

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

*Ariadne Cristina Catto*

# **Filmes finos de ZnO como óxidos condutores transparentes aplicados à células solares**

Bauru

2012

ARIADNE CRISTINA CATTO

Filmes finos de ZnO como óxidos condutores transparentes aplicados à células  
solares

Dissertação apresentada como requisito à  
obtenção do Título de Mestre em Ciência e  
Tecnologia de Materiais do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais, da Universidade Estadual Paulista  
“Julio de Mesquita Filho”, sob orientação  
do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru

2012

Catto, Ariadne Cristina.

Filmes finos de ZnO como óxidos condutores transparentes aplicados à células solares/ Ariadne Cristina Catto, 2012

74 f.

Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. ZnO. 2. Célula solar. 3. Método dos precursores poliméricos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE ARIADNE CRISTINA CATTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 05 dias do mês de março do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CAUE RIBEIRO DE OLIVEIRA do(a) Embrapa / Empresa Brasileira de Agropecuária, Prof. Dr. CYRO KETZER SAUL do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de ARIADNE CRISTINA CATTO, intitulada "FILMES FINOS DE ZnO APLICADOS COMO ELETRODOS TRANSPARENTES DE CELULAS SOLARES". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: \_\_\_\_\_

APROVADO Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

  
Prof. Dr. CAUE RIBEIRO DE OLIVEIRA

  
Prof. Dr. CYRO KETZER SAUL

Dedico esse trabalho aos meus pais, Luci e Edson  
e a minha irmã Ariane.

## AGRADECIMENTOS

Meu maior agradecimento é dirigido a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força para superar as dificuldades e me suprir em todas as minhas necessidades.

Gostaria de agradecer especialmente ao meu orientador Paulo Noronha, por toda sua disponibilidade, orientação, apoio com toda sua assistência e principalmente pela confiança em mim depositada, por sempre acreditar em mim e em minha capacidade.

A minha mãe e minha irmã que muito..muito.. amo, pelo amor incondicional, paciência e incentivo, por tudo que fizeram por mim e ainda farão por toda vida. Agradeço de forma muito carinhosa ao meu pai (*in memorian*) por ter me ensinado todos os valores de vida que jamais esquecerei.

Ao meu namorado, Luís Fernando, por toda sua ajuda, pelos momentos de discussões e reflexões indispensáveis para a realização desse trabalho. Por todo o seu amparo e ânimo nos momentos mais difíceis. Muito obrigada por tudo, TE AMO.

A Ziani (Goma) pela amizade e momentos de descontração (Coffee Goma?). Ao Marcelo pelas caronas e conselhos durante o trajeto Jaú-Bauru. Ao Vizinho (Silas) pelas intermináveis (...) histórias. Aos amigos de laboratório que cada um com a sua particularidade, foram relevantes para o desenvolvimento do trabalho Lari, Mel, Elenice, Luciana, Yendry, Carô e Rafa, muito obrigada!

Aos técnicos Geraldo e Manoel (IFSC) e Rorivaldo (Liec-UFSCar), pela realização das medidas de microscopia eletrônica de varredura.

A Dra Maria Inês Bernardi por todo auxílio, pelas medidas de difrações de raios-x e por toda a contribuição para o desenvolvimento e melhoria do trabalho.

Aos Profs. Elson Longo e Edson Leite por permitirem a utilização do microscópio eletrônico de varredura do LIEC-UFSCar. Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff pela utilização do espectrofotômetro. Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, por disponibilizar as dependências do laboratório(IFSC). Prof Máximo Siu Li pelas medidas de fotoluminescência e pelo auxílio nas deposições por EBE.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Mestrado que foi fundamental para o desenvolvimento do projeto, a FAPESP pelo apoio financeiro aos projetos do grupo, e ao POSMAT como programa de Pós-Graduação.

CATTO, A. C. “**Filmes Finos de ZnO como óxido condutores transparentes aplicados à células solares**”. 2012 Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

## RESUMO

As alterações climáticas, em grande parte, proveniente da emissão de CO<sub>2</sub> derivado da queima de combustíveis fósseis para produção de energia, têm incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes alternativas de energia menos poluentes e que produzam pouco impacto ambiental. Uma das alternativas energéticas mais promissoras é a energia gerada pelo sol, principalmente em países onde há um alto índice de incidência de radiação solar.

O óxido de zinco (ZnO) apresenta transmitância óptica na região do visível acima de 80% e baixa resistividade elétrica. Este material tem sido estudado como candidato para substituir o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) em aplicações como eletrodos de células solares, pois além de ser economicamente viável, é atóxico e possui alta estabilidade química.

