica é vantajosa por fatores como o baixo custo, simplicidade, possibilidade de depositar grandes áreas, e a não necessidade de utilizar vácuo (FILIPOVIC *et al.*, 2014; KARAKAYA *et al.*, 2015).

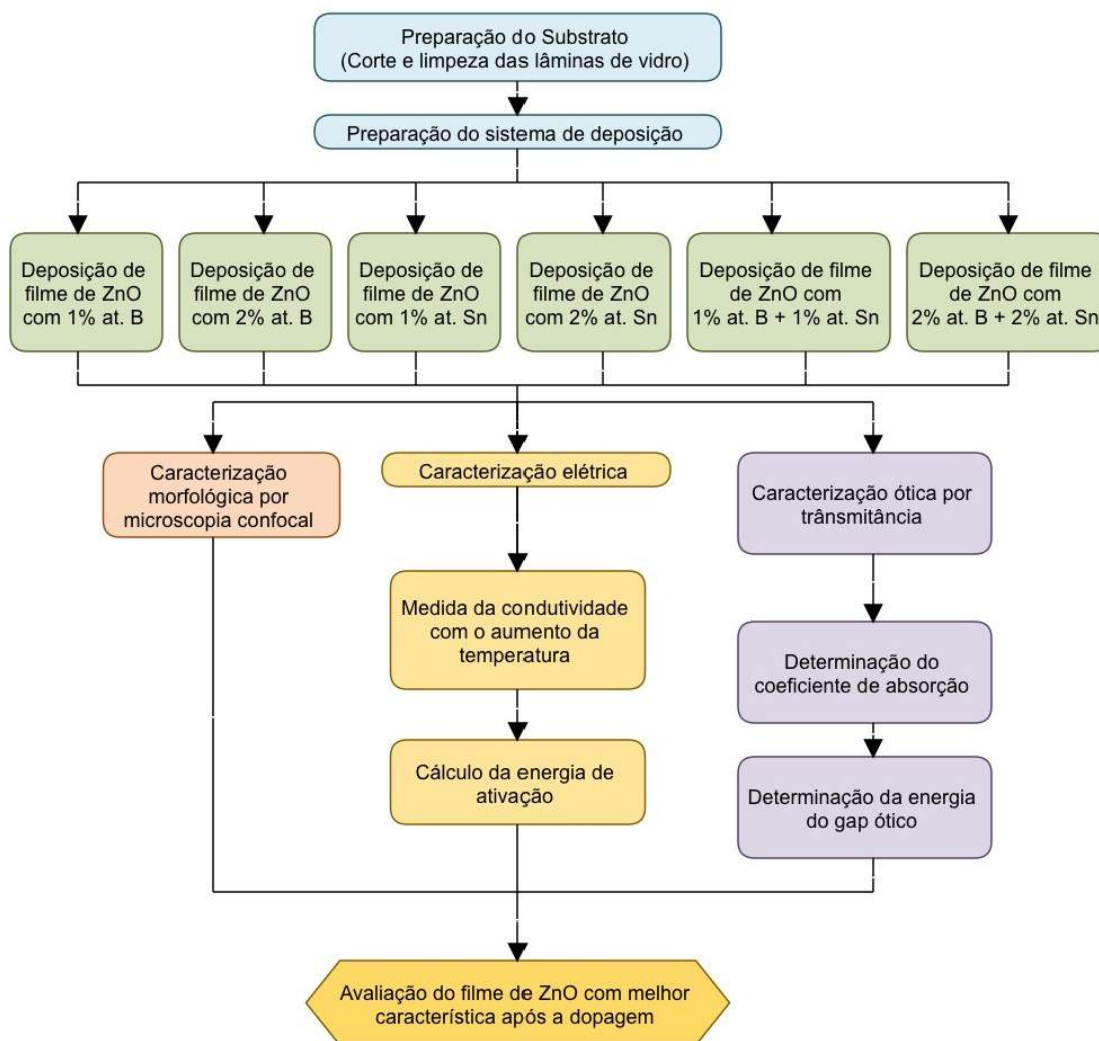
Com base na revisão bibliográfica apresentada, nota-se que filmes de ZnO possuem características interessantes para seu uso como OCT. Portanto, um estudo dedicado à obtenção e caracterização de filmes de ZnO por SPA, aliado à engenharia de *bandgap* (pelo processo de dopagem) é de importante contribuição para o uso de semicondutores à base de ZnO como componente ótico-eletrônico.

## CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em duas partes: produção e caracterização de filmes de ZnO intrínsecos por SPA; produção e caracterização de filmes de ZnO dopados individualmente e simultaneamente com boro e estanho com 1 e 2 % at. Os fluxogramas para cada parte estão apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.



**Figura 35.** Fluxograma das etapas desenvolvidas para produção e caracterização dos filmes de ZnO intrínseco por SPA.



**Figura 36.** Fluxograma das etapas desenvolvidas para produção e caracterização dos filmes de ZnO dopados com B e Sn por SPA.

## 5.1 ETAPA DE PREPARAÇÃO

Esta seção aborda o tipo de substrato e os reagentes utilizados neste trabalho de dissertação, com base na literatura revisada. Ainda são abordados os procedimentos de limpeza e preparação da solução para deposição.

### 5.1.1 SELEÇÃO E LIMPEZA DO SUBSTRATO

Neste trabalho foram utilizadas como substrato lâminas de vidro comum, empregadas em microscopia ótica, nas dimensões de 25 x 10 x 2 mm. Com base nos trabalhos de Dias

(2005), Lengruber (2014) e Sanchez (2014), a limpeza do substrato foi primeiramente realizada com água deionizada e detergente, seguida de fervura em água deionizada por 30 min, e por fim, levadas ao ultrassom em álcool etílico por 15 min. A secagem do substrato foi feita por sopro de ar comprimido filtrado.

### 5.1.2 SELEÇÃO DOS REAGENTES E PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

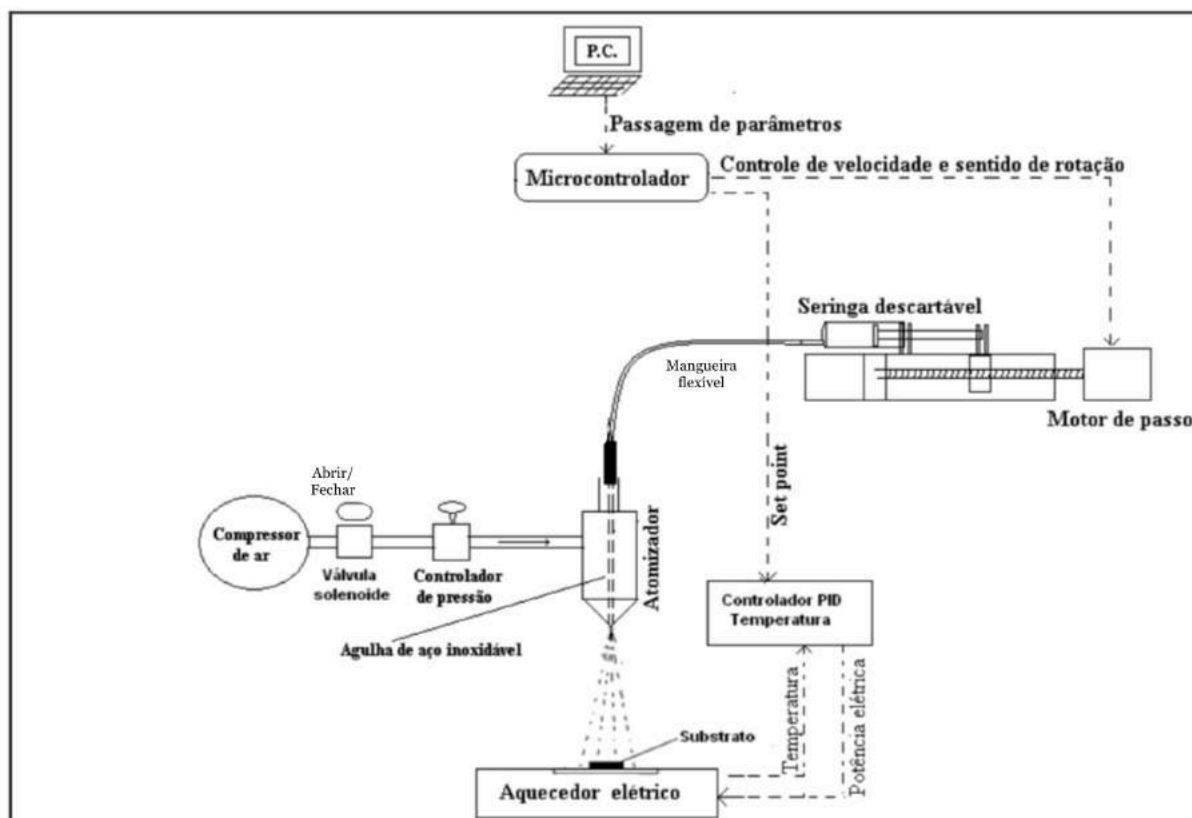
Para a deposição dos filmes de ZnO utilizou como solução precursora acetato de zinco diluído em água deionizada e álcool isopropílico na proporção de 1:3 (DIAS, 2005). Este trabalho avaliou o efeito da concentração da solução precursora na morfologia dos filmes. Para tal fim, foram preparadas três soluções com diferentes molaridades, as saber: 0,025; 0,05; 0,1 M. Para aumentar a translucidez e ajustar o pH da solução, foi adicionado 1 mL de ácido acético (CAILLAUD *et al.*, 1993).

As soluções utilizadas para dopar com B e Sn possuíram molaridade de 0,05 M, sendo os reagentes misturados em água deionizada. Para preparar a solução à base de boro foram misturados 0,31 g de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) em 100 mL de água deionizada. A solução à base de Sn foi preparada usando 1,13 g de cloreto de estanho (II) bi-hidratado ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) em 100 mL em água deionizada.

A solução utilizada para produzir um filme dopado por 1% at., por exemplo, foi obtida ao misturar 1 mL de solução dopante 0,05 M em 100 mL de solução de acetato de zinco 0,05 M. Similarmente, 2 mL de solução dopante foram misturados à solução de acetato de zinco para a conseguir filmes dopados à 2% at.

## 5.2 ETAPA DE DEPOSIÇÃO

A deposição dos filmes sob as lâminas de vidro foi realizada pela técnica de spray-pirólise em um sistema automatizado desenvolvido e patenteado por Rocha (2017), disponível na Oficina de Filmes (LAMAV/UENF), como mostra a Figura 37.



**Figura 37.** Esquema do sistema automático de deposição por spray-pirólise desenvolvido por Rocha (2017) (Adaptado de ROCHA, 2017).

Como descrito e apresentado na Figura 37, os parâmetros para a deposição são inseridos pelo operador no computador acoplado ao sistema. Os dados são transferidos para um microcontrolador que aciona os motores de passo, o controlador de temperatura e a válvula para liberação ou fechamento do gás de arraste. Os motores de passo acionam as seringas e mantém o fluxo constante durante o tempo de deposição desejado. A solução percorridora atravessa uma mangueira flexível, chegando à agulha de aço inoxidável. Neste ponto, a solução é atomizada e as partículas entram em contato com o substrato aquecido, depositando-se.

Pelo fato do sistema de deposição automático ter sido recentemente implantado, foi avaliado o efeito de alguns parâmetros de deposição na produção de ZnO intrínseco como a influência do fluxo de deposição, da concentração da solução precursora, do tempo de deposição, da movimentação do bico atomizador e porta-substrato na morfologia dos filmes produzidos e da temperatura de deposição nas propriedades morfológicas dos filmes depositados.

A Tabela 9 mostra os valores utilizados na análise de cada parâmetro estudado neste trabalho; ítems com apenas um valor indicam que o parâmetro foi mantido fixo no valor indicado em todas as deposições realizadas neste trabalho.

**Tabela 9.** Parâmetros utilizados na deposição de filmes de ZnO intrínsecos e dopados neste trabalho.

Parâmetros	Valores utilizados
Quantidade de seringas	1
Fluxo da solução (mL/min)	0,5 / 1 / 1,5
Concentração da solução precursora (M)	0,025 / 0,05 / 0,1
Tempo de deposição (min)	10 / 20 / 30
Temperatura de deposição (°C)	350 / 400 / 450
Tipo de gás de arraste	Ar atmosférico comprimido
Pressão do gás de arraste Kgf/cm <sup>2</sup>	0,5
Distância do bico atomizador (cm)	30
Movimentação do bico atomizador (x) (mm)	0 / 20
Movimentação do porta-substrato (y) (mm)	0 / 20
[B] (% at.)	1 / 2
[Sn] (% at.)	1 / 2
[B] + [Sn] (% at.)	1 + 1 / 2 + 2

Para o cumprimento das atividades propostas nos Fluxogramas 38 e 39, as amostras depositadas foram agrupadas em quatro séries de acordo com o objetivo de análise.

A Série 1 corresponde aos filmes inicialmente produzidos, em que a análise da influência da variação dos parâmetros se limitou ao aspecto morfológico. Os parâmetros foram variados até conseguir um filme morfolologicamente ideal. A amostra inicial ZO1, ver Tabela 10, foi o ponto de partida considerando os parâmetros de deposição utilizados por Licurgo (2018), que conseguiu um filme de ZnO com morfologia ideal no sistema de spray-pirólise convencional.

A Série 2 é destinada aos filmes de ZnO intrínsecos produzidos em diferentes temperaturas de deposição na faixa de 350 a 450 °C. Nesta série, além de ser analisada a

influência da temperatura de deposição no aspecto morfológico, também foi analisado o efeito dessa variação nas propriedades estruturais, elétricas e óticas dos filmes.

A Série 3 é destinada aos filmes utilizados na análise do efeito do aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição, em relação aos valores utilizados na série 2, na produção de filmes de ZnO na faixa de 350 a 450 °C. Os filmes depositados nesta série foram analisados quanto as propriedades morfológicas, estruturais, óticas e elétricas.

A Série 4 é composta dos filmes dopados. Foram realizadas seis tipos diferentes de dopagem com B e Sn, individualmente e simultaneamente, nas porcentagens de 1 e 2 % at. Os filmes também foram caracterizados quanto suas propriedades morfológicas, estruturais, óticas e elétricas.

Todos os filmes produzidos neste trabalho estão devidamente identificados na Tabela 10, que apresenta a nomenclatura utilizada para cada filmes de cada série, assim como os parâmetros utilizados na deposição dos mesmos.

**Tabela 10.** Nomenclatura e parâmetros de deposição dos filmes de ZnO produzidos neste trabalho. *(Para versão ampliada ver Anexo II)*

	Nomenclatura	Fluxo (ml/min)	Concentração da Solução (M)	Tempo de deposição (min)	Temperatura (°C)	Deslocamento XY (mm)	[B] (%)	[Sn] (%)	Análise
SÉRIE 1	ZO1	1,5	0,1	30	450	-	0	0	Influência do fluxo na morfologia do filme
	ZO2	1,0							
	ZO3	0,5							
	ZO4	0,5	0,05	30	450	-	0	0	Influência da concentração da solução na morfologia do filme
	ZO5		0,025						
	ZO6	0,5	0,025	30	450	X = 20	0	0	Influência da movimentação do bico atomizador (X) e do porta-substrato (Y) durante a deposição na morfologia
	ZO7					X = 20 / Y = 20			
	ZO8	0,5	0,025	20	450	X = 20 / Y = 20	0	0	Influência do tempo de deposição na morfologia do filme
	ZO9			10					
SÉRIE 2	FZ1	0,5	0,025	20	350	X = 20 / Y = 20	0	0	Influência da temperatura de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais, elétrica e ótica
	FZ2				400				
	FZ3				450				
SÉRIE 3	FZ4	0,5	0,05	30	350	X = 20 / Y = 20	0	0	Influência da temperatura de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais, elétrica e ótica
	FZ5				400				
	FZ6				450				
SÉRIE 4	FZ1B	0,5	0,05	30	450	X = 20 / Y = 20	1,0	0	Influência da dopagem de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais, elétrica e ótica
	FZ1S						0	1,0	
	FZ1B1S						1,0	1,0	
	FZ2B						2,0	0	
	FZ2S						0	2,0	
	FZ2B2S						2,0	2,0	

### 5.3 ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO

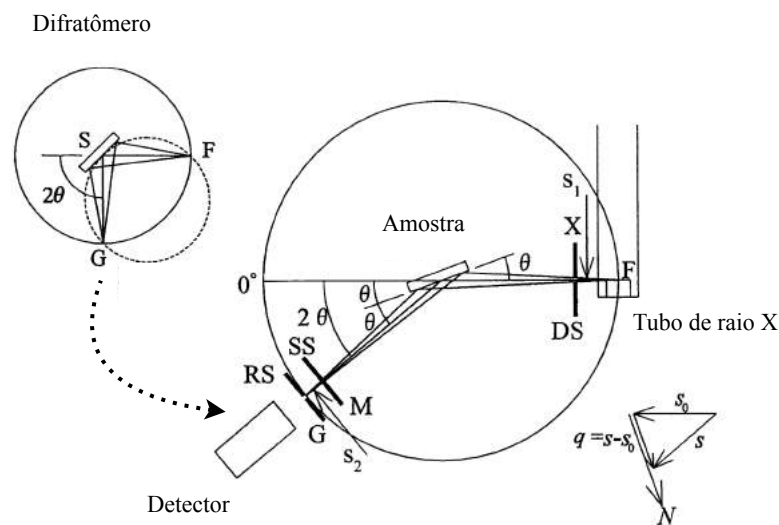
Os filmes produzidos neste trabalho foram caracterizados quanto a estrutura, morfologia, propriedades elétricas e óticas.

#### 5.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalina, as fases presentes e a orientação preferencial dos filmes depositados. No difratômetro, feixes colimados e monocromáticos de raios X, incidem na superfície da amostra, onde são difratados pelos planos cristalinos presentes no material, segundo a Lei de Bragg (Eq. 3) (LOEHMAN, 2010).

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{Eq. 3})$$

Após a difração, os feixes atingem um detector onde há um monocromador de grafite, que filtra as radiações não desejadas, como a radiação  $K_{\beta}$  e a fluorescência da amostra. Um esquema de difratômetro é mostrado na Figura 38 e destaca o sistema de interação dos feixes com a amostra e o detector (WASEDA *et al.*, 2011). Conforme o esquema, o ângulo  $2\theta$  pode variar de 0 a 180°.



**Figura 38.** Esquema de um difratômetro utilizado na técnica por DRX (Adaptado de WASEDA *et al.*, 2011).



Neste trabalho, foi utilizado o difratômetro modelo RIGAKU-ULTIMA IV, disponível no LCFIS/CCT/UENF, sob regime de radiação Cu- $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ). A variação do ângulo  $2\theta$  será de  $25$  a  $75^{\circ}$  a um passo de  $0,02 \text{ }^{\circ}/s$ . Os picos característicos foram identificados comparando-os com a ficha JCPDS 01-074-0534 (ver Anexo I).

### 5.3.1.1 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO

O tamanho de cristalito das fases presentes foi calculado pela Equação de Debye-Scherrer (Eq. 4). Seu valor representa o diâmetro médio dos cristalitos perpendiculares aos planos difratados. O pico no difratograma utilizado na Eq. 4 é o de maior intensidade para a fase em análise. (WASEDA *et al.*, 2011; LENGGRUBER, 2014)

$$t_c = \frac{0,9\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde,

$t_c$  = tamanho de cristalito de uma determinada fase, do pico de maior intensidade difratado na direção  $hkl$ ;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente ( $\text{\AA}$ );

$B_{hkl}$  = largura do pico a meia altura (rad);

$\theta_{hkl}$  = ângulo de difração de Bragg (rad).