Neste trabalho filmes finos de ZnO puro foram depositados pelas técnicas de *spin*, *dip-coating* e evaporação por feixe de elétrons (EBE). As resinas precursoras de ZnO foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos utilizando diferentes precursores de Zn (acetato, óxido ou nitrato de zinco), com a finalidade de investigar as propriedades estruturais e ópticas dos filmes finos de ZnO preparado por diferentes técnicas e diferentes precursores. Os filmes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), medidas de espectro na região do UV-vi e microscopia de força atômica (AFM). Todas as amostras obtidas através das diferentes técnicas de deposição apresentaram alto grau de transmitância óptica (80%) e o mesmo valor de energia de *gap* (3,28 eV).

Também foram obtidas amostras na forma de pó, sintetizado com os três diferentes precursores, visando um estudo aprofundado da influência do precursor utilizado nas propriedades do material. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, análises térmicas, espectroscopia de fotoluminescência e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Através das técnicas de caracterização constatou-se a eficiência do método dos precursores poliméricos na obtenção do óxido de zinco. As imagens obtidas por MEV mostraram que a escolha

do precursor tem forte influência sobre o tamanho médio de partícula obtido. Com relação às medidas de fotoluminescência, a emissão fotoluminescente foi observada nas três amostras, no entanto, a mudança do precursor utilizado na síntese provoca alterações na intensidade da fotoluminescência.

**Palavras chave:** ZnO, pechini, *spin-coating*, *dip-coating*, célula solar.



CATTO, A. C. “Zinc Oxide Thin Films Applied to Solar Cells as Transparent Conductors” 2012 Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru 2012.

## **ABSTRACT**

Climate changes are mainly due to the increasing CO<sub>2</sub> atmospheric concentration caused by the burning of fossil fuels. In this context, research and development of alternative sources of renewable energy have been encouraged for energy production.

One of the most promising alternatives for energy production is Solar Energy, especially in countries with high incidence of solar radiation.

Zinc oxide thin films usually have high transmittance in the visible range and low resistivity. This material has been studied as a candidate to replace In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) in applications such as electrodes in solar cells due to the high cost of indium and its limited availability. Furthermore ZnO is chemically stable and non-toxic.

In this work undoped zinc oxide thin films were deposited by the techniques of spin-coating, dip-coating and Electron beam evaporation (EBE). Resins of ZnO were synthesized by the polymeric precursor method using different zinc precursors (zinc acetate, oxide or nitrate) in order to study the structural and optical properties of thin films prepared by different techniques and using different precursors. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction measurements (XRD), UV-vis spectra, and atomic force microscopy (AFM). All samples prepared by different deposition techniques present transmission larger than 80% in the visible range and band gap of 3.28 eV.

Also were obtained powder of ZnO synthesized using three different precursors in order to study the influence of precursor utilized in properties of material. The powder were characterized by X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) spectroscopy, field emission scanning microscopy (FE-SEM), thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). Through these characterization techniques it was showed that the polymeric precursor method is efficient to obtain zinc oxide. SEM images showed that the mean particle size obtained of the powder depends on the choice of zinc precursor. Regarding the photoluminescence measurements, all

sample exhibit PL emission. However the results points out relationship between the zinc precursor and the PL intensity.