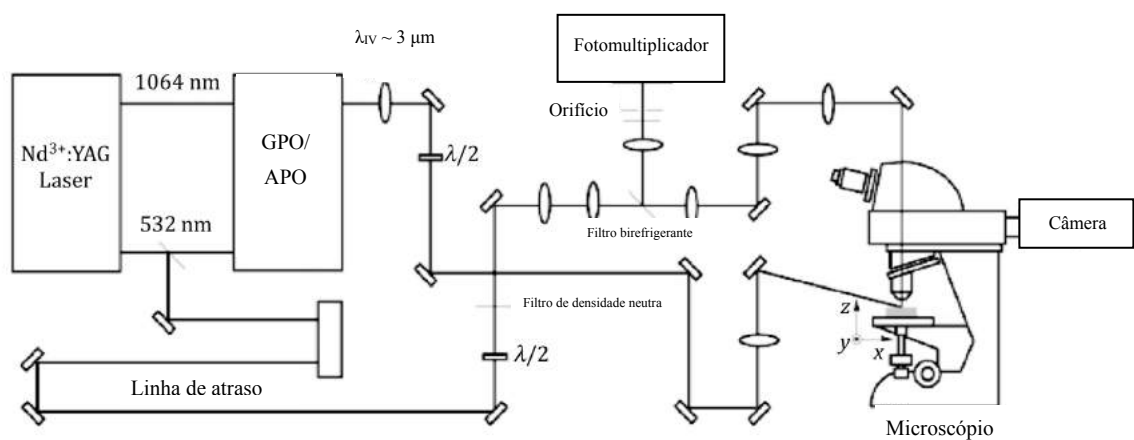
### 5.3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada por Microscopia Confocal (MC). Esta técnica permite a observação de regiões em diferentes planos de foco, como também, a presença de micro-defeitos e a avaliação da rugosidade do filme depositado (LOCHAROENRAT, 2016).

Um esquema de um microscópio confocal pode ser observado na Figura 39. A luz visível é produzida por um laser, enquanto a luz infravermelha é gerado pelo gerador paramétrico óptico (GPO) e pelo amplificador paramétrico óptico (APO) conduzidos pelo mesmo laser. Ambos raios (visível e infravermelho) são focalizados sob a amostra em um determinado ângulo  $\alpha$ , gerando um feixe de frequência de soma (FFS). O feixe passa por um

sistema de lentes, composto também por um espelho dicrótico, um filtro passa-banda e um tubo fotomultiplicador, a uma determinada ampliação (LOCHAROENRAT, 2016). Por fim, a imagem é gerada no computador acoplado ao microscópio.

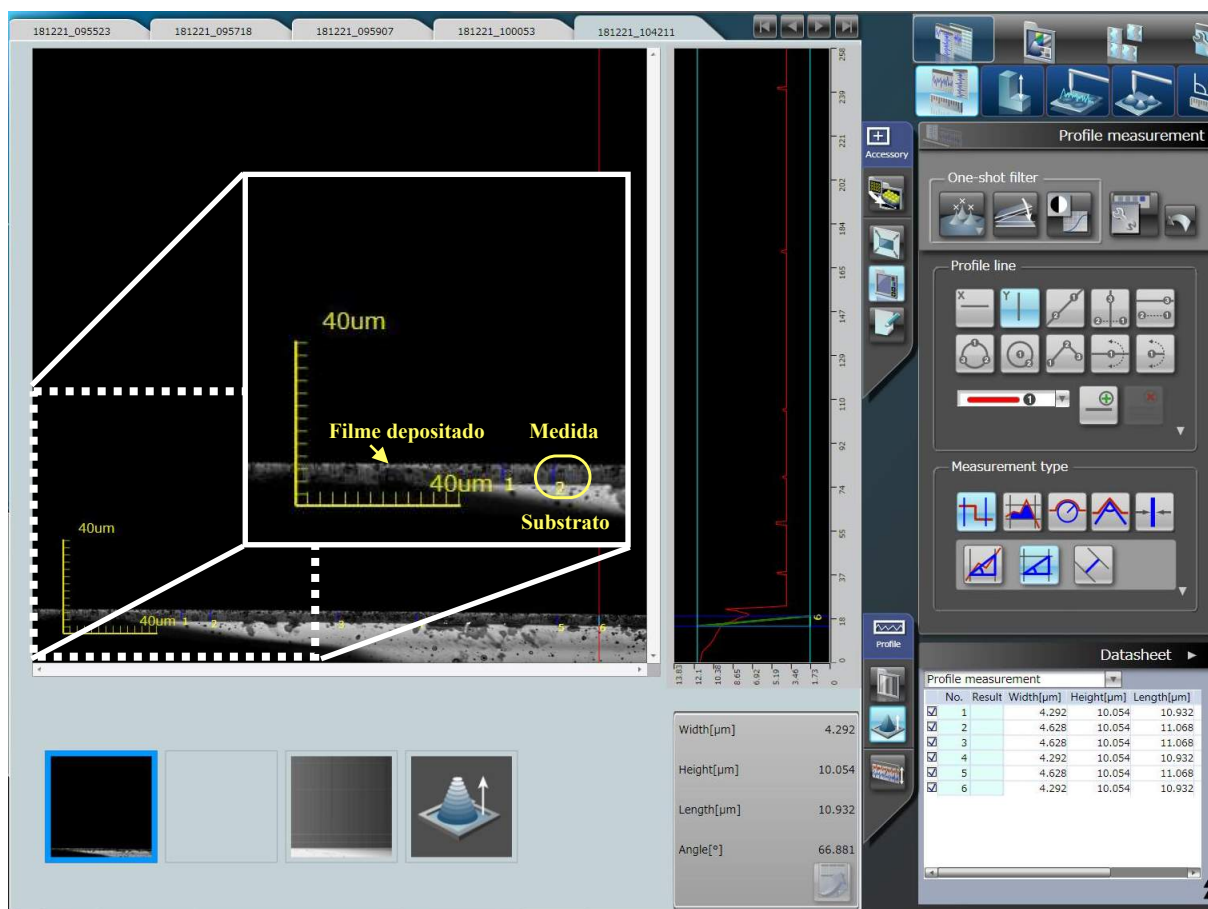
O microscópio confocal, utilizado neste trabalho, é o de modelo LEXT OLS4000 3D/OLYMPUS, disponível no LAMAV/CCT/UENF, que produz um laser de  $\lambda = 405 \text{ nm}$  e atinge aumentos até 17091x. Além de obter informações sobre a qualidade dos filmes depositados, a análise da seção transversal em diversos pontos da amostra fornece o valor médio de espessura dos filmes.



**Figura 39.** Esquema de funcionamento de um microscópio confocal (Adaptado de LOCHAROENRAT, 2016).

### 5.3.2.1 MEDIDAS DE ESPESSURA

A microscopia confocal foi também utilizada para realizar as medidas de espessuras dos filmes por meio das micrografias da seção transversal. A Figura 40 exemplifica como são realizadas a medida. A espessura é medida em pontos distintos da seção transversal. A média e o desvio padrão das medidas são fornecidos pelo programa que captura as imagens do microscópio confocal.



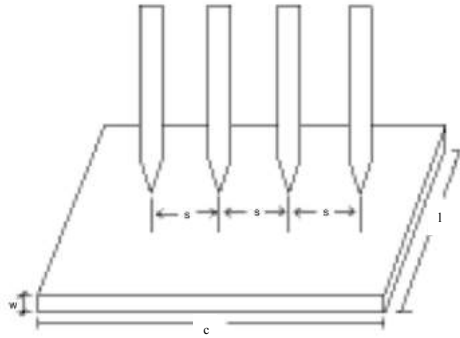
**Figura 40.** Medida de espessura por meio da microscopia confocal da seção transversal do filme depositado. Destaque para a interface substrato/filme e a indicação da medição.

### 5.3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

O comportamento elétrico dos filmes intrínsecos e extrínsecos produzidos foram avaliados quanto à sua resistência de folha, a variação de condutividade em função da temperatura e a energia de ativação para o processo de excitação de elétrons da banda de valência para a de condução.

A resistência de folha foi medida pelo método de 4 pontas colineares, onde quatro ponteiros equidistantes fazem contato com o filme em um arranjo similar ao mostrado na Figura 41. Uma fonte e um amperímetro são conectados nas ponteiros externas, enquanto no par de ponteiros internas é acoplado um voltímetro. Segundo Giroto e Santos (2002), para filmes depositados em substratos não condutores (vidro, por exemplo) a resistividade dos

filmes pode ser dada de acordo com as equações (5) ou (6), dependendo da relação espessura/distância entre as ponteiras.



**Figura 41.** Arranjo das ponteiras colineares e equidistantes sobre uma amostra retangular depositada em um substrato não-condutor. Na figura ( $s$ ) representa a distância entre as ponteiras, ( $w$ ) a espessura do filme, ( $c$ ) o comprimento e ( $l$ ) a largura do filme (Adaptado de GIROTTI e SANTOS, 2002).

Para  $w < \frac{4}{10}s$ , a resistividade elétrica é dada por:

$$\rho = \frac{V}{i} w F_3 \quad (\text{Eq. 5})$$

Para  $w \cong s$  e  $w > s$ , a resistividade elétrica é expressa por:

$$\rho = \frac{V}{i} w F_3 F_4 \quad (\text{Eq. 6})$$

Os fatores  $F_3$  e  $F_4$  são fatores de correção utilizados para corrigir efeitos de espessura, bordas e localização das pontas nas amostras. Os valores de  $F_3$  e  $F_4$  estão apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente (GIROTTI e SANTOS, 2002). Portanto, neste trabalho foi utilizado o fator de correção ( $F_3.F_4$ ) de 4,532.

**Tabela 11.** Valores para  $F_3$  (GIROTTTO e SANTOS, 2002).

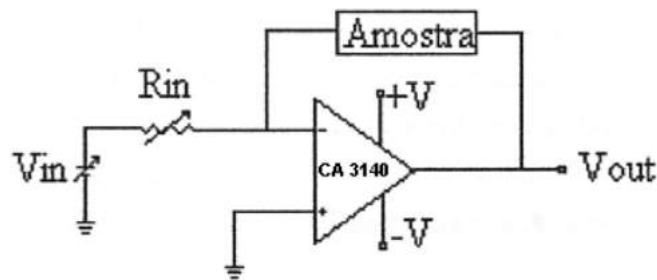
$\frac{d}{s}$	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} \geq 4$
1,0			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0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

**Tabela 12.** Valores para  $F_4$  (GIROTTTO e SANTOS, 2002).

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

Para este trabalho foi utilizado um equipamento de 4 ponteiros colineares e equidistantes de 1 mm, modelo CASCADE MICROTECH CS4S 44/5 SN 2333.

Ao sistema foi acoplado a um amplificador operacional, que tem como característica uma alta impedância de entrada ( $\sim 10^{13}\Omega$ ) e baixa impedância de saída, em configuração inversora. Isto faz com que a corrente de entrada passe pela amostra. O circuito do amplificador é mostrado na Figura 42, sendo a tensão de entrada ( $V_{in}$ ) e a tensão de saída ( $V_{out}$ ) dada pelas equações (7) e (8), respectivamente (DIAS, 2005; SANCHEZ, 2014).



**Figura 42.** Circuito elétrico para configuração de um amplificador operacional em configuração inversora (DIAS, 2005).

$$V_{in} = i_{in}R_{in} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$V_{out} = i_{in}R_a \quad (\text{Eq. 8})$$

Ao igualar as equações (7) e (8), obtêm-se a resistência elétrica da amostra ( $R_a$ ) dado por (Eq. 9):

$$R_a = \frac{V_{out}R_{in}}{V_{in}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Pela 2ª Lei de Ohm, a resistência elétrica também é expressada por (Eq. 10):

$$R_a = \frac{\rho c}{wl} \quad (\text{Eq. 10})$$

Caso o comprimento ( $c$ ) e a largura ( $l$ ) do filme sejam similares, obtêm-se a resistência de folha do filme ( $R_{sh}$ ; Eq. 11), parâmetro utilizado para comparar propriedades elétricas de dispositivos com diferentes tamanhos e avaliar a uniformidade do filme depositado.

$$R_{sh} = \frac{\rho}{w} \quad (\text{Eq. 11})$$

### 5.3.3.1 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A variação de condutividade elétrica em função da temperatura também foi estudada. Para tal fim, as amostras foram acopladas a uma sonda com duas ponteiros de cobre conectadas em um multímetro digital AGILENT 3458A de alta impedância de entrada, na função de resistência. O conjunto é inserido em uma câmara contendo uma placa de aço inox, conectada a um termopar tipo K, que envia a informação de temperatura para o controlador (ROCHA, 2017). Foi utilizado cola de prata, em baixa quantidade, para fazer a conexão entre as ponteiros do sistema e o filme. O sistema, exibido na Figura 43, está disponível no setor de filmes do LAMAV/CCT/UENF.

A condutividade elétrica do filme é calculada por meio da Eq.12:

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)}w} \frac{s}{d_i} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde:

$\sigma_{(T)}$  = condutividade elétrica do filme na temperatura T (S/cm);

$R_{(T)}$  = resistência elétrica do filme na temperatura T ( $\Omega$ );

$w$  = espessura do filme depositado (cm);

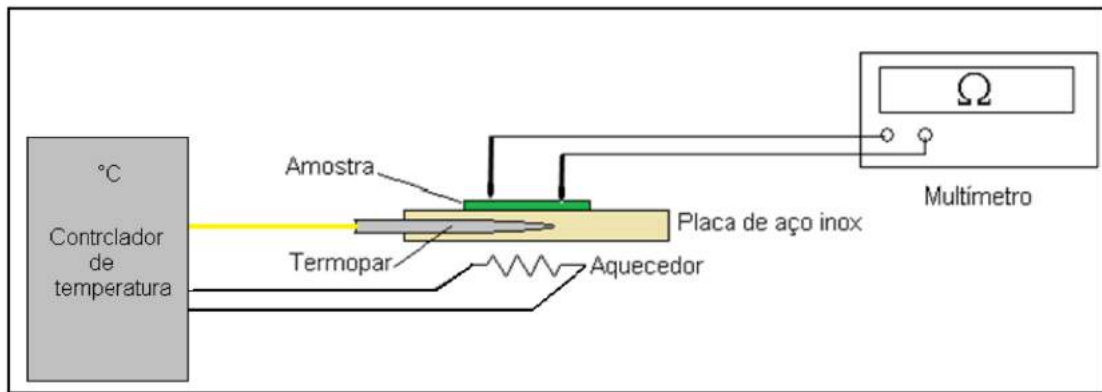
$s$  = distância entre as ponteiros da sonda (cm);

$d_i$  = diâmetro das extremidades das ponteiros.

Devido às características dos sistema utilizado no laboratório, a razão  $\frac{s}{d_i} = \frac{1}{0,1} = 10$ .

Então a Eq. 12 pode ser escrita como:

$$\sigma_{(T)} = \frac{10}{R_{(T)}w} \quad (\text{Eq. 13})$$



**Figura 43.** Esquema simplificado do equipamento utilizado para monitoramento da variação da condutividade elétrica em função da temperatura (ROCHA, 2017).

A energia de ativação pode ser determinada a partir da equação de Arrhenius (Eq. 14):

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 14})$$

onde:

$\sigma$  = condutividade elétrica na temperatura T;

$\sigma_o$  = fator pré-exponencial;

$E_a$  = energia de ativação para o início de transporte de carga;

$k$  = constante de Boltzmann;

$T$  = temperatura em Kelvin.

Ao linearizar, obtêm-se a Eq. 15:

$$\ln(\sigma) = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T} + \ln(\sigma_o) \quad (\text{Eq. 15})$$

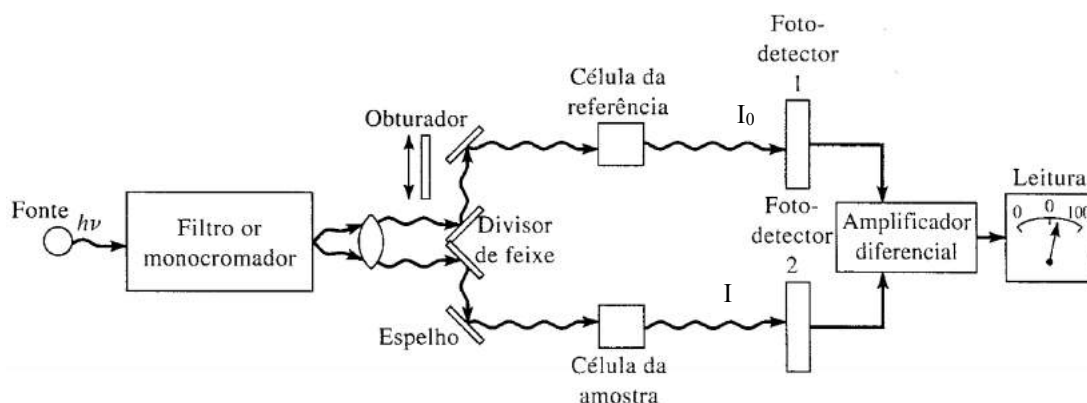
Dessa maneira, a energia de ativação é a razão entre o coeficiente angular do gráfico  $\ln(\sigma) \times \frac{1}{T}$  e a constante de Boltzmann ( $k$ ).



### 5.3.4 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

As propriedades óticas dos filmes ZnO, intrínsecos e extrínsecos, foram avaliadas pela técnica de transmitância. A transmitância ótica será medida em função do comprimento de onda no espectrofotômetro de feixe duplo SPEKORD M500 UV-VIS disponível no LCQUI/CCT/UENF.

A instrumentação de um espectrofotômetro de feixe duplo no espaço é mostrada na Figura 44. Um feixe de luz  $h\nu$  proveniente da fonte atravessa um filtro, passando por um obturador, e em seguida, é dividido em forma de “V” em um divisor de feixes. Um raio é refletido por um espelho e atravessa a célula de referencia, até atingir um fotodetector, enquanto o outro raio atravessa a célula da amostra e atinge um segundo fotodetector. Após passagem pelos fotodetectores os raios se encontram e seus sinais amplificados, e a leitura é realizada (SKOOG *et al.*, 2015).



**Figura 44.** Desenho instrumental de um espectrofotômetro UV-VIS de feixe duplo no espaço. Neste instrumento a radiação do monocromador se divide em dois raios que passam de forma simultânea pela célula de referência e da amostra antes de incidir em dois fotodetectores (Adaptado de SKOOG *et al.*, 2015).

Neste trabalho, o espectro de transmitância foi obtido para comprimentos de onda compreendidos na faixa de 350 - 750 nm. A célula de referência foi o substrato de vidro limpo, isento de deposição.

A transmitância ótica ( $T_R$ ) é a razão entre a intensidade do feixe transmitido ( $I$ ) e a do feixe incidente ( $I_0$ ), de acordo com a Eq.16 (FOX, 2010).

$$T_R = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq. 16})$$

### 5.3.4.1 DETERMINAÇÃO DO GAP ÓTICO E DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Para avaliar a quantidade de energia absorvida pelos filmes foi calculado o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) por meio da Lei de Beer (Eq.17) (FOX, 2010).

$$I = I_0 e^{-\alpha w} \quad (\text{Eq. 17})$$

onde,

$I$  = intensidade da luz transmitida pelo filme

$I_0$  = intensidade da luz que atinge o filme

$\alpha$  = coeficiente de absorção

$w$  = espessura do filme

Realizadas as mudanças algébricas necessárias, obtêm-se a relação entre a transmitância ( $T$ ) e o coeficiente de absorção mostrada pela Eq. 18.

$$\alpha = \frac{-\ln(T_R)}{w} \quad (\text{Eq. 18})$$

Outro parâmetro importante calculado foi o *gap* ótico ( $E_g^{op}$ ), uma vez que seu valor indica a facilidade de exibir o efeito fotoelétrico, a partir da formação de pares elétron-buraco. Tauc (1972) mostrou que para materiais semicondutores amorfos, o coeficiente de absorção e o *gap* ótico estão relacionados como descrito em Eq. 19.

$$\alpha h\nu = \left( h\nu - E_g^{op} \right)^n \quad (\text{Eq. 19})$$

onde,

$h\nu$  = energia do fóton. Seu valor é dado por:  $h\nu = \frac{1240}{\lambda}$ , em que  $\lambda$  corresponde ao

comprimento de onda em nanômetros (REZENDE, 2004);

---

$n = 0,5$  em virtude da natureza da banda proibida de transição direta exibida pelo ZnO (ROY, 2018).