**Keywords:** ZnO, solar cell, thin films, chemical deposition methods.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA COM CORANTE (CSSC) (AGNALDO, ET AL., 2006).....	20
FIGURA 2 -ESTRUTURA DO ZNO DO TIPO WURTZITA .....	22
FIGURA 3 -TRANSMITÂNCIA DOS FILMES DE ZNO COM DIFERENTES ESPESSURAS (XU, ET AL., 2011).....	24
FIGURA 4 - PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FILMES FINOS ATRAVÉS DA DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÃO QUÍMICA (MODIFICADO DE DOS SANTOS, C.M. 2007).....	25
FIGURA 5 - PRIMEIRA ETAPA ( <i>SPIN-COATING</i> ): DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÃO QUÍMICA SOBRE O SUBSTRATO (BREWER SCIENCE, 2006) .....	26
FIGURA 6 - SEGUNDA ETAPA ( <i>SPIN-COATING</i> ): ESPALHAMENTO DA SOLUÇÃO QUÍMICA SOBRE O SUBSTRATO (BREWER SCIENCE, 2006) .....	26
FIGURA 7 - TERCEIRA ETAPA ( <i>SPIN-COATING</i> ): EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE CONTIDO SOBRE O SUBSTRATO (BREWER SCIENCE, 2006) .....	27
FIGURA 8 – <i>SPIN COATER</i> , MODEL KW4, CHEMAT TECHNOLOGY INC .....	27
FIGURA 9 - PRIMEIRA ETAPA ( <i>DIP-COATING</i> ): IMERSÃO DO SUBSTRATO NA SOLUÇÃO PRECURSORA (MODIFICADO DE SENTANIN, F.C., 2008) .....	28
FIGURA 10 - SEGUNDA ETAPA ( <i>DIP-COATING</i> ): EMERSÃO, DEPOSIÇÃO E DRENAGEM (MODIFICADO DE SENTANIN, F.C., 2008) .....	28
FIGURA 11 - TERCEIRA ETAPA ( <i>DIP-COATING</i> ): DRENAGEM E EVAPORAÇÃO (MODIFICADO DE SENTANIN, F.C., 2008).....	29
FIGURA 12 - EQUIPAMENTO <i>DIP-COATING</i> .....	29
FIGURA 13 - ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DEPOSIÇÃO POR EBE (DE VICENTE, ET AL., 2004)..	30
FIGURA 14 - FOTO DO EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS (EBE) .....	31
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DOS PÓS DE ZNO SINTETISADOS A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES, O DETALHE MOSTRA A INTENSIDADE NORMALIZADA DO PLANO CRISTALOGRAFICO (101).....	39
FIGURA 16 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PC_AC.....	40
FIGURA 17 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PC_NI.....	41
FIGURA 18 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PC_OX.....	42
FIGURA 19 – FREQUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE ZNO DAS AMOSTRAS (A) PC_AC, (B) PC_NI E (C) PC_OX.....	43
FIGURA 20 - CURVAS TG/DTG DOS PÓS PRECURSORES. A)ACETATO DE ZINCO, B) NITRATO E C) ÓXIDO DE ZINCO .....	44
FIGURA 21 - CURVAS DE DTA DOS PÓS PRECURSORES .....	46
FIGURA 22 - FOTOLUMINESCÊNCIA DOS PÓS DE ZNO SINTETIZADOS UTILIZANDO DIFERENTES PRECURSORES EM DOIS COMPRIMENTOS DE ONDA (A) 350NM E (B) 413NM .....	46
FIGURA 23 - RESULTADO DA DECOMPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA OS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA (A) 350NM E (B) 413NM .....	47
FIGURA 24 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Sc_10_5000_4 .....	49
FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Sc_10_1500_4 .....	49
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DA Sc_10_1500_10 .....	50
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Sc_21_5000_3 .....	51
FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA AMOSTRA Sc_20_1700_4.....	51
FIGURA 29 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA Sc_20_1700_4 OBTIDO POR <i>SPIN-COATING</i> .....	52
FIGURA 30 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DA AMOSTRA Sc_20_1700_4 DEPOSITADA POR <i>SPIN-COTING</i> COM TAMANHOS DIFERENTES DE ÁREA DE VARREDURA: (A)1,5 MM E (B) 3 MM.....	53
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR <i>DIP-COANTIG</i> UTILIZANDO RESINA PRECURSORA SINTETIZADA A PARTIR DE DEFIRENTES PRECURSORES (A) ACETATO,(B) NITRATO E (C) ÓXIDO DE ZINCO.....	54
FIGURA 32 - FOTO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR (A) <i>DIP-COATING</i> E (B) <i>SPIN-COATING</i> .....	55

FIGURA 33 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DC_AC OBTIDO POR DIP-COATING.....	56
FIGURA 34 - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES DE ZNO DEPOSITADOS POR <i>DIP-COATING</i> .....	57
FIGURA 35 - DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE ENERGIA DE GAP PARA AS AMOSTRAS (A)DC_AC, (B) DC_NI E (C) DC_OX.....	58
FIGURA 36 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA COM ÁREA DE VARREDURA DE 3 MM DAS AMOSTRA (A)DC_AC, (B) DC_NI E (C) DC_OX.....	59
FIGURA 37 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS POR EBE COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÕES.....	60
FIGURA 38 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA OBTIDA POR EBE COM 60 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO .....	61
FIGURA 39 - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES DE ZNO DEPOSITADOS POR EBE .....	62
FIGURA 40 - DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE ENERGIA DE GAP PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS O EBE COM (A) 30 E (B) 60 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO .....	63
FIGURA 41 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA COM ÁREA DE VARREDURA DE 3 MM DAS AMOSTRA OBTIDAS POR EBE COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO (A)20 SEGUNDOS, (B)30 SEGUNDOS E (C) 60 SEGUNDOS.....	65

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- DADOS DA RADIAÇÃO SOLAR PARA DIVERSAS LOCALIDADES DO MUNDO (TIBA, ET AL., 2000).....	17
TABELA 2 - TABELA DOS REAGENTES PRECURSORES UTILIZADOS PARA A PREPARAÇÃO DE RESINAS PRECURSORAS DE ZNO .....	35
TABELA 3 - PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR SPIN-COATING ..	37
TABELA 4 - PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR <i>DIP-COATING</i> ....	38
TABELA 5 - DADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS DOS PÓS PRECURSORES DE ZNO .....	45
TABELA 6 - ESPESSURA DOS FILMES DE ZNO DETERMINADAS A PARTIR DAS IMAGENS DE FEG-MEV .....	56
TABELA 7 - ESPESSURA DOS FILMES DE ZNO OBTIDOS POR EBE DETERMINADAS A PARTIR DAS IMAGENS DE FEG-MEV .....	61

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$A_b$	Medida de absorbância
AC	Ácido cítrico
AFM	Microscopia de força atômica
C	Elemento químico Carbono
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
$E$	Energia do fóton
EBE	Evaporação por feixe de elétrons
$E_g$	Energia de <i>gap</i>
EG	Etilenoglicol
In	Elemento químico Índio
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
O	Elemento químico Oxigênio
Sn	Elemento químico Estanho
TCO	Óxidos condutores transparentes
TG	Termogravimetria
Zn	Elemento químico Zinco
$\alpha$	Coeficiente de absorção óptica
$l$	Espessura do filme fino
$\lambda$	Comprimento de onda

## S mario

1 Introdu�o e Motiva�o .....	16
2 Fundamenta�o teórica.....	19
2.1 Células solares .....	19
2.2 �xidos condutores transparentes (TCO).....	21
2.3 �xido de zinco.....	21
2.3.1 Filmes finos de óxido de zinco .....	23
3 Materiais e Técnicas.....	25
3.1 Técnicas de deposi�o.....	25
3.1.1 Técnica de <i>spin-coating</i> .....	26
3.1.2 Técnica de <i>dip-coating</i> .....	27
3.1.3 Evapora�o por feixe de elétrons .....	30
3.2 Técnicas de Caracteriza�o .....	31
3.2.1 Difra�o de Raios X.....	31
3.2.2 Espectroscopia �ptica na região do UV-Vis.....	32
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura- <i>Field Emission Gun</i> (MEV-FEG).....	33
3.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	33
3.2.5 Análises Térmicas .....	34
3.2.6 Fotoluminescência.....	34
4. Procedimento experimental .....	35
4.1 Síntese do óxido de zinco.....	35
4.1.1 Síntese da resina a partir do nitrato de zinco .....	36
4.1.2 Síntese da resina a partir do acetato e do óxido de zinco .....	36
4.1.3 Obten�o do material na forma de p� .....	36
4.2 Deposi�o dos filmes finos .....	37
4.2.1 <i>Spin-coating</i> .....	37
4.2.2 <i>Dip-coating</i> .....	37
4.2.3 Evapora�o por feixe de elétrons.....	38
5. Resultados e discussões .....	39
5.1 �xido de zinco na forma de p�s cerâmicos .....	39
5.2 Filmes finos de óxido de Zinco.....	48
5.2.1 Limpeza do substrato .....	48
5.2.2 <i>Spin-coating</i> .....	48
5.2.3 <i>Dip-coating</i> .....	53

5.2.4 Evaporação por feixe de elétrons .....	60
6. Conclusões .....	67
7. Perspectivas futuras .....	69
REFERÊNCIAS .....	70



## 1 Introdução e Motivação

A relação entre meio ambiente e energia tem ganho destaque nos últimos anos, visto que o aquecimento global assim como as alterações climáticas que vêm acompanhadas de grandes catástrofes ambientais, são causadas, principalmente, pela alta emissão de gases poluentes na atmosfera provenientes da queima de combustíveis fósseis para a produção de energia.

Recentes acontecimentos somados a projeções futuras nada otimistas têm preocupado a população como um todo, e conseqüentemente a comunidade científica, nos últimos anos. Tamanha preocupação acaba por incentivar a pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes alternativas de energia menos poluentes, renováveis e que produzam pouco impacto ambiental.