Um gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times (h\nu)$ , conhecido como gráfico de Tauc, é traçado a partir da Eq.18. O valor de  $E_g^{op}$  é obtido pela extrapolação da região linear do gráfico até o eixo das abcissas.

### 5.3.5 NÚMERO DE MÉRITO

A otimização das propriedades elétricas e óticas dos filmes foi avaliada por meio do número de mérito calculado pela equação de Haacke (Eq. 2), descrita em detalhe na seção 4.4 deste trabalho.

## **CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este capítulo está dividido em quatro seções principais, a saber: análise qualitativa do aspecto morfológico dos filmes de filmes de ZnO intrínsecos produzidos por SPA; estudo das propriedades óticas e elétricas dos filmes de ZnO intrínsecos produzidos por SPA; análise do efeito da concentração da solução e tempo de deposição nas propriedades ótico-elétricas dos filmes de ZnO intrínsecos; efeito da dopagem e co-dopagem com boro e estanho nos filmes ZnO.

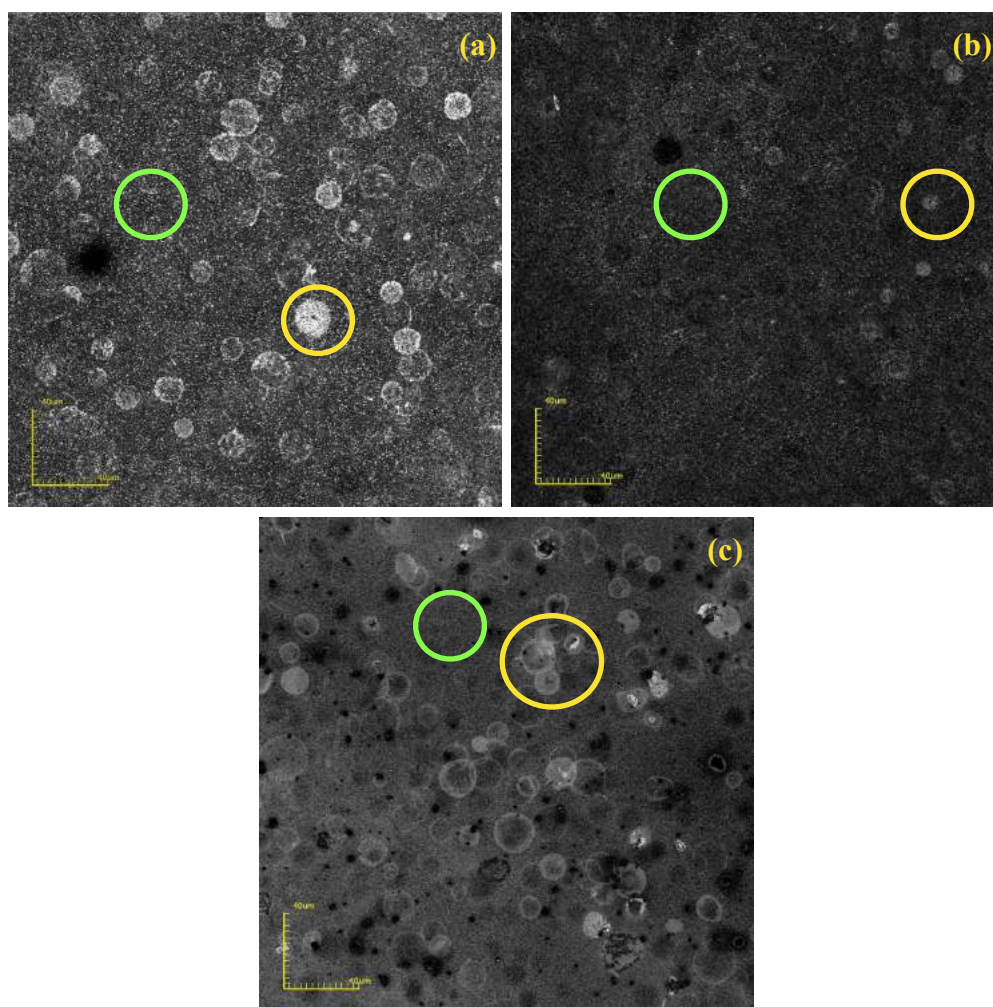
### **6.1 PARTE 1: ANÁLISE QUALITATIVA DO ASPECTO MORFOLÓGICO DOS FILMES DE ZnO INTRÍNSECOS PRODUZIDOS POR SPA**

A automatização do sistema de spray-pirólise requer a necessidade de um estudo da influência dos efeitos dos parâmetros de deposição de forma individual afim de se conseguir filmes com aspectos morfológicos ideais já reportados por Sanchez (2014) e Licurgo (2018) ao utilizar a técnica em um sistema convencional. Portanto, a primeira investigação consistiu em uma análise microscópica e qualitativa da morfologia dos filmes.

#### **6.1.1 INFLUÊNCIA DO FLUXO DE DEPOSIÇÃO**

O influência do fluxo de deposição foi investigada na faixa de 0,5 a 1,5 mL. Foram produzidos três filmes (ZO1, ZO2 e ZO3) depositados sob fluxo de: 0,5; 1,0 e 1,5 mL/min, respectivamente. A concentração da solução precursora, o tempo deposição e a temperatura de deposição foram fixados em 0,1 M, 30 min e 450 °C, respectivamente.

A Figura 45 mostra as micrografias obtidas por microscopia confocal dos três filmes produzidos. Pode ser observada a presença de regiões circulares no topo do filme (similares àquelas identificadas nas micrografias), proveniente das gotículas que caem sobre o substrato. Essas marcas de impacto podem conter sais não-decompostos que prejudicam o aspecto morfológico do filme. Elas também indicam que a cristalização se deu durante o espalhamento da gotícula no substrato. Regiões circulares de sais não-decompostos são destacados na cor amarela. O filme propriamente dito, é destacado nos círculos com cor verde.



**Figura 45.** Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 1075x para filmes depositados à um fluxo de (a) 1,5, (b) 1,0 e (c) 0,5 mL/min por 30 min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,1 M.

Também se observa que com a diminuição do fluxo de deposição houve uma tendência na suavização dessas regiões de sais não-decompostos, bem como do filme. A Figura 45 (b) pode indicar uma melhor morfologia comparado à Figura 45 (c) pela menor presença de região de marcas de impacto; entretanto, se acompanharmos o desenvolvimento da matriz do filme (em destaque em verde) com a redução do fluxo, é observado que o aspecto rugoso do filme é diminuído, aspecto gerado pela presença de pequenos pontos de contraste brancos, que podem indicar impurezas ou sais não decompostos.

Portanto, a deposição à um fluxo de 0,5 mL/min foi a que apresentou um filme de ZnO com melhor aspecto morfológico comparado aos depositados a 1,0 e 1,5 mL/min.

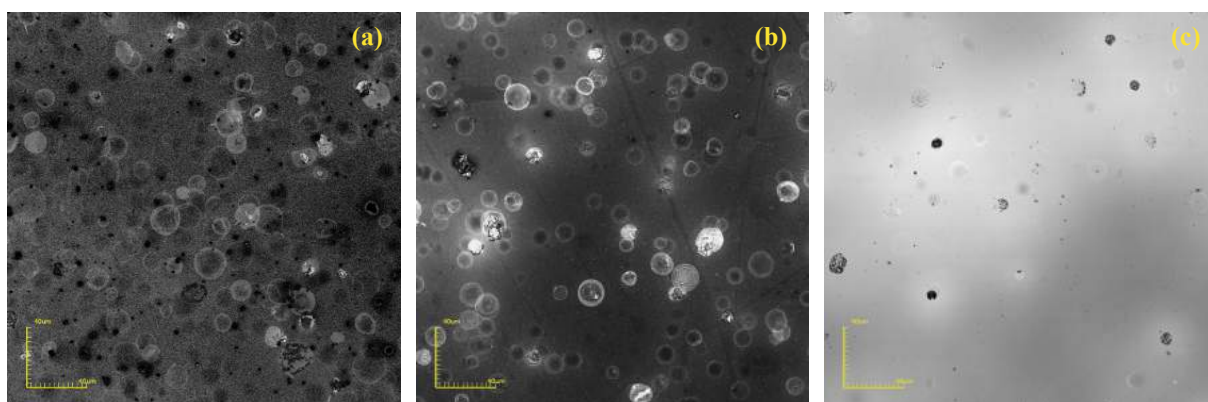
### 6.1.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO

A fim de reduzir o número de regiões de sais não-decompostos, e assim melhorar o aspecto morfológico dos filmes, foi realizada uma análise do efeito da redução da concentração da solução precursora de acetato de zinco. A concentração da solução foi reduzida de 0,1 para 0,05 e 0,025 M. Foram então depositados dois filmes com fluxo de 0,5 mL/min à uma temperatura de 450 °C por 30 min, a partir de duas soluções precursoras com concentrações de 0,05 e 0,025 M. Assim, os filmes foram respectivamente denominados ZO4 e ZO5.

A Figura 46 apresenta as micrografias obtidas por microscopia confocal com a redução da concentração da solução precursora para 0,05 M (Figura 46b) e 0,025 M (Figura 46c), comparando-as com a micrografia do filme depositado à 0,1 M (Figura 46a).

É considerável a redução das regiões de sais não-decompostos e a suavização visual do filme de ZnO quando a concentração da solução é reduzida de 0,1 M para 0,025 M. Indicando, portanto, que a concentração da solução precursora é um parâmetro de forte influência na morfologia de topo do filme depositado. Este fenômeno é consequência da uma redução de excesso de sal presente na gota ejetada pelo no bico atomizador, reduzindo a probabilidade de ocorrência de sal não-decomposto ao atingir o substrato.

Em vista disto, o filme produzido a partir de uma solução de acetato de zinco com concentração de solução 0,025 M foi o que apresentou melhor aspecto morfológico comparado aos depositados a partir de soluções de 0,1 e 0,05 M.



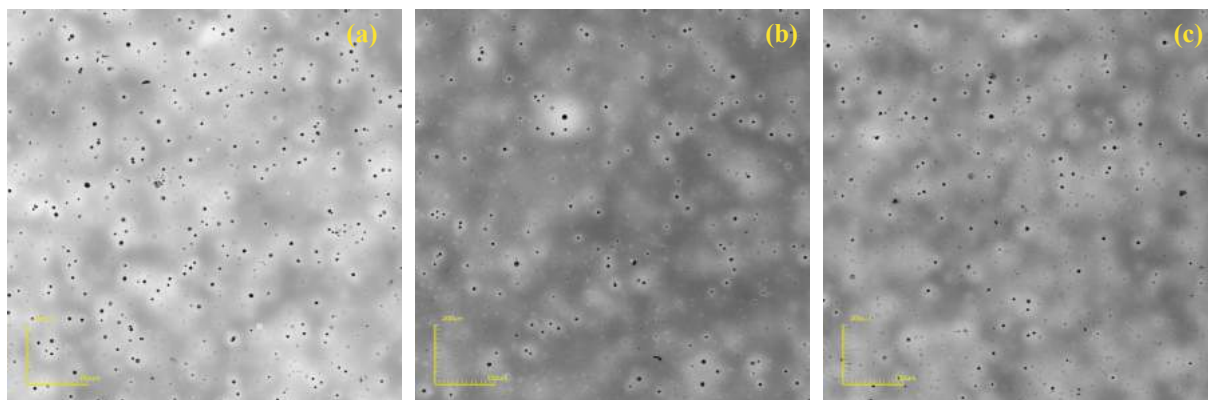
**Figura 46.** Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 1075x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min por 30 min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco (a) 0,1; (b) 0,05 e (c) 0,025 M.

### 6.1.3 INFLUÊNCIA DO DESLOCAMENTO DO BICO ATOMIZADOR E DO PORTA-SUBSTRATO

O sistema SPA (LAMAV/UENF) também dá a possibilidade de varredura em linha ao longo do plano de deposição onde encontra-se o substrato no decorrer da deposição. A movimentação pode ser ao longo da direção x ou y do plano cartesiano onde se encontra o substrato em que será depositado o filme. A deposição pode ser programada de forma que o deslocamento ocorra somente em uma única direção (x ou y) ou de forma intermitente nas duas direções durante a deposição. Ou seja, primeiro há o movimento do bico atomizador (que varre a superfície do substrato ao longo do eixo x do plano de deposição); neste momento o porta-substrato está parado. Em seguida, há o movimento do porta-substrato (que varre a superfície do substrato ao longo do eixo y do plano de deposição) com o bico atomizador parado. Essa troca de posição relativa se dá até o fim do tempo de deposição indicado.

O movimento do bico atomizador e do porta-substrato pode influenciar o aspecto morfológico do filme, de maneira que esse deslocamento tende a mitigar marcas de impacto de gotícula e evitar um possível gradiente de concentração no filme. Isto posto, foram preparadas dois filmes a partir de uma solução precursora de concentração 0,025 M, depositados à um fluxo de 0,5 mL/min à uma temperatura de 450 °C por 30 min, sendo que um filme foi produzido com deslocamento de 20 mm ao longo do eixo x (ZO6) e o segundo com deslocamento de 20 mm ao longo de x e y (ZO7). A Figura 47 apresenta micrografias de topo dos filmes depositados com e sem deslocamento nos eixos x e y.

Foi verificado que o deslocamento do bico atomizador e do porta-substrato ao longo da deposição ajuda na redução das regiões de sais não-decompostos (identificados como os pontos pretos nas micrografias da Figura 47). Apesar de não ter sido notada uma redução expressiva no fato de haver deslocamento em uma única direção ou em ambas simultaneamente durante a deposição, a micrografia apresentada na Figura 47c revelou menor quantidade de regiões de sais não-decompostos.



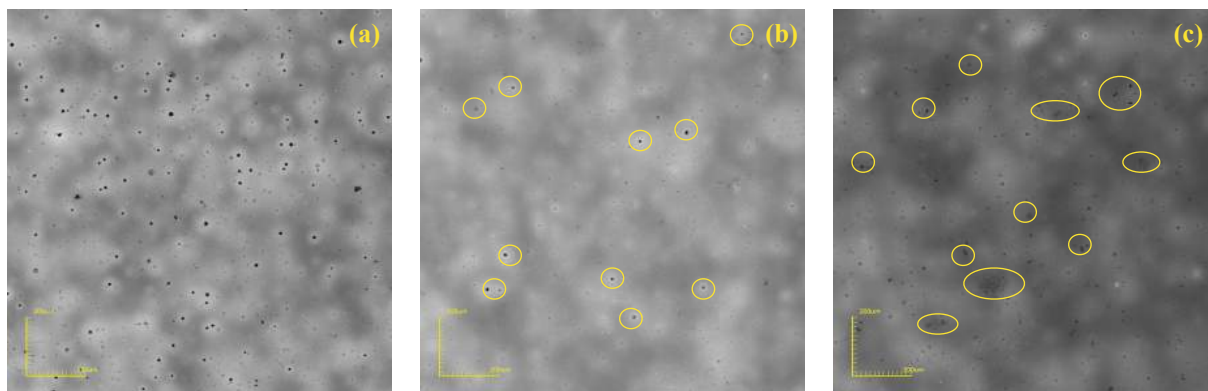
**Figura 47.** Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 216x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min por 30 min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,025 M. (a) deposição sem movimentação do bico atomizador ou porta-substrato; sistema estático; (b) deposição com movimentação do bico atomizador ao longo do eixo x; (c) deposição com movimentação do bico atomizador e do porta-substrato.

#### 6.1.4 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO

O tempo de deposição pode influenciar a morfologia do filme depositado. Ainda no sentido de reduzir a possível presença de sais, o tempo de deposição foi um parâmetro estudado. Foram realizadas deposições durante 10, 20 e 30 min a uma temperatura de 450 °C, fixando os parâmetros já mencionados como ótimo das seções anteriores (a saber: fluxo de 0,5 mL/min; concentração da solução precursora 0,025 M; deslocamento de 20 mm do bico atomizador e do porta-substrato). Os filmes foram denominados ZO8 e ZO9 para os tempos de 20 e 10 min de deposição respectivamente. A Figura 48 exibe as micrografias de topo dos filmes produzidos em diferentes tempos de deposição.

A partir da análise qualitativa das micrografias foi notado que o filme depositado por 20 min (ZO8) apresentou menor quantidade de regiões de sais comparado aos filmes depositados por 30 e 10 min, e assim é considerado o melhor tempo de deposição para se obter uma morfologia otimizada.





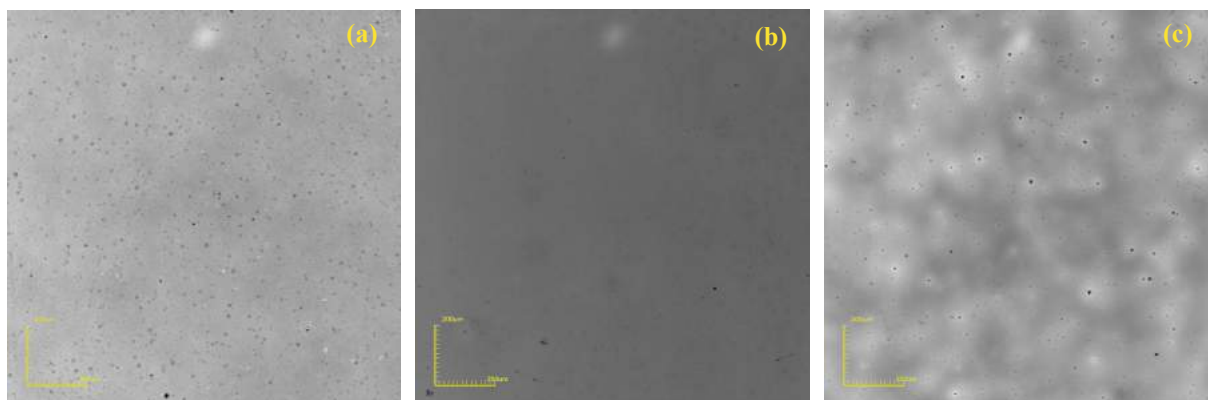
**Figura 48.** Micrografias obtidas por microscopia confocal em aumento de 216x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min à 450 °C a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,025 M com deslocamento de 20 mm do pico atomizador e do porta-porta-substrato. Tempo de deposição: (a) 30 min; (b) 20 min e (c) 10 min.

### 6.1.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO

A temperatura de deposição é um importante parâmetro para o desenvolvimento de um filme ótimo, ou seja, livre de trincas, resquícios do material da solução precursora ou também nano-pós no material que deveria ser fabricado na forma de filme.

Neste trabalho foram analisadas três temperaturas de deposição, a saber: 350, 400 e 450 °C, sendo denominadas FZ1, FZ2 e FZ3 para as respectivas temperaturas. Os parâmetros já definidos como ótimos das análises qualitativas anteriores foram mantidos: fluxo (0,5 mL/min), tempo de deposição (20 min), concentração da solução precursora (0,025 M) e deslocamento de 20 mm do bico atomizador e do porta-substrato. Na Figura 49 são apresentadas as micrografias de topo dos filmes produzidos.

As micrografias (Figura 49) revelam as três situações propostas por Filipovic e colaboradores (2014). O filme produzido na temperatura de 350 °C (Figura 49a) apresenta marcas das gotículas provenientes da solução precursora. Isso indica que a temperatura de deposição foi baixa para decompor os sais de acetato e assim formar o filme de ZnO. A Figura 49c mostra uma situação onde de temperatura de deposição foi elevada e a espécie ZnO é formada antes de atingir o substrato, formando regiões de coloração preta no filme



**Figura 49.** Micrografias em aumento de 216x do filmes depositados à um fluxo de 0,5 mL/min a partir de uma solução precursora de acetato de zinco 0,025 M com deslocamento de 20 mm do bico atomizador e do porta-porta-substrato por 20 min. Temperatura de deposição: 350 °C (a); 400 °C (b) e 450 °C (c).

A Figura 49b é a que apresenta uma situação ótima para a obtenção de filme. Nesta temperatura, de 400 °C, a solução precursora chega ao substrato de vidro, molhando e decompondo em óxido de zinco. Não há marcas de impacto de gotículas e nem regiões de sais não-decompostos na superfície do filme.

Por fim, pôde-se obter um filme de ZnO com o melhor aspecto morfológico ideal nos seguintes parâmetros: concentração da solução precursora: 0,025 M; fluxo: 0,5 mL/min; temperatura: 400 °C; tempo de deposição: 20 min; deslocamento do bico atomizado e porta-amostra em 20 mm em x e y.

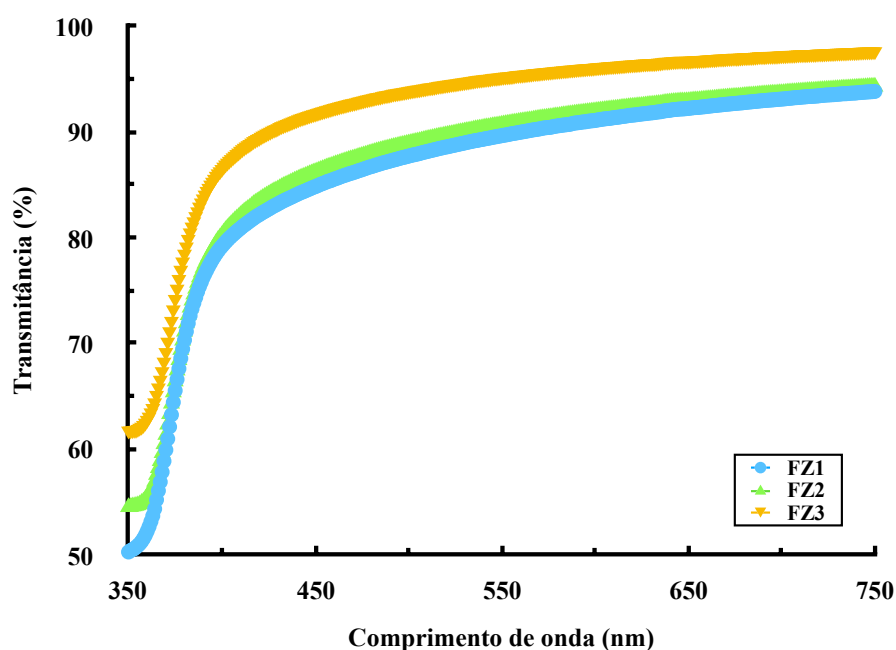
Na próxima seção serão apresentados os resultados das propriedades óticas e elétricas dos filmes de ZnO depositados em diferentes temperaturas.

## **6.2 PARTE 2: ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS DOS FILMES DE ZnO INTRÍNSECO PRODUZIDOS POR SPA**

O filme de ZnO intrínseco que possui uma morfologia ideal, similar ao já reportado por Sanchez (2014) e Licurgo (2018) no sistema convencional, foi obtido ao variar a temperatura de deposição entre 350 e 450 °C. Deste modo, é importante o estudo das propriedades óticas e elétricas dos filmes depositados nesta faixa de temperatura para avaliar se a relação transmitância e resistência elétrica é adequada para uso como óxido condutor transparente (OCT).

### 6.2.1 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DOS FILMES DE ZnO INTRÍNSECOS PRODUZIDOS POR SPA

As propriedades óticas dos filmes de ZnO intrínsecos foram obtidas pela técnica de transmitância. Na Figura 50 é apresentado o espectro de transmitância dos filmes depositados, dentro da faixa de comprimento de onda de 350 a 750 nm.

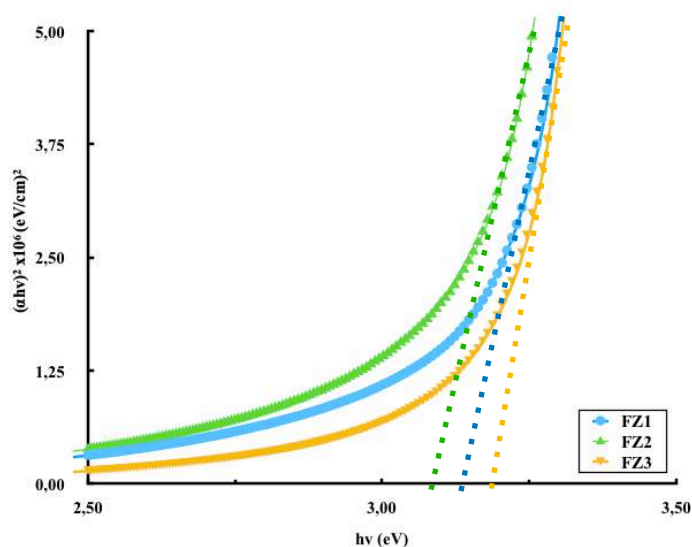


**Figura 50.** Espectro de transmitância dos filmes FZ1, FZ2, FZ3. Destaque para o comprimento de onda de 550 nm que representa o ponto central da região do visível do espectro de luz.

A transmitância dos filmes depositados na faixa de 350 °C a 450 °C foi elevada e superior à 89% para o comprimento de onda de 550 nm, mostrando-se excelentes para uso como OCT que exige uma transmitância superior a 85%, segundo Lewis e Pane (2000). Os valores de transmitância obtidos corroboram com os trabalhos de Paraguay *et al.* (1999), Enigochitra *et al.* (2016) e Zahedi *et al.* (2016) que obtiveram filmes com transmitância entre 80 e 90%, assim como observaram que o aumento da temperatura de deposição aumenta a transmitância do filme depositado.

Observa-se uma tendência de aumento da transmissividade do filme com o aumento da temperatura de deposição. Isto deve-se a redução de espessura do filme (ver Tabela 13) com a elevação da temperatura. Quanto menos espesso o filme, menor é a possibilidade do filme absorver fótons de energia do feixe incidente, acarretando em um aumento da transmitância.

A partir do espectro de transmitância da Figura 50 é possível calcular o coeficiente de absorção em 550 nm ( $\alpha_{550}$ ) dos filmes, e ainda, traçar o gráfico de Tauc (Figura 51), utilizado para estimar o valor do  $gap$  ótico ( $E_g$ ).



**Figura 51.** Gráfico de Tauc para os filmes FZ1, FZ2, FZ3. Retas em pontilhado indicam a extrapolação da curva até o eixo das abscissas

Apesar dos filmes FZ1 e FZ2 apresentarem valores de transmitância muito próximos em 550 nm, o gráfico de Tauc mostra que houve um deslocamento da curva do filme FZ2 para menores valores de energia. Este deslocamento, indica que houve uma redução no valor do  $E_g$ , ou seja, a energia necessária para a passagem de elétrons da banda de valência para a de condução é menor.

Os valores calculados pela extrapolação estão apresentados na Tabela 13, e estão de acordo com a literatura apresentada na Tabela 4 (ENIGOCHITRA *et al.*, 2016). Isto significa que podem haver defeitos na estrutura dos filmes depositados que criem estágios intermediários na banda proibida, reduzindo assim o valor do  $E_g$ , como já relatado por Zahedi e colaboradores (2013).

Na Tabela 13 é apresentado o coeficiente de absorção em 550 nm ( $\alpha_{550}$ ). Apesar do maior valor de  $\alpha_{500}$  ser apresentado pelo filme FZ2, morfologicamente ideal, isto não comprometeu a elevada transmitância do filme. O  $\alpha_{550}$  do filme FZ3 foi inferior ao obtido por Licurgo (2018), em um filme de ZnO produzido na mesma temperatura de deposição, utilizando a técnica de spray-pirólise convencional.

**Tabela 13.** Espessura e propriedades óticas dos filmes de ZnO intrínsecos depositados na faixa de temperatura de 350 e 450 °C.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	w (µm)	T <sub>550</sub> (%)	$\alpha_{550}$ (x10 <sup>2</sup> cm <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (eV)
FZ1	350	5,94 ± 0,38	89,63	1,84	3,15
FZ2	400	4,83 ± 0,33	90,69	2,02	3,11
FZ3	450	4,46 ± 0,18	94,94	1,16	3,20

### 6.2.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES ZnO INTRÍNSECOS PRODUZIDOS POR SPA

A caracterização elétrica consistiu na medida da resistência de folha, do cálculo da resistividade dos filmes e da análise do comportamento da condutividade elétrica dos mesmos com a temperatura de medida, podendo assim, calcular a energia de ativação para o processo de condução.

A resistência de folha ( $R_{sh}$ ), medida pelo método de 4 pontas colineares, apresentou valores elevados para o tipo de aplicação proposta, como mostra a Tabela 14. Todavia, o filme depositado a 400 °C foi o que apresentou menor resistência comparado aos filmes depositados em 350 e 450 °C. Os valores encontrados, na faixa de 9,39 a 22,60 MΩ/□ estão um pouco acima da faixa relatada por Sanchez (2014) que varia de 2,58 a 15 MΩ/□ com aumento da temperatura de deposição de 350 a 450 °C.

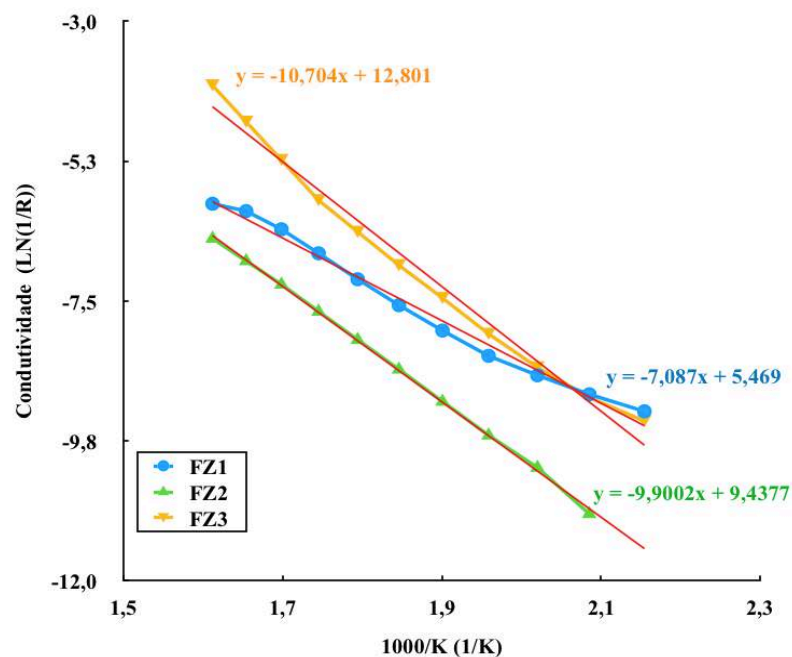
A resistividade elétrica na temperatura ambiente ( $\rho_{25}$ ) de cada filme depositado está apresentada na Tabela 14 e foi calculada a partir do produto da  $R_{sh}$  com a espessura (w) do filme. Os valores encontrados foram três ordens de grandeza superiores ao obtidos por Zahedi *et al.* (2013) e Licurgo (2018), estando também muito elevados para a aplicação, que exige

uma ordem de  $10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Tal resultado indica a necessidade de dopar ou tratar termicamente em atmosfera redutora os filmes de ZnO para viabilizar sua aplicação como OCT.

**Tabela 14.** Resistência de folha ( $R_{sh}$ ) e resistividade elétrica na temperatura ambiente ( $\rho_{25}$ ) dos filmes de ZnO depositados por SPA entre 350 a 450 °C.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	$R_{sh}$ ( $M\Omega/\square$ )	$\rho_{25}$ ( $k\Omega\cdot\text{cm}$ )
FZ1	350	22,60	12,18
FZ2	400	9,39	4,53
FZ3	450	18,42	8,21

Quanto ao comportamento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura de medida, os filmes demonstraram um variação típica para semicondutores havendo um aumento da condutividade elétrica com um aumento da temperatura. As curvas de condutância para cada filme estão mostradas na Figura 52, assim como a equação de linearização.



**Figura 52.** Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura e as equações do ajuste linear de cada curva para os filmes FZ1, FZ2, FZ3.

A Figura 52 mostra que o filme depositado em 450 °C apresentou maior condutividade elétrica e energia de ativação em relação aos outros filmes. É interessante notar que a condutividade do filme depositado em 400 °C exibiu um comportamento linear ( $R = 1$ ) com o aumento da temperatura, podendo esta variação linear estar associada com a melhor morfologia apresentado pelo filme FZ2, uma vez que os defeitos podem atrapalhar o transporte de cargas.

A Tabela 15 exibe os valores de energia de ativação para cada filme depositado. A energia de ativação teve um comportamento crescente com o aumento da temperatura de deposição. Ao contrário do obtido por Sanchez (2014), os filmes não apresentaram duas energias de ativação características para o processo, pois a faixa de medição (200 a 350 °C) foi entre a região de baixa temperatura (TB) delimitada no seu trabalho.

Os valores encontrados foram superiores aos relatados por Sanchez (2014) e Licurgo (2018) para a faixa de deposição realizada, porém estão próximos ao valor de 0,84 eV obtido por Dias (2006) para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise convencional na temperatura de 450 °C.

**Tabela 15.** Energia de ativação dos filmes FZ1, FZ2 e FZ3.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	Energia de Ativação (eV)
FZ1	350	0,61
FZ2	400	0,85
FZ3	450	0,92

Em resumo, a partir dos dados apresentados, observa-se que quanto às propriedades elétricas os filmes FZ1, FZ2 e FZ3 não se enquadraram dentro da aplicação de OCT devido à elevada resistência de folha apresentada.

Durante a execução dos experimentos, um fator pareceu contribuir para tal elevada resistência elétrica: o substrato de vidro. Os valores de  $R_{sh}$  oscilavam bastante durante as medições, e ainda, caso as ponteiros fossem fortemente pressionadas contra o conjunto filme-substrato o multímetro indicava *overload*, ou seja, indicando uma resistência elétrica extremamente elevada em relação à capacidade de medição do multímetro. Para tal situação,

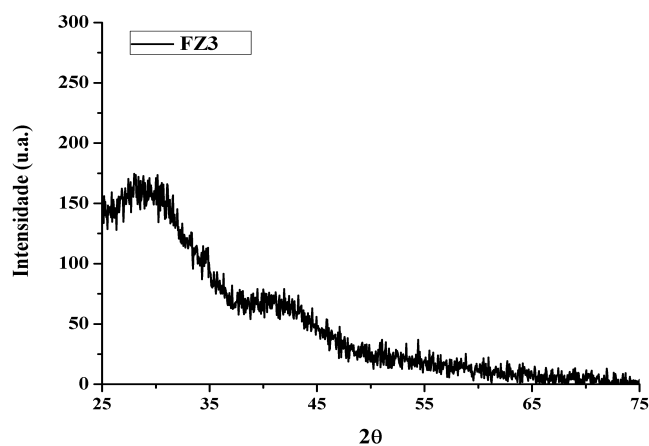
concluiu-se que as ponteiros poderiam estar rompendo o filme e entrando em contato com o substrato.

### 6.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES ZnO INTRÍNSECOS PRODUZIDOS POR SPA

A análise estrutural dos filmes depositados foi realizada por difração de raios X. Os filmes depositados nessa condição (FZ1, FZ2 e FZ3) não revelaram picos intensos e estreitos característicos do ZnO cristalino, como exemplificado no difratograma apresentado na Figura 53 para o filme FZ3.

Foi apenas observado um “pico” largo com bastante ruído, característico de fase amorfa. Este fato indica que além do possível efeito do substrato, quantidade considerável de ZnO amorfo (ZnO-a) pode ter sido formada nos filmes. Isto é decorrente das condições de deposição, e pode estar possivelmente relacionado com a baixa concentração da solução precursora – comparando-a com os trabalhos de Licurgo (2018), Sanchez (2014) e Dias (2006) – e o tempo de deposição de 20 min.

A presença de fase amorfa também pode justificar a elevada resistência elétrica dos filmes depositados.



**Figura 53.** Difratograma de raios X do filme FZ3.

Em vista disso, foi realizado um estudo para avaliar se o aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição para 0,05 M e 30 min poderia influenciar as características óticas e elétricas, na faixa de temperatura de deposição de 350 a



450 °C. Ainda que estes filmes não fossem produzidos sob as condições para se obter uma morfologia de topo ideal. Os resultados serão apresentados e discutidos na sessão 6.3.

### **6.3 PARTE 3: ANÁLISE DO EFEITO DO AUMENTO SIMULTÂNEO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAS, ÓTICAS E ELÉTRICAS DOS FILMES DE ZNO INTRÍNSECOS**

Como mostrado na seção 6.1, a microscopia confocal revelou que para uma concentração da solução precursora (C) de 0,05 M e um tempo de deposição (t) de 30 min o filme apresenta marcas de impacto das gotículas do *spray* e provavelmente a presença de sais não decompostos. Com redução da concentração para 0,025 M e um tempo de 20 min na temperatura de 400 °C foi possível chegar a um aspecto morfológico ideal, porém os filmes não apresentaram boas características elétricas para aplicação de OCT.

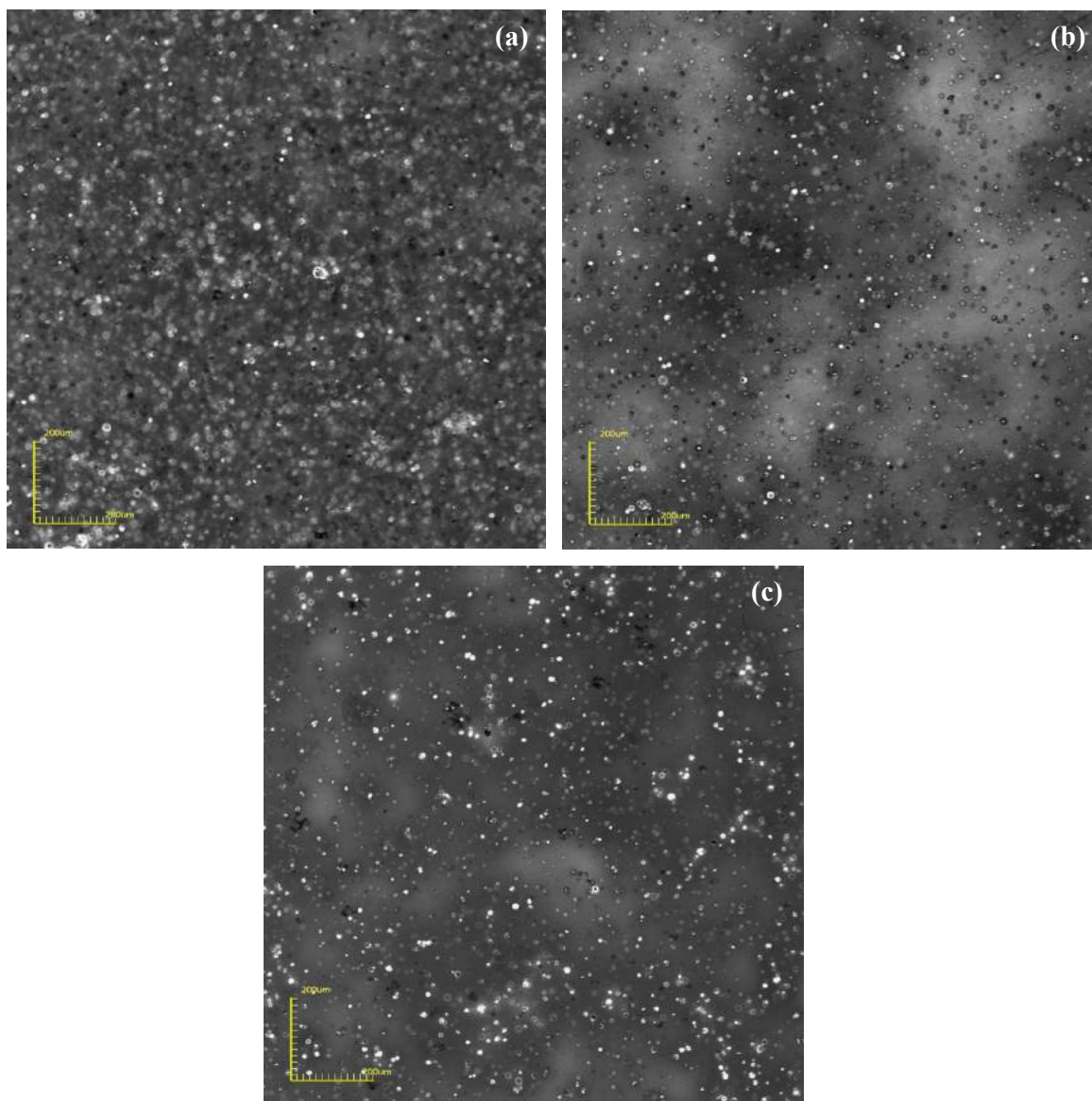
Sendo assim, foi realizada uma análise para avaliar se o aumento de material aspergido sobre o substrato, poderia melhorar as características elétricas dos filmes de ZnO depositados pela técnica SPA. Para tal fim, o tempo e a concentração foram elevados para 30 min e 0,05 M. Foram produzidos três filmes nesta condição, nas mesmas temperaturas utilizadas anteriormente, 350, 400 e 450 °C, identificados como FZ4, FZ5 e FZ6, respectivamente.