Uma das alternativas energéticas mais promissoras para solucionar esse problema, é a energia gerada pelo Sol. Além de apresentar diversas vantagens com relação aos outros tipos de energia, há na superfície terrestre uma abundância desse recurso que deve ser aproveitada. Segundo o CRESESB (Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salva Brito), o total de energia solar que incide na superfície da terra em 1 ano é superior a 10.000 vezes o consumo anual de energia bruta da humanidade.

O fato do Brasil ter a maioria de seu território localizado entre o Equador e o Trópico de Capricórnio, o faz um forte candidato para a utilização dessa fonte de energia, principalmente em algumas partes do Nordeste, que chega a equiparar-se a regiões desérticas do mundo.

A Tabela 1, extraída do atlas solarimétrico do Brasil (Tiba, et al., 2000), compara os índices de radiação média anual para determinadas localidades. Como podemos ver algumas regiões no Brasil, como Petrolina-PE, tem um índice de radiação solar médio anual de 19,7 MJ/m<sup>2</sup> que é próximo aos índices de algumas regiões dos EUA e Sudão que são consideradas as mais favoráveis para a utilização desse tipo de recurso.

No entanto, segundo a revista Pesquisa FAPESP de Junho de 2011 a falta de domínio da tecnologia, somado ao elevado custo dos painéis solares, são os maiores obstáculos para que o Brasil e outros países possam aumentar a sua participação na produção e utilização desse tipo de energia.

Diante desse quadro, se faz necessário o desenvolvimento de novas técnicas e a utilização de novos materiais, que podem reduzir o custo das produções de células solares.

Tabela 1- Dados da radiação solar para diversas localidades do mundo (Tiba, et al., 2000)

Localidade	Latitude	$H_h$ (mínimo) (MJ/m <sup>2</sup> )	$H_h$ (máximo) (MJ/m <sup>2</sup> )	$H_h$ (anual) (MJ/m <sup>2</sup> )	$H_{h/\max}/H_{h/\min}$
<i>Dongola-Sudão</i>	19°10'	19,1(Dez)	27,7(Mai)	23,8	1,4
<i>Dagget - USA</i>	34°52'	7,8(Dez)	31,3(Jun)	20,9	4,0
<i>Belém-PA-Brasil</i>	1°27'	14,2(Fev)	19,9(Ago)	17,5	1,4
<i>Florianópolis-PI-Brasil</i>	6°46'	17,0(Fev)	22,5(Set)	19,7	1,3
<i>Petrolina-PE-Brasil</i>	9°23'	16,2(Jun)	22,7(Out)	19,7	1,4
<i>B. J. da Lapa -BA-</i>	13°15'	15,9(Jun)	21,1(Out)	19,7	1,3
<i>Cuiabá-MT-Brasil</i>	15°33'	14,7(Jun)	20,2(Out)	18,0	1,4
<i>B. Horizonte-MG-Brasil</i>	19°56'	13,8(Jun)	18,6(Out)	16,4	1,3
<i>Curitiba-PR-Brasil</i>	25°26'	9,7(Jun)	19,4(Jan)	14,2	2,0
<i>P. Alegre-RS-Brasil</i>	30°1'	8,3(Jun)	22,1(Dez)	15,0	2,7

O óxido de índio dopado com estanho (ITO), tem sido comumente usado como eletrodo transparente em células solares. No entanto seu alto custo motiva a pesquisa em busca de óxidos condutores transparente alternativos, que tenham um alto grau de transparência e baixa resistividade, a fim de substituí-lo (Bhosle, et al., 2007).

O óxido de zinco tem sido estudado como um candidato promissor para substituir o ITO, pois apresenta transmitância óptica na região do visível acima de 80% e baixa resistividade elétrica (Tsay, et al., 2010), além de ser economicamente mais viável, não ser tóxico e possuir alta estabilidade química (Choppali, et al., 2010). Filmes de ZnO têm sido fabricados por diversas técnicas: neste trabalho filmes finos de ZnO puros foram depositados pelas técnicas de *spin-coating*, *dip-coating* e evaporação por feixe de elétron (EBE). As resinas precursoras de ZnO foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos utilizando diferentes precursores de Zn (acetato, óxido ou nitrato de zinco), com a finalidade de investigar

as propriedades estruturais e ópticas dos filmes finos de ZnO. Também, foram estudadas amostras na forma de pó sintetizadas a partir dos três diferentes precursores, objetivando investigar a influência do uso de diferentes precursores em algumas propriedades do ZnO.