Nesta seção a condição de deposição do item anterior (6.2), C = 0,025 M e t = 20 min, será denominada **condição I**; a nova condição de deposição deste item (6.3), C = 0,05 M e t = 30 min, será denominada **condição II**.

#### **6.3.1 EFEITO DO AUMENTO SIMULTÂNEO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS**

Ao contrário da morfologia dos filmes depositados na condição I, todos os filmes produzidos na condição II apresentaram marcas de impacto das gotículas e regiões em contraste branco, que podem indicar a presença de sais não-decompostos da solução precursora, como mostra a Figura 54.

O efeito do aumento da temperatura na condição II foi reduzir a ocorrência destas marcas sobre o filme, todavia não se conseguiu uma morfologia ideal similar à FZ2 (amostra depositada em 400 °C sob condição I). Houve, portanto, uma tendência de que o aumento da temperatura de deposição propicie uma melhora na morfologia para os filmes depositados na condição II.



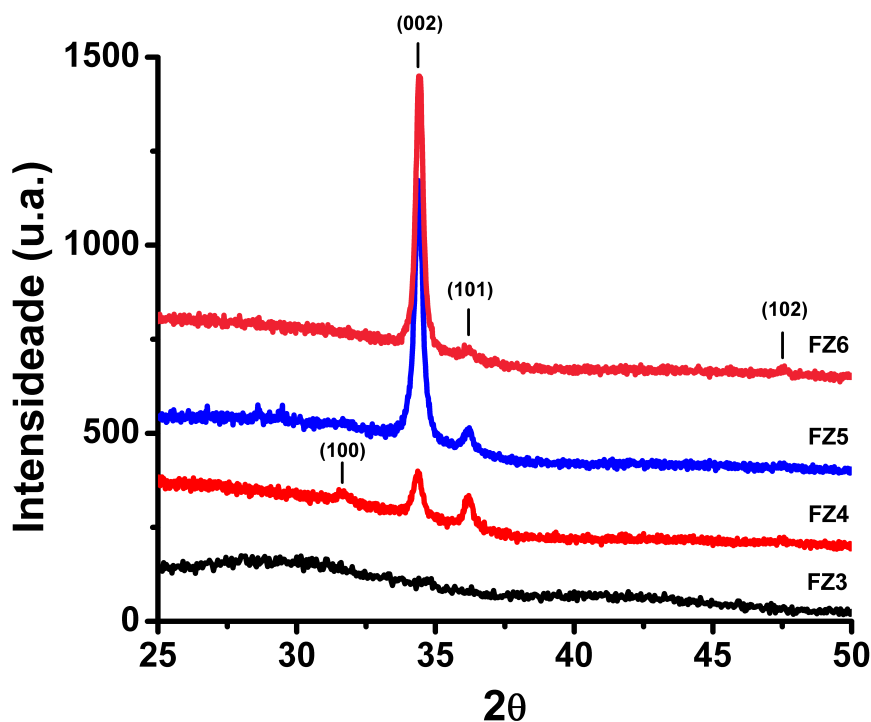
**Figura 54.** Micrografia de topo dos filmes depositados na condição II nas temperatura de 350, 400 e 450 °C com aumento de 216x: (a) FZ4, (b) FZ5 e (c) FZ6.

Em vista disto, têm-se que ao aumentar a concentração da solução precursora e o tempo de deposição, deve-se aumentar a temperatura de deposição afim de se obter um filme

com características morfológicas mais uniformes, ou seja, denso e desprovido de marcas de impacto ou nano-pós

### 6.3.2 EFEITO DO AUMENTO SIMULTÂNEO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A estrutura dos filmes de ZnO depositados na condição II foi analisada por difração de raios X. O difratograma da Figura 55 mostra que a estrutura dos filmes ZnO é policristalina com crescimento dos cristais nas direções (100), (002), (101), e, em 450 °C, na direção (102).



**Figura 55.** Difratogramas de raios X dos filmes de ZnO produzidos na condição I (FZ3) e na condição II (FZ4, FZ5, FZ6).

Todos os filmes apresentaram alguma parcela de material amorfo, indicada pelo comportamento do difratograma em menores ângulos. Esta fase amorfa pode ser referente ao substrato de vidro, ou ainda, da formação de ZnO amorfo (ZnO-a), devido às condições de

deposição. A solução de acetato de Zn e as baixas temperaturas de deposição são fatores que contribuem para a formação de ZnO-a (EO *et al.*, 2010; LEHRAKI *et al.*, 2012).

O filme FZ3, depositado na condição I, não apresentou picos característicos da fase cristalina do ZnO, como já dito, podendo este fato estar relacionado com a pequena espessura do filme e/ou a formação de ZnO-a.

Na condição II, todavia, observa-se que a quantidade de fase amorfa foi reduzida e os picos característicos de fase cristalina (wurtizita) do ZnO se tornaram evidentes. A amostra FZ4, depositada na menor temperatura da condição II, apresentou picos mais largos e menos intensos, indicando ainda a presença de alguma parcela amorfa de material. Isto também pôde ser observado nos filmes FZ5 e FZ6 em regiões de menores ângulos, entretanto esta parcela é menos pronunciada.

O aumento da temperatura de deposição promoveu o crescimento dos cristais de ZnO na direção (002), em detrimento do crescimento em outras direções. Isto indica que os filmes depositados em maiores temperaturas tendem a crescer ao longo do eixo c, formando filmes com grãos de aspecto colunar.

A cristalinidade dos filmes variou com a temperatura de deposição. O estreitamento e aumento da intensidade do pico (002), à medida em que a temperatura de deposição foi elevada de 350 para 450 °C, indicam melhoria na cristalinidade do filme.

O tamanho de cristalito ( $t_c$ ) dos filmes depositados na condição II foi calculado pela equação de Debye-Scherrer está apresentado na Tabela 16.

**Tabela 16.** Tamanho de cristalito para os filmes depositados na condição II.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	$t_c$ (nm)
FZ4	350	22,06
FZ5	400	29,41
FZ6	450	30,87

Os valores indicam uma tendência de crescimento com o aumento da temperatura de deposição. Isto é atribuído ao aumento de mobilidade dos átomos na superfície do substrato, levando a uma melhor condição de aglomeração e cristalização dos mesmos, assim como observado por Enigochitra e colaboradores (2016). Os tamanhos de cristalito obtidos estão

próximos aos valores obtidos por Paraguay *et al.* (1999), Enigochitra *et al.* (2016) e Gaikwad *et al.* (2012) para o filmes de ZnO intrínsecos, obtidos por spray-pirólise convencional.

### 6.3.3 EFEITO DO AUMENTO SIMULTÂNEO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES ÓTICAS

O aumento da concentração da solução precursora indica maior injeção de material a partir do bico atomizador para a formação do filme. De maneira similar, o aumento do tempo de deposição também possibilita que maior quantidade de filme seja formado sobre substrato. Ambos processos devem levar a um aumento da espessura do filme ( $w$ ) em relação a condição I, como mostra a Tabela 17 para cada temperatura de deposição.

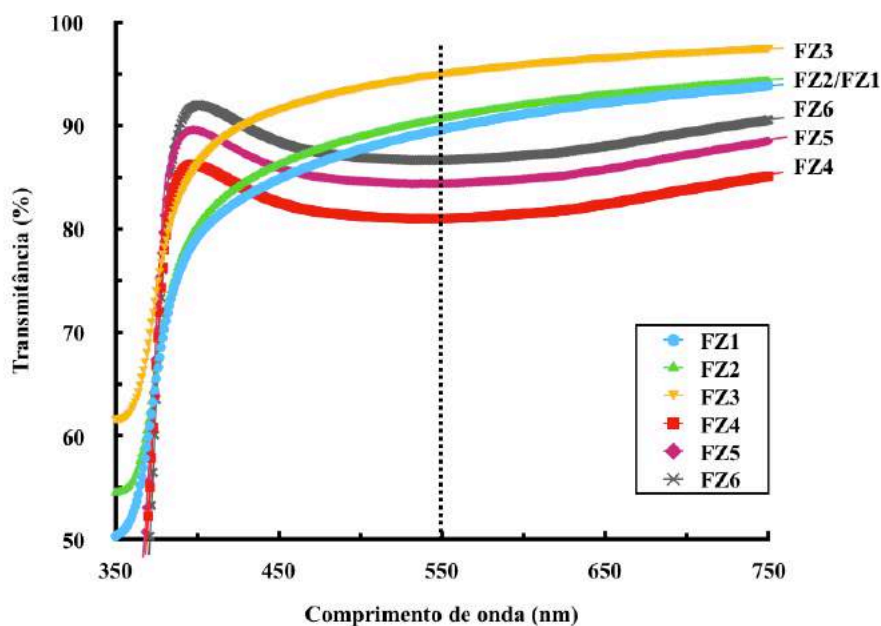
**Tabela 17.** Espessura dos filmes depositados após aumento simultâneo da concentração da solução precursora e do tempo de deposição.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	w (µm)
FZ4	350	7,98 ± 0,34
FZ5	400	6,17 ± 0,34
FZ6	450	4,96 ± 0,32

O conseqüente aumento da espessura leva a uma perda na transmitância em alguns comprimentos de onda, assim como exibido na Figura 56.

Comparando as curvas da condição I e II, observa-se que o aumento da concentração e tempo levou a uma redução na transmitância do filme no comprimento de onda de 550 nm. Apesar da condição II ocasionar uma perda de transmitância, os valores ainda são considerados bons para a aplicação dos filmes como OCT.

Em ambas condições o aumento da temperatura de deposição levou a um aumento da transmitância do filme. Isto está diretamente relacionado com a espessura, uma vez que filmes menos espessos tem menor capacidade de absorção de fótons, e portanto, são mais transmissivos.

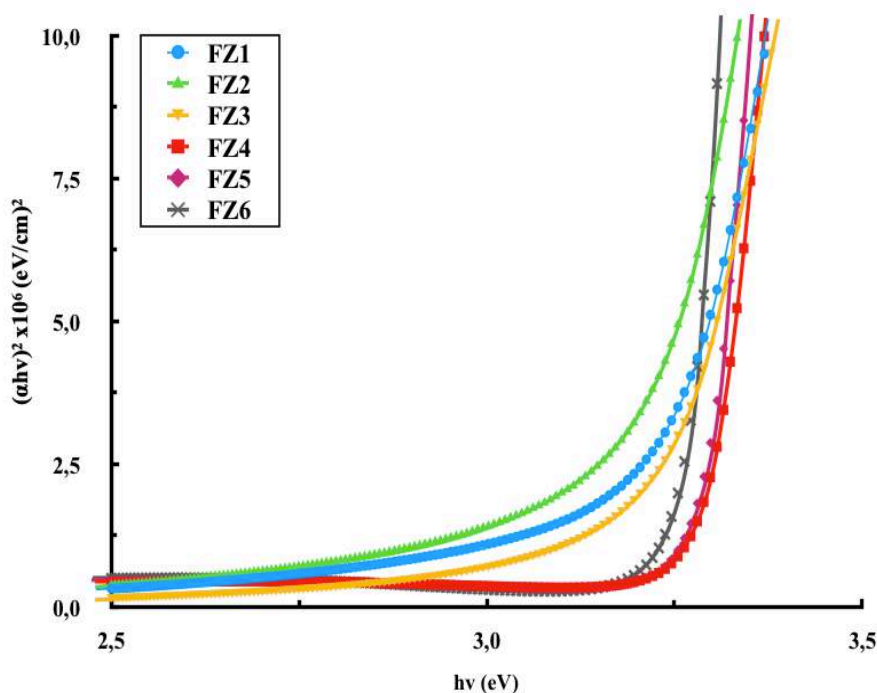


**Figura 56.** Espectro de transmitância do filmes de ZnO depositados na condição I (FZ1, FZ2, FZ3) e na condição II (FZ4, FZ5, FZ6).

Por outro lado, os filmes FZ2 e FZ6, apesar de possuírem valores de espessura próximos, apresentaram transmitância distinta, de modo que FZ6 é 4% menos transmissivo que FZ2. Este fato está relacionado com a morfologia exibida pelo filme FZ6 após o aumento dos parâmetros de concentração e tempo na condição II. A presença de marcas de impacto e regiões de sais não-decompostos podem atuar como centros de reflexão do feixe incidente. Essa reflexão contribui para a redução da transmissividade.

De maneira similar ao realizado na condição I, o gráfico de Tauc pôde ser calculado a partir dos valores de transmitância obtidos na faixa de 350 a 750 nm para os filmes da condição II. Este é apresentado na Figura 57.

A partir do gráfico de Tauc da Figura 57, foram obtidos os valores do gap ótico ( $E_g$ ) para os filmes depositados na condição II. O aumento da concentração da solução precursora e do tempo de deposição levou ao aumento do  $E_g$ , aproximando-se do valor 3,27 eV do ZnO na forma de pó. Essa aproximação é decorrente do aumento do tamanho de cristalito e melhor cristalinidade dos filmes (ENIGOCHITRA *et al.*, 2016) depositados na condição II. Os valores de  $E_g$  são apresentados na Tabela 18.



**Figura 57.** Gráfico de Tauc para os filmes FZ4, FZ5, FZ6. Foram adicionadas as curvas dos filmes FZ1, FZ2 e FZ3 para fins comparativos.

**Tabela 18.** Espessura e propriedades óticas dos filmes de ZnO intrínsecos depositados na faixa de temperatura de 350 e 450 °C.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	T <sub>550</sub> (%)	α <sub>550</sub> (x10 <sup>2</sup> cm <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (eV)
FZ4	350	81,01	2,64	3,29
FZ5	400	84,38	2,75	3,28
FZ6	450	86,65	2,89	3,25

Os valores do coeficiente de absorção a 550 nm (α<sub>550</sub>), Tabela 18, obtidos para os filmes depositados na condição II são maiores que os da condição I. Ao analisar os valores obtidos para os filmes FZ3 a FZ6, nota-se que há uma tendência de aumento do α<sub>550</sub> quanto menor for o grau de desordem na microestrutura do filme, ou seja, quanto mais cristalino for o filme depositado.

Com base nos dados de propriedades óticas, pôde-se observar que o aumento da concentração da solução precursora de 0,025 para 0,05 M e o aumento do tempo de deposição de 20 para 30 min não apresentaram efeitos negativos nas propriedades óticas que pudessem

comprometer à aplicação do filme como OCT. Embora a morfologia apresente defeitos superficiais e o coeficiente de absorção elevar-se com o aumento dos parâmetros, a transmitância dos filmes se manteve superior à 80%, um bom valor para a aplicação desejada.

#### 6.3.4 EFEITO DO AUMENTO SIMULTÂNEO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As propriedades elétricas dos filmes após o aumento da concentração da solução precursora e do tempo de deposição foram avaliadas sob os mesmos parâmetros descritos na seção 6.2.2, a saber: resistência de folha, resistividade elétrica na temperatura ambiente e o comportamento da condutância com o aumento da temperatura de medida.

A Tabela 19 apresenta os valores da resistência de folha ( $R_{sh}$ ) e de resistividade elétrica na temperatura ambiente ( $\rho_{25}$ ) dos filmes depositados nas temperaturas 350, 400 e 450 °C.

**Tabela 19.** Resistência de folha e resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes FZ4, FZ5 e FZ6.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	$R_{sh}$ ( $M\Omega/\square$ )	$\rho_{25}$ ( $k\Omega.cm$ )
FZ4	350	1,59	1,21
FZ5	400	0,14	0,08
FZ6	450	0,02	0,01

A  $R_{sh}$ , e conseqüentemente a  $\rho_{25}$ , sofreu uma considerável redução para os filmes depositados na condição II, em relação aos depositados nas mesmas temperaturas de deposição na condição I. A melhora nas propriedades elétricas na condição II está atribuída à maior quantidade de material depositado sob o substrato de vidro, havendo assim maior número de portadores de carga para condução e reduzindo o efeito de espalhamento na superfície, ocasionado pela morfologia irregular.



O fato do filme FZ6 possuir menor resistência de folha e resistividade elétrica corrobora com as propriedades estruturais e morfológicas do filme. Este apresentou elevada cristalinidade em relação aos demais, possibilitando o surgimento de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do ZnO, podendo assim favorecer o aumento da concentração de portadores de carga. Além disso, sua morfologia foi a que apresentou menor quantidade de defeitos superficiais, comparados àqueles depositados na condição II. Isso valida o que também foi verificado para o grupo depositado na condição I.

Comparando os dados de  $\rho_{25}$  das condições I e II pode-se notar a existência de um estado a partir do qual o efeito de espalhamento de carga na superfície, por defeitos superficiais, seja minimizado pelo volume de portadores de carga adquirido na maior quantidade de material depositado.

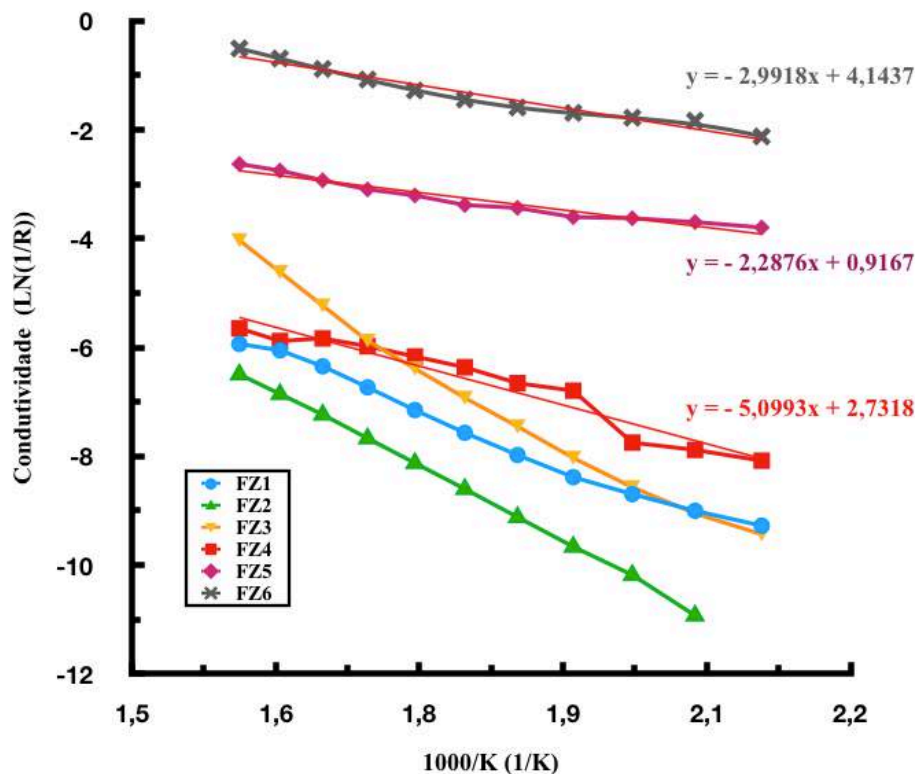
A redução da  $R_{sh}$  e  $\rho_{25}$  em 3 ordens de grandeza aproximou-se valores obtidos por Licurgo (2018) e Dias (2006) para filmes de ZnO intrínseco utilizando um sistema de deposição por spray-pirólise convencional. Vale ressaltar que a resistividade obtida em 450 °C na condição foi inferior ao obtido por Sanchez (2014) e Licurgo (2018). Todavia, os valores ainda estão bastante superiores aos apresentados em outros trabalhos (AOUN *et al.*, 2015; ZAHEDI *et al.*, 2013; GAIKWAD *et al.*, 2012).

Uma maneira de melhorar ainda mais as propriedades elétricas de  $R_{sh}$  e  $\rho_{25}$  pode ser aumentar a temperatura de deposição (GAIKWAD *et al.*, 2012) ou até realizar tratamento térmico em atmosfera redutora, por exemplo: vácuo, atmosfera de nitrogênio ou argônio, após a deposição do filmes (ZAHEDI *et al.*, 2013). Esses procedimentos podem levar a resistividade elétrica a um valor em torno de 0,82  $\Omega\text{cm}$ .

O comportamento da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) com o aumento da temperatura de medição corrobora com os valores calculados e medidos para a  $R_{sh}$  e  $\rho_{25}$ , como mostra a Figura 58. Também foram adicionadas as curvas das amostras produzidas na condição I (FZ1, FZ2 e FZ3) para fins comparativos; a equação de regressão linear para essas curvas foram apresentadas na Figura 52.

O filme FZ6 apresentou melhor condutividade elétrica em relação aos demais filmes de ZnO intrínseco produzidos neste trabalho. Enquanto na condição I a temperatura de deposição pouco variou esta propriedade, na condição II foi notável uma variação da condutividade elétrica com mudança de temperatura de deposição. De modo que, o aumento da temperatura foi acompanhado do aumento da condutividade elétrica do filme de ZnO. Isto

é decorrente das mudanças estruturais e morfológicas promovidas pelo aumento da temperatura de deposição, já discutidas.



**Figura 58.** Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura e as equações do ajuste linear para cada curva para os filmes depositados na condição I (FZ1, FZ2, FZ3) e na condição II (FZ4, FZ5, FZ6). Em destaque as equações da regressão linear realizada nas amostras FZ4, FZ5 e FZ6.

A energia de ativação ( $E_a$ ), calculada a partir do coeficiente angular das curvas em destaque na Figura 58, é apresentada na Tabela 20.

**Tabela 20.** Energia de ativação dos filmes FZ4, FZ5 e FZ6.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	Energia de Ativação (eV)
FZ4	350	0,44
FZ5	400	0,20
FZ6	450	0,26

Verificou-se que a energia de ativação para mecanismo de transporte de carga sofreu redução ao elevar simultaneamente a concentração da solução precursora e o tempo de deposição, aproximando dos valores obtidos por Sanchez (2014) para filmes depositados nesta faixa de temperatura. Vale a pena ressaltar que menores valores de  $E_a$  foram obtidos com a melhor cristalinidade dos filmes. Isto indica que a presença de ZnO-a pode elevar a  $E_a$ .

Em vista das propriedades elétricas exibidas pelos filmes na faixa de 350 e 450 °C pôde-se concluir que o aumento da concentração da solução precursora para 0,05 M e do tempo de deposição para 30 min é o adequado. O aumento desses parâmetros reduziu a resistência elétrica dos filmes em três ordens de grandeza, em relação aqueles depositados na condição I. Apesar dos filmes apresentarem marcas de impacto de gotículas e defeitos superficiais, a quantidade de portadores de carga foi elevada na condição II, de maneira a reduzir os efeitos das armadilhas e do espalhamento de carga.

#### 6.4 NÚMERO DE MÉRITO PARA OS FILMES DE ZnO INTRÍNSECOS

Com base nos resultados apresentados nas seções 6.2 e 6.3 foi possível avaliar o melhor filme de ZnO intrínseco produzido por SPA nas condições de deposição I e II deste trabalho. Para tal fim, foi utilizado o número de mérito (Eq. 2) que é a razão entre a transmitância ótica em 550 nm e a resistência de folha. Quanto maior o seu valor, mais apropriado o filme é para aplicação como OCT, ou seja, é o filme que melhor combina as concorrentes características elétricas e óticas. A Tabela 21 apresenta o número do mérito dos filmes produzidos nas condições I (FZ1, FZ2 e FZ3) e II (FZ4, FZ5, FZ6).

Nota-se que, dentre os filmes depositados na condição I, a amostra FZ2 é a que melhor combinou as propriedades óticas e elétricas. Isto é resultado da morfologia uniforme e da elevada transmitância. Porém, a espessura reduzida do filme, somado a provável presença de ZnO amorfo elevou sua resistência elétrica e comprometeu a sua utilização como OCT.

O melhor filme de ZnO intrínseco conseguido neste trabalho foi o FZ6, resultado do aumento simultâneo da concentração da solução precursora, do tempo, e da temperatura de deposição. A elevação destes parâmetros contribuiu para o aumento da concentração de portadores de carga no filme decorrente da: maior quantidade de espécie aspergida; mudanças estruturais que propiciam um aumento da cristalinidade, elevando a possibilidade de formação

de vacância de oxigênio dentro da rede de ZnO; mudanças morfológicas, que reduzem defeitos superfícies, responsáveis pelo efeito de espalhamento de portadores de carga.

**Tabela 21.** Número de mérito dos filmes de ZnO produzidos por SPA nas condições I e II.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	Número de mérito ( $\times 10^{-4} \Omega^{-1}$ )
FZ1	350	0,000163
FZ2	400	0,000401
FZ3	450	0,000323
FZ4	350	0,000764
FZ5	400	0,01360
FZ6	450	0,151

Apesar do filme FZ6 ser o melhor filme produzido neste trabalho, seu número de mérito ainda é bem elevado comparado a literatura (SHINDE *et al.*, 2010; ZAHEDI *et al.*, 2013) visto que a resistência elétrica dos filmes, apesar de reduzida com o aumento da concentração da solução, tempo e temperatura de deposição, ainda é consideravelmente elevada para uso como OCT.

Em vista disso, foi realizado um estudo do efeito da dopagem do filmes do ZnO com boro e estanho na faixa de 1 a 2% at., visando melhorar a condutividade dos filmes de ZnO, mantendo-se uma elevada transmitância na região do visível.

#### **6.5 PARTE 4: EFEITO DA DOPAGEM E CO-DOPAGEM COM BORO E ESTANHO NOS FILMES ZnO**

Esta seção tem como objeto discutir o efeito da incorporação de átomos de boro (B) e estanho (Sn) na estrutura do filme de ZnO; processo conhecido como dopagem. A dopagem tem por fim melhorar as propriedades (morfológicas, elétricas, estruturais e óticas) dos filmes semicondutores a partir da incorporação de outros elementos na rede, sendo assim uma alternativa viável para redução da resistência de folha.

Neste trabalho serão analisados três cenários distintos de dopagem: incorporação de 1 e 2% at. de B; incorporação de 1 e 2% at. de Sn; incorporação simultânea de 1 e 2% at. de B e Sn em um mesmo filmes de ZnO (co-dopagem).

Todos os filmes dopados foram depositados a partir de uma solução precursora de acetato de Zn na concentração de 0,05 M por 30 min em uma temperatura de 450 °C. O fluxo foi fixado em 0,5 mL/min, com deslocamento do bico atomizador e porta-substrato em 20 mm.

Nas subseções seguintes serão apresentadas os efeitos da dopagem nas propriedades morfológicas, óticas e elétricas nos filmes.

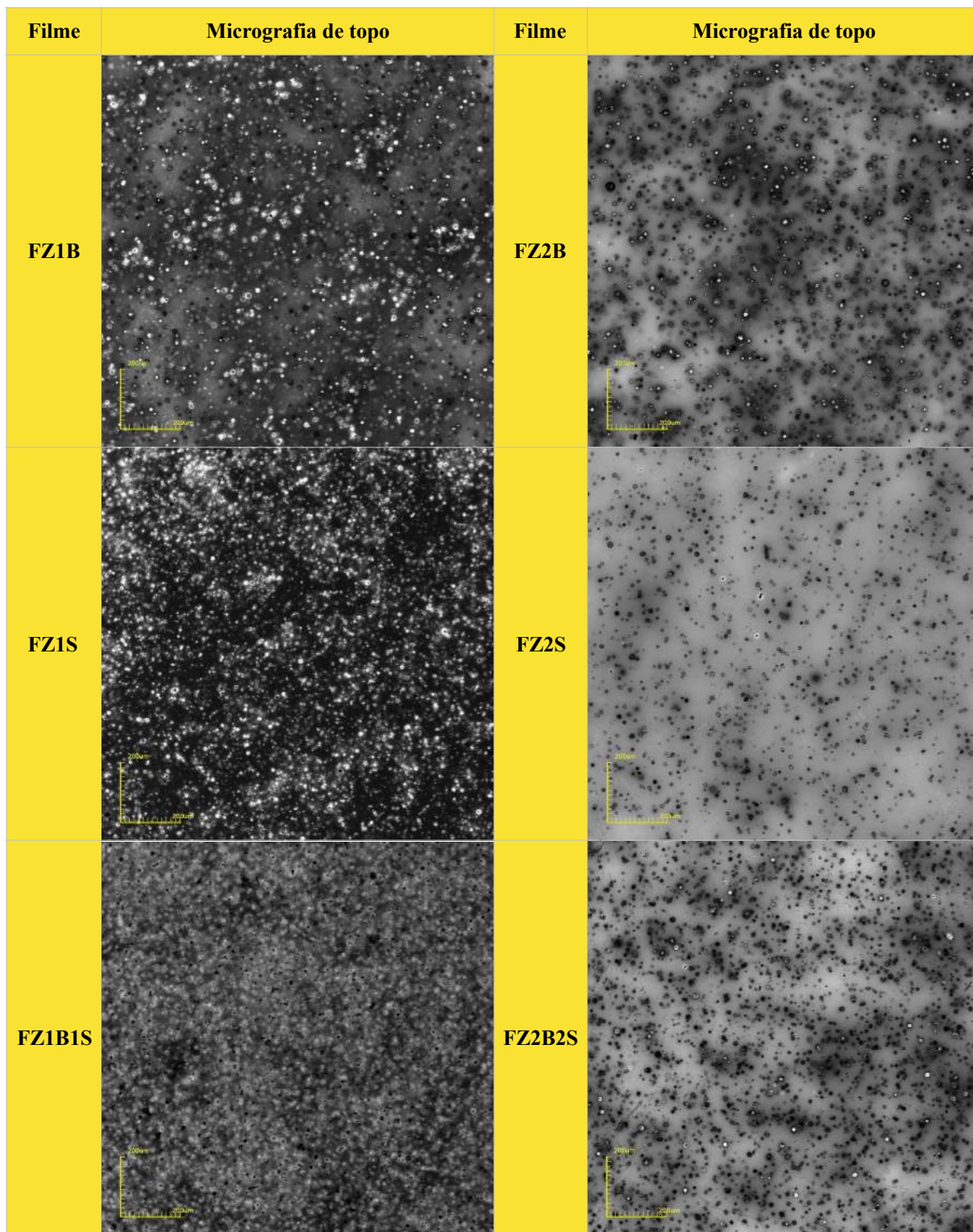
### **6.5.1 EFEITO DA DOPAGEM COM B E Sn NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS FILMES DE ZnO**

A incorporação de boro e estanho influenciou a morfologia dos filmes de ZnO. A Figura 59 apresenta as micrografias de topo dos filmes dopados com 1% e 2% at. de boro e estanho individualmente e simultaneamente.

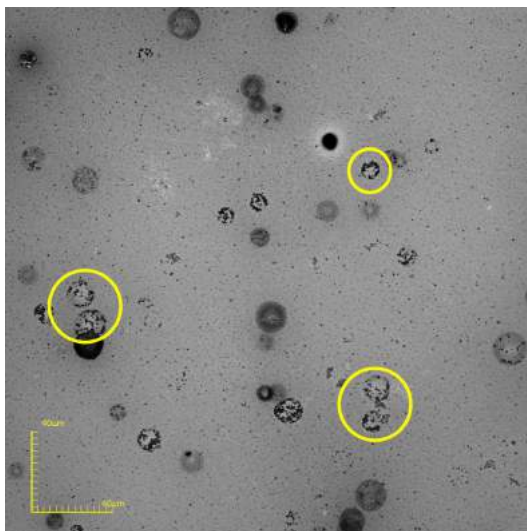
Observa-se que a adição de boro aumentou a quantidade de marcas de impacto de gotículas na superfície do filme de ZnO, em relação ao intrínseco FZ6. Este efeito foi mais pronunciado na adição de 1% at. de boro. O aumento da quantidade de boro para 2% at. demonstra uma pequena redução nas marcas de impacto e de regiões de sais não-decompostos.

Nota-se que a adição de 1% at. de Sn não foi positiva para morfologia do filme de ZnO, pois aumentou consideravelmente a quantidade de marcas de impacto e possíveis regiões de sais não-decompostos. Ao elevar a concentração de Sn para 2% at. a morfologia se mostrou mais uniforme e com menor quantidade de defeitos superficiais em relação à dopagem anterior, de maneira similar ao observado com a dopagem com boro.

As marcas de impacto de gotículas nos filmes de ZnO intrínseco que se apresentam na forma de anéis com contraste em branco (Figura 46b); todavia, essas marcas possuem um aspecto diferente quando dopados com Sn, como é destacado na Figura 60. As marcas de impacto de gotículas em filmes dopados com Sn possuem aspecto seco com pequenos aglomerados de partículas que aparecem em coloração negra na microscopia confocal. Esse tipo de marca só foi observado nos filmes dopados com Sn.



**Figura 59.** Micrografias de topo dos filmes de ZnO dopados com B e Sn em diferentes concentrações com aumento de 216x.



**Figura 60.** Micrografia de topo do filme FZ2S em um aumento de 1075x. Destaque para as regiões com aglomerados de partículas com contraste em preto.

Quanto aos filmes co-dopados com boro e estanho exibiram uma característica combinatória da morfologia observada com a dopagem individual de cada elemento.

A micrografia de topo da superfície do filme co-dopado com 1% at. de B e Sn apresentou grande quantidade de marcas de impacto e regiões de sais não-decompostos. Também é possível notar a presença de regiões com aglomerados de partículas de coloração negra, devido a pela presença de Sn.

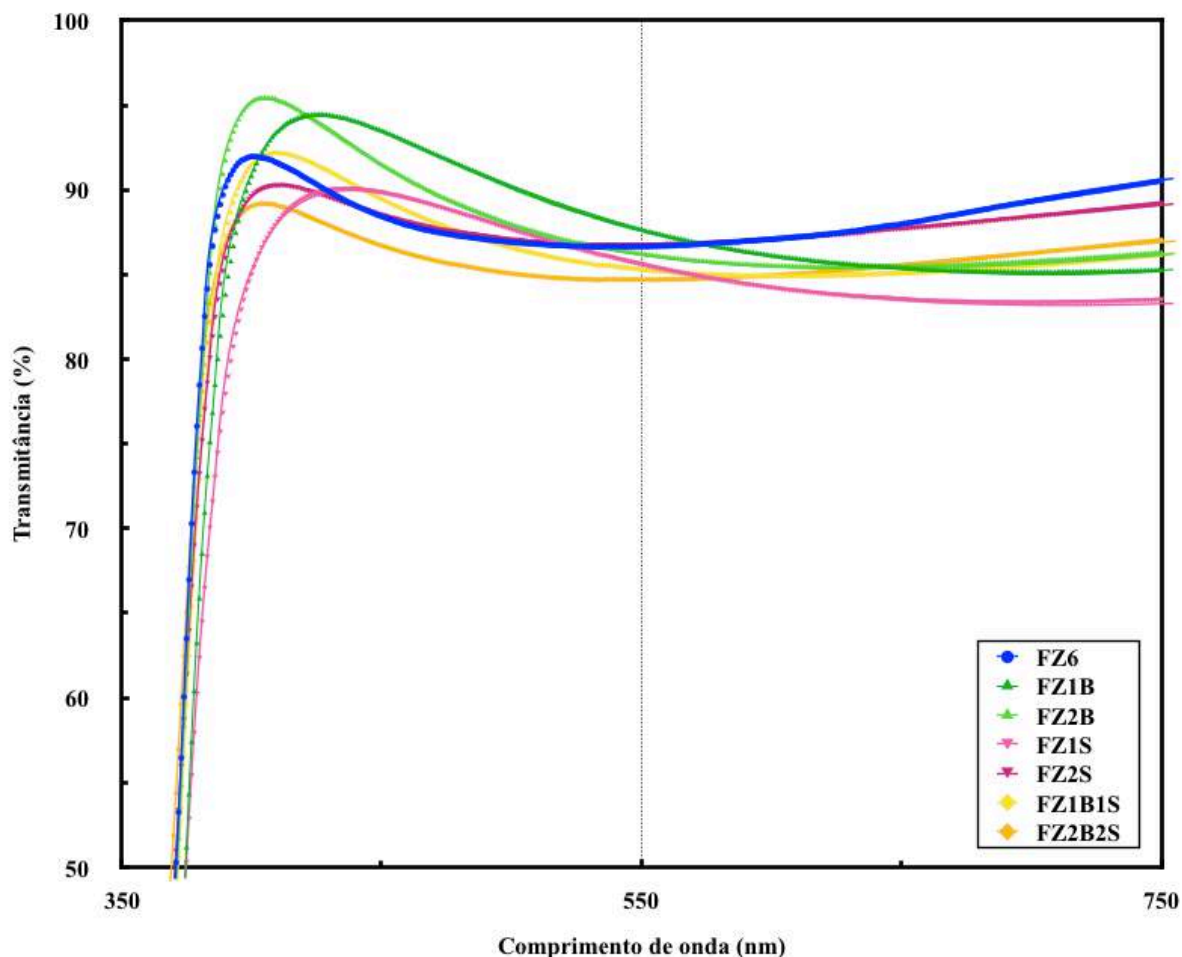
A redução da formação de marcas de impacto também foi observada ao aumentar a concentração da co-dopagem com B e Sn para 2% at. Entretanto, esta redução foi menos pronunciada devido à presença de boro.

É possível concluir que o processo de dopagem prejudicou a morfologia dos filmes de ZnO, pelos filmes terem apresentados defeitos superficiais que podem levar a espalhamento de carga na superfície do filme, funcionando como armadilhas para os portadores de carga. Este efeito foi mais pronunciado quando a concentração de dopante foi de 1% at.

### **6.5.2 EFEITO DA DOPAGEM COM B E Sn NAS PROPRIEDADES ÓTICAS DOS FILMES DE ZnO**

Apesar da dopagem com boro e estanho ter acarretado em um aumento da quantidade de defeitos na superfície do filme, estes defeitos não comprometeram as propriedades óticas

dos filmes de ZnO. A variação no comprimento de onda de 550 nm foi pouco expressiva, como mostra a Figura 61.



**Figura 61.** Espectro de transmitância dos filmes dopados com boro e estanho. Destaque para o comprimento de onda de 550 nm.

Os filmes dopados apresentaram uma tendência de redução da transmitância com o aumento da concentração de dopante, chegando ao menor valor encontrado de 84,70 % do filme FZ2B2S. É interessante notar, a dopagem com 1% at. de Sn reduziu o valores de transmitância do filme de ZnO, porém o aumento para 2% at. promoveu uma elevação, chegando a ficar muito próximo ao filme intrínseco em 550 nm. A dopagem com 1% at. de boro elevou a transmitância, em relação ao filme intrínseco, a um valor de 87,63 %. Os valores da transmitância de cada filme dopado no comprimento de onda de 550 nm estão apresentados na Tabela 22.



A Tabela 22 também apresenta as medidas de espessura dos filmes dopados. Os valores de espessura pouco variaram com a dopagem, mantendo-se na faixa de  $3,96 \pm 0,27$  e  $4,54 \pm 0,32$   $\mu\text{m}$ .

**Tabela 22.** Espessura e propriedades óticas dos filmes de ZnO dopados com B e Sn.

Filme	w ( $\mu\text{m}$ )	T <sub>550</sub> (%)	$\alpha_{550}$ ( $\times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ )	E <sub>g</sub> (eV)
FZ1B	$4,38 \pm 0,17$	87,63	3,02	3,19
FZ2B	$4,29 \pm 0,17$	86,20	3,46	3,23
FZ1S	$3,96 \pm 0,27$	85,60	3,93	3,16
FZ2S	$4,54 \pm 0,32$	86,74	3,13	3,23
FZ1B1S	$4,38 \pm 0,17$	85,32	3,63	3,22
FZ2B2S	$4,38 \pm 0,32$	84,70	3,80	3,24

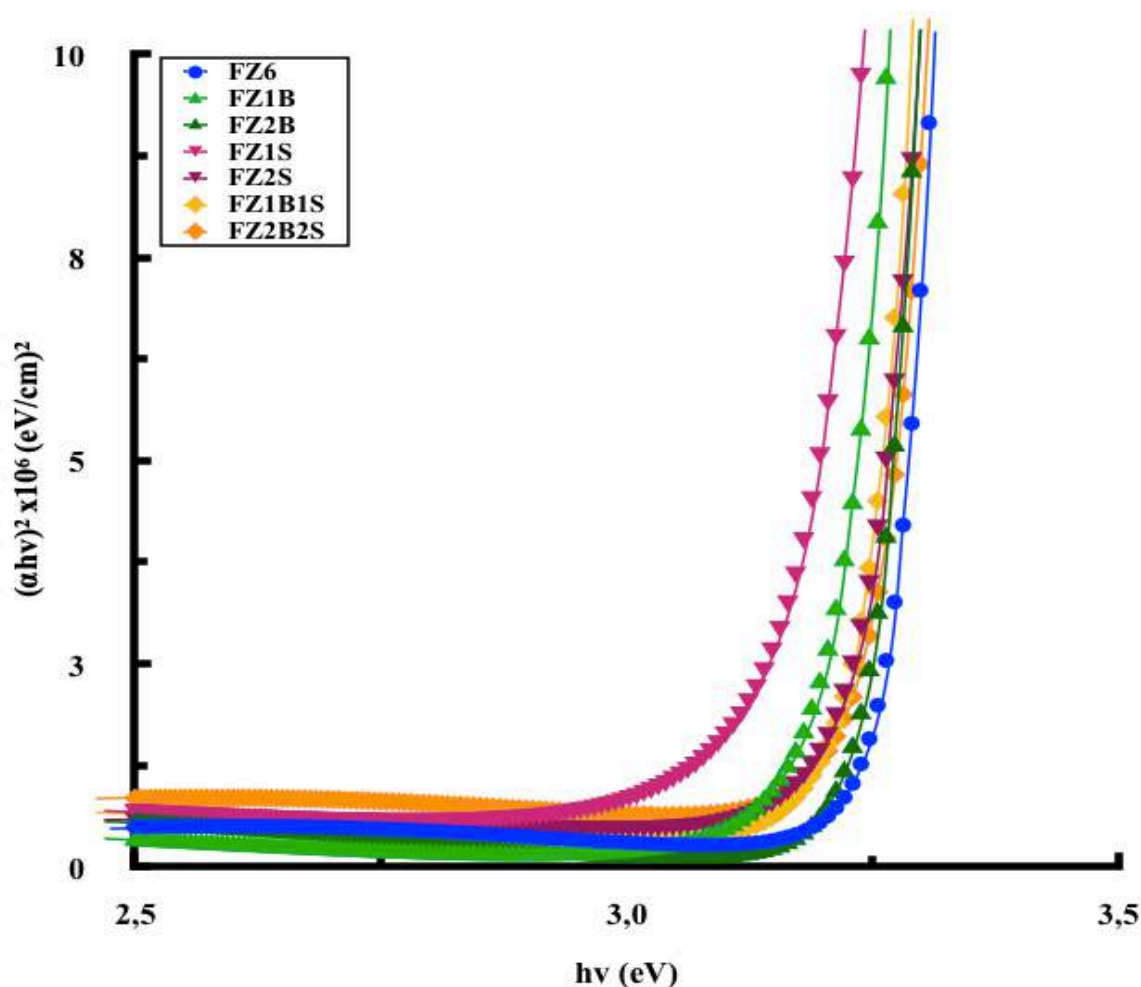
A Figura 62 apresenta o gráfico de Tauc dos filmes dopados com B e Sn, em relação ao intrínseco FZ6. A dopagem com boro promoveu um deslocamento da curva para menores valores de  $h\nu$ , indicando uma redução do gap-ótico. De fato, o E<sub>g</sub> do filme de ZnO intrínseco de 3,25 eV foi reduzido para 3,19 e 3,23 eV com a incorporação de 1 e 2% at. de boro, respectivamente. Este estreitamento da banda proibida é oposto ao observado por alguns trabalhos na literatura (GAIKWAD *et al.*, 2012; LOKHANDE *et al.*, 2001; KARAKAYA e OZYBAS, 2015) e indica que não houve saturação dos portadores de carga após substituição dos íons B<sup>+3</sup> and Zn<sup>+2</sup> na estrutura do filmes de ZnO.

De maneira similar ao observado com a dopagem com boro, há um deslocamento das curvas dos filmes dopados com Sn para menores valores de  $h\nu$ ; havendo assim uma redução do o gap ótico (E<sub>g</sub>) em relação ao intrínseco. Os valores de E<sub>g</sub> obtidos por extrapolação para os filmes FZ1S e FZ2S foram respectivamente 3,16 e 3,23 eV.

Este fenômeno indica que o estanho atuou como um doador ionizado fornecendo íons Sn<sup>+4</sup> e introduzindo estados profundos na banda proibida. A condução de doadores a partir de estados profundos é muitas vezes devido à presença de impurezas ou condução em *hopping*, ao contrário de elétrons livres convencionais excitados para a banda de condução. A redução do E<sub>g</sub> foi induzida pela banda de condução dividida em banda de condução superior e inferior,

uma vez que  $\text{Sn}^{+4}$  substitui  $\text{Zn}^{+2}$  e este excesso de elétron reduz  $E_g$  (ACHARYA *et al.*, 2012; MONOHARAN *et al.*, 2015) Isto também pode justificar o estreitamento da banda proibida dos filmes dopados com boro.

O aumento do  $E_g$  do filme FZ2S em relação a FZ1S pode ser resultado do efeito de Burstein-Moss, que é o bloqueio de estados na base da banda de condução, alargando, assim, a banda proibida. Os efeitos concorrentes de estreitamento e alargamento do *gap* ótico já foram observados em filmes de ZnO dopados com 2% at. de Sn (CHAHMAT *et al.*, 2014; MONOHARAN *et al.*, 2015).



**Figura 62.** Gráfico de Tauc para os filmes dopados com B e Sn.

A co-dopagem com B e Sn apresentou os mesmos efeitos de estreitamento da banda proibida, observados na incorporação individual de B e Sn na estrutura dos filmes de ZnO. Vale salientar que, quando o nível de co-dopagem foi elevado para 2% at., foi observado um fortalecimento do efeito Burstein-Moss em relação aos demais filmes dopados, pois o filme

FZ2B2S foi o que apresentou valor de  $E_g$  mais próximo do intrínseco. Há, portanto, uma projeção de que o efeito Burstein-Moss seja superior ao efeito de estreitamento em co-dopagem por B e Sn a uma contração de 3-4% at. Os valores de  $E_g$  para cada deposição realizada também estão apresentados na Tabela 22.

O coeficiente de absorção em 550 nm ( $\alpha_{550}$ ), apresentado na Tabela 22, foi elevado com a dopagem, embora a transmitância não tenha sofrido uma redução expressiva. Pode-se inferir que este aumento no coeficiente de absorção está relacionado com a presença de íons de boro e/ou estanho na estrutura. Ao comparar os valores deste parâmetro, pode-se observar uma compensação nos valores de  $\alpha_{550}$  nos filmes co-dopados. Por exemplo: quando o nível de impureza foi de 1% at., o B atuou como redutor do  $\alpha_{550}$ ; enquanto para o nível de 2% at., o Sn desempenhou este papel no filme de ZnO.

A morfologia dos filmes dopados também pode ter contribuído para este aumento aparente, uma vez que a superfície desses filmes apresentaram defeitos superficiais que podem aumentar o efeito de reflexão do feixe incidente.

Apesar do aumento do  $\alpha_{550}$  ser prejudicial a um filme para aplicação como OCT, a elevação deste parâmetro não foi suficiente para depreciar as propriedades óticas a ponto de invalidar sua aplicação.

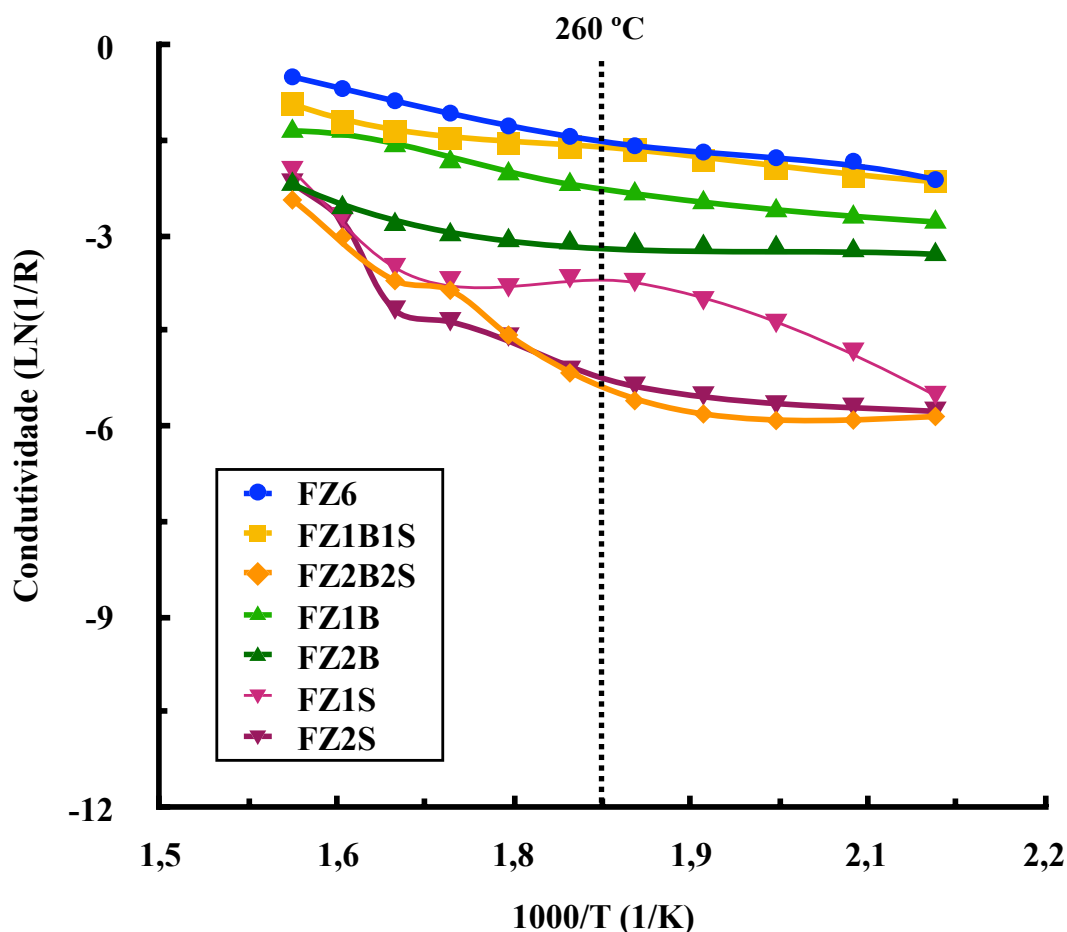
### **6.5.3 EFEITO DA DOPAGEM COM B E Sn NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DE ZnO**

As propriedades elétricas dos filmes dopados foram observadas com o comportamento da curva da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) com o inverso da temperatura de medida, apresentada na Figura 63.

O efeito de dopagem com boro foi negativo à condutividade elétrica dos filmes de ZnO depositados por SPA nas condições de deposição propostas neste trabalho. Observou-se uma tendência de perda de condutividade elétrica à medida que a concentração de boro foi elevada.

A baixa condutividade elétrica, ou seja elevada resistividade elétrica, não corrobora com alguns trabalhos na literatura (GAIKWAD *et al.*, 2012; LOKHANDE *et al.*, 2001; KARAKAYA e OZYBAS, 2015) ao avaliar a dopagem com boro em diferentes concentrações para filmes de ZnO. Neste trabalho, os íons de  $B^{+3}$  podem não terem sido incorporados

devidamente na estrutura do filme, ou seja, não ocupando posição substitucional em relação aos íons de  $Zn^{2+}$  na rede cristalina. Dessa forma os íons de boro adicionados podem estar funcionando como armadilhas.



**Figura 63.** Variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura dos filmes dopados com B e Sn. Os ajustes lineares para cada curva podem ser observados no Anexo III.

Paes Jr. e colaboradores (1989), ao caracterizar filmes de ZnO intrínsecos e dopado com boro quanto à resistividade elétrica, notaram que a adição do boro em 1% at. reduz muito pouco a resistividade elétrica dos filmes de ZnO intrínsecos. O trabalho de Paes Jr. e colaboradores (1989) ainda mostrou uma redução em três ordens de grandeza (de  $\Omega\text{cm}$  para  $\text{m}\Omega\text{cm}$ ) na resistividade elétrica após tratamento térmico. O mesmo foi observado por Dias e Paes Jr. (2006).

A energia de ativação ( $E_a$ ), Tabela 23, não sofreu variação com a adição de 1% at. de boro nos filmes de ZnO, sendo 0,26 eV tanto para FZ6 e FZ1B. Por outro lado, seu valor caiu para 0,14 eV com o aumento da concentração de boro para 2 % at. (FZ2B).

A dopagem com estanho reduziu consideravelmente a condutividade elétrica dos filmes de ZnO, a um nível inferior à redução observada na dopagem com boro; ver Figura 65.

Isto indica que os íons de  $\text{Sn}^{+4}$  não ocuparam os sítios substitucionais do  $\text{Zn}^{+2}$ , ocupando em contra-partida sítios intersticiais. Na posição intersticial os íons de Sn funcionam como defeitos neutros e se tornam ineficazes como impurezas dopantes (BOUGRINE *et al.*, 2005)

**Tabela 23.** Energia de ativação dos filmes dopados com boro e estanho.

Filme	Energia de Ativação (eV)
FZ1B	0,26
FZ2B	0,14
FZ1S	(TB) 0,64
	(TA) 1,24
FZ2S	(TB) 0,14
	(TA) 1,13
FZ1B1S	0,18
FZ2B2S	(TB) 0,08
	(TA) 1,03

É importante notar que os filmes dopados com Sn apresentaram dois comportamentos de condutividade na faixa de 200 a 350 °C, possuindo assim duas energias de ativação. De maneira geral, em temperaturas inferiores à 260 °C (TB), a energia de ativação dos filmes dopados com Sn são baixas, sendo 0,64 e 0,14 eV para os filmes dopados com 1 e 2 % at. de Sn, respectivamente. Ao elevar a temperatura para valores acima de 260 °C (TA), há um salto na condutividade dos filmes dopados com Sn, elevando assim a energia de ativação para 1,24 e 1,13 eV para os filmes FZ1S e FZ2S, respectivamente. Este salto pode estar relacionado com o fato do temperatura provocar movimentos de átomos no interior da estrutura do filme, fazendo com que o íon de  $\text{Sn}^{+4}$  ocupem posições substitucionais, aumentando a concentração do portador de carga. Neste trabalho, esse aumento em condutividade não foi superior ao intrínseco em regiões de alta temperatura (entre 260 e 350 °C).

.....

Não houve variação no comportamento da condutividade em relação a faixa de temperatura de medida no filme co-dopado com 1% at. de B e Sn. Este é também considerado o melhor filme dentre os dopados, uma vez que possuiu melhor condutividade e transmitância superior à 85%; porém ainda possui uma combinação de propriedades óticas e elétricas inferior ao filme intrínseco FZ6.

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que a dopagem com boro e estanho não prejudica a elevada transmitância ótica dos filmes a base de ZnO. Porém, os filmes dopados como-depositados apresentam baixa condutividade elétrica e inviabilizam o seu uso como OCT.

Portanto, com base em toda a análise apresentada neste trabalho em relação à deposição por SPA de filmes de ZnO intrínsecos e dopados com boro e estanho, pode-se afirmar que o filme FZ6 foi o que melhor combinou as propriedades óticas e elétricas. Sua aplicação, todavia, ainda é inviável por ainda apresentar nível de resistividade elétrica elevado, em relação ao exigido pela aplicação de OCT. Uma possível solução para este problema é realizar tratamento térmico em atmosfera redutora após o processo de deposição, baseado na literatura (PAES JR. *et al.*, 1989; DIAS e PAES, JR., 2006).

## CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES

Após a análise da influência dos parâmetros de deposição e de dopagem com boro e estanho nas propriedades de filmes de ZnO produzidos por spray-pirólise automatizado, pode concluir que:

1. Para a obtenção de um filme com morfologia reduzida em defeitos superficiais é necessária a redução do fluxo de deposição, da concentração da solução precursora, do tempo e da temperatura de deposição para os valores de: 0,5 mL/min; 0,025 M; 20 min e 400 °C, respectivamente;
2. O filme com morfologia ideal apresentou transmitância elevada em 550 nm, de 90,69 %; espessura de  $4,83 \pm 0,33 \mu\text{m}$  e coeficiente de absorção de  $2,02 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . A resistência de folha e resistividade elétrica foram elevadas para uma aplicação como OCT, sendo os seus valores respectivamente iguais a  $9,39 \text{ M}\Omega/\square$  e  $4,53 \text{ k}\Omega.\text{cm}$ . A energia de ativação foi de 0,85 eV.
3. Ao elevar simultaneamente a concentração da solução precursora e o tempo de deposição para 0,05 M e 30 min, as propriedades elétricas dos filmes de ZnO intrínseco foram melhoradas, uma vez que a resistência de folha e a resistividade elétrica foram reduzidas em três ordens de grandeza. em relação ao filme com morfologia ideal, no filme depositado em 450 °C (FZ6). Os valores foram respectivamente iguais a:  $0,02 \text{ M}\Omega/\square$  e  $0,01 \text{ k}\Omega.\text{cm}$ . O filme FZ6 apresentou melhor condutividade elétrica entre os filmes de ZnO intrínseco produzidos neste trabalho;
4. A morfologia foi prejudicada com o aumento os parâmetros de concentração da solução precursora e no tempo de deposição, havendo marcas de impacto de gotículas e regiões de sais não-decompostos. Entretanto, a influência na transmitância ótica em 550 nm foi pouco pronunciado, uma vez que a transmitância foi reduzida a um valor de 86,65% no filme FZ6;
5. Houve um aumento da cristalinidade dos filmes de ZnO intrínseco após o aumento da concentração da solução precursora, do tempo e da temperatura de deposição para 0,05 M, 30 min e 450 °C. A parcela de ZnO amorfo foi reduzida consideravelmente e o tamanho de cristalito aumentou com o aumento da temperatura de deposição de 22,06 (350 °C) até 30,87 (450 °C);

6. A dopagem com B e Sn a um nível de 1 e 2% at. prejudicou propriedades morfológicas e elétricas, em relação ao filme intrínseco FZ6. Filmes dopados com B apresentaram uma morfologia com marcas de impacto em contraste em branco e regiões de sais não decompostos. Os filmes dopados com Sn, além dessas marcas, possuíram regiões com aglomerados de partículas em contraste em preto. Os filmes co-dopados com B e Sn possuíram um aspecto morfológico misto entre as características observadas nas dopagens individuais de cada elemento;
7. A dopagem pouco influenciou nas propriedades óticas dos filmes. O filme co-dopado com 2% at. com boro e estanho foi o qual apresentou com menor transmitância em 550 nm, 84,70 %; uma perda de apenas 1,95% em relação ao intrínseco FZ6;
8. A condutividade elétrica foi prejudicada com a dopagem e co-dopagem com boro e estanho, pelo possível fato de uma parcela considerável dos íons das espécies dopantes terem ocupado posições intersticiais na estrutura cristalina, onde atuam como armadilhas para portadores de carga. Somando a este fato, a morfologia superficial do filmes apresentou defeitos superficiais que podem causar espalhamento de portadores de carga;
9. O filme que melhor combinou as propriedades óticas e elétricas neste trabalho foi o filme intrínseco FZ6, por apresentar maior número de mérito de  $0,151 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ .



---

## **CAPÍTULO 8: SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Avaliar o efeito de tratamento térmico em atmosfera redutora (vácuo, nitrogênio, hidrogênio ou argônio), após produção de filmes de ZnO intrínsecos e dopados com B e Sn, nas propriedades morfológicas, óticas, elétricas e estruturais;
2. Analisar a influência do aumento da temperatura de deposição, em valores superiores à 450 °C, nas propriedades morfológicas, óticas, elétricas e estruturais dos filmes de ZnO intrínsecos produzidos por SPA;
3. Avaliar a influência da variação da pressão do gás de arraste nos aspectos morfológicos, estruturais, óticas e elétricos;
4. Investigar a influência da dopagem e co-dopagem com boro e estanho a níveis até 8% at. nos filmes de ZnO produzidos por SPA. É interessante a avaliação em dois cenários: como-depositado e tratado termicamente em atmosfera redutora.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ACHARYA, A. D.; MOGHE, S.; PANDA, R.; SHRIVASTAVA, S. B.; GANGRADE, M.; SHRIPATHI, T.; PHASE, D. M.; GANESAN, V. Growth and characterization of nano-structured Sn doped ZnO. **Journal of Molecular Structure**, v. 1022, p. 8-15, 2012.

AJILI, M.; CASTAGNÉ, M.; TURKI, N. K. Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 53, p. 213–222, 2013.

BEDIA, A.; BEDIA, F.Z.; AILLERIE, M.; MALOUFI, N.; BENYOUCEF, B. **Morphological and Optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell.** The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15. [S.l.]: Energy Procedia. 2015.

BEDIA, A.; BEDIA, F. Z.; AILLERIE, M.; MALOUFI, N. Structural, electrical and optical properties of Al-Sn codoped ZnO transparent conducting layer deposited by spray pyrolysis technique. **Superlattices and Microstructures**, v. 111, p. 714-721, 2017.

BEDIA, F. Z.; BEIDA, A.; AILLERIE, M.; MALOUFI, N.; BENYOUCEF, B. Structural, optical and electrical properties of Sn-doped zinc oxide transparent films interesting for organic solar cells (OSCs). **Energy Procedia**, v. 74, p. 539-546, 2015.

BLAKE, P.; BRIMICOMBRE, P. D.; NAIR, R. R.; BOOTH, T. J.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; PONOMARENKO, L. A.; MOROZOV, S. V.; GLEESON, H. F.; HILL, E. W.; GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. Graphene-based Liquid Crystal Device. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1704-1708, 2008.

BOUGRINE, A.; ADDOU, M.; KACHOUANE, A.; BÉRNÈDE, J.C.; MORSLI, M. Effect of tin incorporation on physicochemical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 247-252, 2005.

CAGLAR, Y.; AKSOY, S.; ILICAN, S.; CAGLAR, M. Crystalline structure and morphological properties of undoped and Sn doped ZnO thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 46, 2009.

CAILLAUD, F.; SMITH, A.; BAUMARD, J. Effect of pH of the solution on the deposition of zinc oxide films by spray pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, 1993.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramic Materials Science and Engineering. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Springer, 2013.

CHAHMAT, N.; SOUIER, T.; MOKRI, A.; BOUOUDINA, M.; AIDA, M. S.; GHERS, M. Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 593, p. 148-153, 2014.

CLARK, S. J.; ROBERTSON, J.; LANY, S.; ZUNGER, A. Intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid density functionals. **Physical Review B**, v. 81, p. 115311, 2010.

DENG, H.; RUSSELL, J. J.; LAMB, R. N.; JIANG, B.; LI, Y.; ZHOU, X. Y. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 458, p. 43–46, 2004.

DENG, H.; DAI, L. P.; CHEN, G.; TANG, C. F.; WEI, M.; LI, Y. Growth of a–b-axis orientation ZnO films with zinc vacancies by SSCVD. **Vacuum**, p. 2007.

DIAS, C. A. C. M. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. Campos dos Goytacazes: [s.n.], 2005. Dissertação de mestrado. PPGECM/UENF.

DIAS, C. A. C. M.; PAES JR., H. R. Produção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro. **Revista Matéria**, v. 11, p. 267–272, 2006.

ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. (Eds.). **Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells**. 1ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2008.

ENIGOCHITRA, A. S.; PERUMAL, P.; SANJEEVIRAJA, C.; DEIVAMANI, D.; BOOMASHRI, M. Influence of substrate temperature on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by cost-effective chemical spray pyrolysis technique. **Superlattices and Microstructures**, v. 90, p. 313-320, 2016.

EO, I.; HAWNGBO, S.; KIM, J.; HWANG, K. Photoluminescence of chemical solution-derived amorphous ZnO layers prepared by low-temperature process. **Current Applied Physics**, v.10, p. 1-4, 2010.

FILIPOVIC, L.; SELBERHERR, S.; MUTINATI, G. C.; BRUNET, E.; STEINHAEUER, S.; KÖCK, A.; TEVA, J.; KRAFT, J.; SIEGERT, J.; SCHRANK, F. Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques. **Microelectronic Engineering**, v. 117, p. 57-66, 2014.

FORTUNATO, E.; GINLEY, D.; HOSONO, H.; PAINE, D. C. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. **MRS Bulletin**, v. 32, p. 242-247, 2007.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. [S.l.]: Oxford University Press, 2010.

GAIKWAD, R. S.; BHANDE, S. S.; MANE, R. S.; PAWAR, B. N.; GAIKWAD, S. L.; HAN, S. -H.; JOO, O. -S. Roughness-based monitoring of transparency and conductivity in boron-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 4257-4262, 2012.

GARCÉS, F. A.; BUDINI, N.; SCHMIDT, J. A.; ARCE, R. D. Highly doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis. Design parameters for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 149-156, 2016.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas De Resistividade Elétrica DC Em Sólidos: Como Efetuá-Las Corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.

HAACKE, G. New figure of merit for transparent conductors. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 9, p. 4086-4089, 1976.

HU, C. C. *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*. [S.l.]: Prentice Hall, 2010.

JAIN, A.; SAGAR, P.; MEHRA, R. M. Band gap widening and narrowing in moderately and heavily doped n-ZnO films. **Solid-State Electronics**, v. 50, p. 1420-1424, 2006.

JANOTTI, A.; WALLE, C. G. V. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports On Progress In Physics**, v. 72, 2009.

JAYAKRISHNAN, R.; MOHANACHANDRAN, K.; SREEKUMAR, R.; KARTHA, C. S.; VIJAYAKUMAR, K. P. ZnO thin Films with blue emission grown using chemical spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 326–331, 2013.

KARAKAYA, S.; OZBAS, O. Boron doped nanostructure ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 177–182, 2015.

KHAN, A. X-ray determination of thermal expansion of zinc oxide. **Acta Crystallographica Section A**, v. 24, p. 403, 1968.

KUMAR, A.; ZHOU, C. The race to replace tin-doped indium oxide: Which material will win? **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 11-14, 2010.

LEHRAKI, N.; AIDA, M.S.; ABED, S.; ATTAF, N.; ATTAF, A.; POULAIN, M. ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties. **Current Applied Physics**, v. 12, 2012.

LENGRUBER, T. Z. G. Filmes Nanoestruturados de Óxido de Zinco para Aplicação em Conversão Fotovoltaica de Energia. Campos dos Goytacazes: [s.n.], 2014. Tese de doutorado. PPGECM/UENF.

LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and processing of transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, p. 22-27, 2000.

LICURGO, J. L. C. Propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray-pirólise. Campos dos Goytacazes: [s.n.], 2018. Dissertação de mestrado. PPGECM/UENF.

LOCHAROENRAT, K. **Optical Properties of Solids: An Introductory Textbook**. [S.l.]: Taylor & Francis Group, LLC , 2016.

LOEHMAN, R. E. **Characterization of Ceramics**. [S.l.]: Momentum Press, 2010. 286 p.

LOKHANDE, B. J.; PATIL, P. S.; UPLANE, M. D. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique. **Physica B**, p. 59–63, 2001.

MANOHARAN, C.; PAVITHRA, G.; DHANAPANDIAN, S.; DHAMODARAN, P.; SHANTHI, B. Properties of spray pyrolysed ZnO:Sn thin films and their antibacterial activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 141, p. 292-299, 2015.

MINAMI, T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for indium-tin-oxide substitutes. **Thin Solid Films**, p. 5822-5828, 2008.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, p. 1-22, 2012.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, U. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. 1<sup>a</sup> ed. ed. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536–551, 2018.

PAES JR., H. R.; PINHO, L. M. C. O.; LOSCH, W. H. P. Filmes finos de óxido de zinco produzidos por spray-pirólise. **IV Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, Anais do IV CSBME**, Porto Alegre-RS, p. 393-402, 1989.

PARAGUAY, D. F.; ESTRADA, L. W.; ACOSTA, N.D.R.; ANDRADE, E.; MIKI-YOSHIDA, M. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 350, p. 192-202, 1999.

PARAGUAY, F. D.; MORALES, J.; L., ESTRADA W.; ANDRADE, E.; MIKI-YOSHIDA, M. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 366, p. 16-27, 2000.

PARK, H. J.; PARK, J. H.; CHOI, J. I.; LEE, J. Y.; CHAE, J. H.; KIM, D. Fabrication of transparent conductive films with a sandwich structure composed of ITO/Cu/ITO. **Vacuum**, v. 83, p. 448-450, 2009.

PASQUARELLI, R. M.; GINLEYB, D. S.; O'HAYREA, R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 5406–5441, 2011.

PATIL, P. S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 59, p. 185-198, 1999.

PAWAR, B. N.; CAI, G.; HAM, D.; MANE, R. S.; GANESH, T.; GHULE, A.; SHARMA, R.; JADHAVA, K.D.; HAN, S. -H. Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 524–527, 2009.

PEREDNIS, D. **Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells**. [S.l.]: [s.n.], 2003. Tese de doutorado. Zurich / Swiss Federal Institute of Technology Zurich.

POTY, A.; RAULOT, J.-M.; XU, H.; BAI, J.; SCHUMAN, C.; LECOMTE, J.-S.; PHILIPPE, M. -J.; ESLING, C. Classification of the critical resolved shear stress in the hexagonal- close-packed materials by atomic simulation: Application to alpha-zirconium and alpha-titanium. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 014905, 2011.

REEBER, R. R. Lattice Parameters of ZnO from 4.2 to 296 K. **Journal of Applied Physics** , v. 41, n. 13, p. 5063-5066, 1970.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2ª ed. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

ROCHA, O. P. Implementação de um Sistema de Spray-Pirólise Automatizado para Deposição de Filmes Cerâmicos com Gradiente de Funcionalidade e Dispositivos Multicamadas. Campos dos Goytacazes: [s.n.], 2017. Tese de doutorado. PPGECM/UENF.

ROY, D.; SAMU, G. F.; HOSSAINA, M. K.; JANÁKY, C.; RAJESHWARA, K. On the measured optical bandgap values of inorganic oxide semiconductors for solar fuels generation. **Catalysis Today**, v. 300, p. 136–144, 2018.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2-19, 2016.

SANCHEZ, S. A. I. Preparação e caracterização de filmes de ZnO para utilização como sensores de gás. Campos dos Goytacazes: [s.n.], 2014. Dissertação de mestrado. PPGECM/UENF.



SCHUBERT, E. F. **Doping in III-V Semiconductors**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1993.

SHINDE, S. S.; PATIL, P. S.; GAIKWAD, R. S.; MANE, R. S.; PAWAR, B. N.; RAJPURE, K.Y. Influences in high quality zinc oxide films and their photoelectrochemical performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 503, p. 416-421, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. **Fundamentos de química analítica**. 9ª. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2015.

SZE, S. M.; LEE, M. K. **Semiconductor Devices**. 3ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the Gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 569-585, 1972.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems**. [S.l.]: Springer, 2011. 108 p.

YAROSHEVSKY, A. A. Abundances of chemical elements in the Earth's crust. **Geochemistry International**, v. 44, n. 1, p. 44-55, 2006.

ZAHEDI, F.; DARIANI, R. S.; ROZATI, S. M. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 245–249, 2013.

ZIABARI, A. A.; ROZATI, S. M. Carrier transport and bandgap shift in n-type degenerate ZnO thin films: The effect of band edge nonparabolicity. **Physica B**, v. 407, p. 4512–4517, 2012.

---

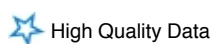
ZAWADZKA, A.; PŁÓCIENNIK, P.; STRZELECKI, J.; SAHRAOUI, B. Transparent amorphous zinc oxide thin films for NLO applications. **Optical Materials**, v. 37, p. 327-337, 2014.

## ANEXO I



## Summary

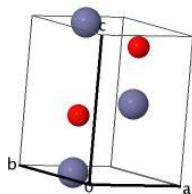
Collection Code	26170
Struct Form	Zn O
Authors	Abrahams, S.C.; Bernstein, J.L.
Title of Article	Remeasurement of the structure of hexagonal Zn O
Reference	Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry (1969) 25, (*) p1233-p1236
Space Group	P 63 m c (186)
Unit Cell	3.24986(1) 3.24986(1) 5.20662(1) 90. 90. 120.
Cell Volume	47.62 Å <sup>3</sup>
Formula Units per Cell	2
Temperature	room temperature
Pressure	atmospheric
PDF-Number	01-074-0534 36-1451
R-Value	0.0378
Remark	
Warnings & Comments	Warnings / 0 Comments / 0



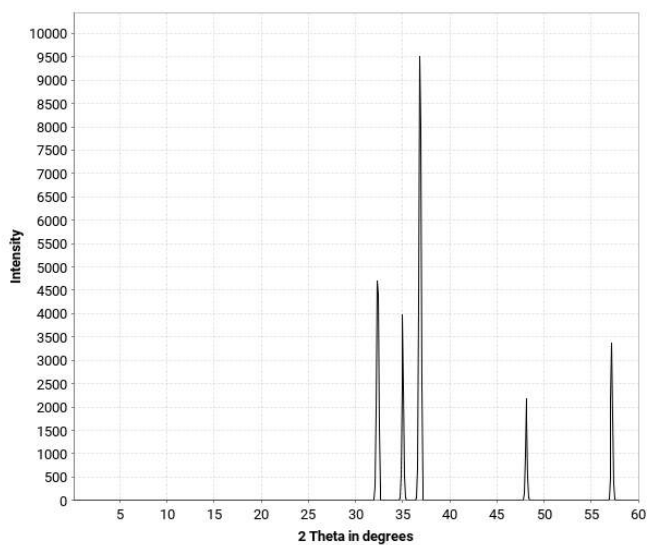
## Visualization

## Published Crystal Structure

HM: P 63 m c  
 a=3.250Å  
 b=3.250Å  
 c=5.207Å  
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=90.000^\circ$   
 $\gamma=120.000^\circ$



## Powder Pattern



Radiation Type: X-Ray Diffractometer, Wave Length: 1.5418 Å



### Chemistry

Sum Form	O1 Zn1
Struct Form	Zn O
Number of Formula Units	2
ANX Formula	AX
Cryst.Comp.	
AB Formula	AB
Chem.Comp.	
Chemical Name	Zinc oxide
Mineral Name	Zincite
Mineral Group	

### Published Crystal Structure Data

Cell Parameters	a	3.24986(1)
	b	3.24986(1)
	c	5.20662(1)
	$\alpha$	90.
	$\beta$	90.
	$\gamma$	120.
Volume		47.62
Space Group		P 63 m c
Formula Units per Cell		2
Crystal System		hexagonal
Laue Class		6/mmm
Crystal Class		6mm
Pearson Symbol		hP4
Wyckoff Sequence		b2
Calc Density		5.67
Meas Density		5.64
Structure Type		Wurtzite-ZnS(2H)
Axis Ratios	a/b	1.0000
	b/c	0.6242
	c/a	1.6021
Remark		

EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	B	SOF	H
Zn	1	+2.00	2b	0.3333	0.6667	0	0.63		
O	1	-2.00	2b	0.3333	0.6667	0.3825(14)	0.68		



### Standardized Crystal Structure Data

Cell Parameters	a	3.2499
	b	3.2499
	c	5.2066
	$\alpha$	90.000
	$\beta$	90.000
	$\gamma$	120.000
Volume		47.62
Space Group		P 63 m c
Formula Units per Cell		2
Crystal System		hexagonal
Laue Class		6/mmm
Crystal Class		6mm
Pearson Symbol		hP4
Wyckoff Sequence		b2
Calc Density		5.67
Structure Type		Wurtzite-ZnS(2H)
Axis Ratios	a/b	1.0000
	b/c	0.6242
	c/a	1.6021
Transformation Method		Tidy
Transformation Info		
Remark		

EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	B	SOF
Zn	1	+2.00	2b	0.3333	0.6667	0.0000	0.6300	
O	1	-2.00	2b	0.3333	0.6667	0.3825	0.6800	

**Bibliography**

Author	Abrahams, S.C.;Bernstein, J.L.
Title of Article	Remeasurement of the structure of hexagonal Zn O
References	Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry (1969) 25, (*) p1233-p1236
Keywords	
Abstract	

---

**Experimental Information**

Temperature	293.00 K (default)
Pressure	0.101325 MPa (default)
Radiation Type	X-Ray
Sample Type	Single Crystal
R-Value	0.0378
Additional Information	Temperature Factors available Experimental PDF Number assigned Calculated PDF Number assigned
Properties of Structure	Mineral

---

**Warnings & Comments**

Warnings
Comments

## ANEXO II

	Nomenclatura	Fluxo (ml/min)	Concentração da Solução (M)	Tempo de deposição (min)	Temperatura (°C)	Deslocamento XY (mm)	[B] (%)	[Sn] (%)	Análise
SÉRIE 1	ZO1	1,5	0,1	30	450	-	0	0	Influência do fluxo na morfologia do filme
	ZO2	1,0							
	ZO3	0,5							
	ZO4	0,5	0,05	30	450	-	0	0	Influência da concentração da solução na morfologia do filme
	ZO5		0,025						
	ZO6	0,5	0,025	30	450	X = 20	0	0	Influência da movimentação do bico atomizador (X) e do porta-substrato (Y) durante a deposição na morfologia
	ZO7								
	ZO8	0,5	0,025	20	450	X = 20 / Y = 20	0	0	Influência do tempo de deposição na morfologia do filme
	ZO9			10					
SÉRIE 2	FZ1	0,5	0,025	20	350	X = 20 / Y = 20	0	0	Influência da temperatura de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais, elétrica e ótica
	FZ2				400				
	FZ3				450				
SÉRIE 3	FZ4	0,5	0,05	30	350	X = 20 / Y = 20	0	0	Influência da temperatura de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais, elétrica e ótica
	FZ5				400				
	FZ6				450				
SÉRIE 4	FZIB	0,5	0,05	30	450	X = 20 / Y = 20	1,0	0	Influência da dopagem de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais, elétrica e ótica
	FZIS						0	1,0	
	FZIBIS						1,0	1,0	
	FZIB						2,0	0	
	FZIS						0	2,0	
	FZIBIS						2,0	2,0	
	FZIBIS						2,0	2,0	

ANEXO III