O presente trabalho foi dividido em seis partes, conforme o sumário apresentado. No primeiro capítulo apresenta-se a motivação e contextualização da pesquisa, bem como os objetivos gerais e a estrutura da dissertação.

No segundo capítulo são expostas as fundamentações teóricas sobre os principais conceitos envolvidos de forma direta no trabalho. Em um primeiro momento, esse capítulo busca situar a pesquisa em meio ao desenvolvimento e evolução das células solares. Posteriormente, são abordados, os aspectos teóricos e algumas aplicações do óxido de zinco.

No capítulo três são descritos os materiais e equipamentos utilizados na execução do trabalho experimental, bem como as técnicas utilizadas na caracterização das amostras. No quarto capítulo, é apresentada a metodologia empregada no processo de síntese química, utilizada na obtenção das resinas precursoras e dos pós estudados. Os procedimentos experimentais adotados na preparação dos substratos e a metodologia utilizada para a produção dos filmes finos também estão apresentados nesse capítulo.

No quinto capítulo, são apontados e discutidos os resultados obtidos nas diferentes frentes tomadas nesse trabalho. No sexto e último capítulo será apresentada a conclusão geral acrescida de algumas considerações finais referente ao trabalho além de sugestões para investigações futuras. Ao final são listadas as referências bibliográficas utilizadas na pesquisa.

Este trabalho tem como principal objetivo a obtenção de filmes finos de óxido de zinco com alto grau de transparência para a utilização como óxido condutores transparentes aplicados à células solares. Bem como um estudo da influência da técnica utilizada na deposição das amostras, sobre as características e propriedades estruturais, ópticas e morfológicas dos filmes. Com o objetivo de investigar a influência do precursor de zinco utilizado na síntese, nas propriedades do óxido de zinco, também foram estudadas amostras na forma de pó cerâmico em termos de caracterização estrutural, microestrutural e óptica.

## 2 Fundamentação teórica

### 2.1 Células solares

As células solares estão divididas em três categorias, sendo chamadas de primeira, segunda e terceira geração, de acordo com o tipo de tecnologia utilizada. As primeiras células solares desenvolvidas (primeira geração), baseadas em silício cristalino, ocupam atualmente cerca de 90% da produção fotovoltaica (Bagnall e Boreland, 2008). O alto grau e maturidade do conhecimento da tecnologia empregada nas células da primeira geração permitem a fabricação de módulos fotovoltaicos em escala comercial com eficiência de 21%. No entanto o alto consumo de energia utilizado no processo de fabricação desses dispositivos influencia significativamente no elevado preço dos painéis solares

As células da segunda geração, baseada na tecnologia de filmes finos, são obtidas por meio da deposição de camadas muito finas de semicondutores como o silício amorfo, cádmio telúrio (CdTe) ou cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) em substratos de baixo custo. Apesar de fornecer uma significativa redução no custo em comparação com a geração anterior, a tecnologia de filmes finos apresentou baixos resultados de eficiência em grande escala.

Visando então melhorar o desempenho das células solares e manter, simultaneamente, o baixo custo de fabricação, foram desenvolvidas as células da terceira geração. Baseadas na junção de camadas de diferentes semicondutores, essa tecnologia faz com que uma corrente maior, quando comparada às células das gerações anteriores, seja produzida, permitindo assim alta eficiência mesmo em grande escala (Karam, et al., 1999).

As células solares têm sido objeto de estudo de muitas universidades, e a busca por novos dispositivos cada vez mais baratos e mais eficientes faz com que uma nova geração esteja a emergir. O horizonte para essas novas tecnologias contempla também as células solares sensibilizadas com corantes (CSSC) (Figura1). Essa tecnologia que envolve a absorção da luz através de corantes tem sido investigada desde que Michael Graetzel inventou um dispositivo baseado em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados com corantes, que seguem a idéia do fenômeno da fotossíntese na conversão e armazenamento de energia solar (Nazeeruddin, 2004). Apesar de ainda pouco eficientes, as *dye-sensitized solar cells* têm recebido

grande atenção devido à relação custo-benefício já que são produzidas utilizando matérias-primas de baixo custo, quando comparadas com as células da primeira geração. Além do mais, essas células podem apresentar a aparência de um vidro transparente colorido o que permite a transmissão da fração da luz incidente não aproveitada na conversão de energia elétrica, possibilitando assim a aplicação em janelas, fachadas de casas e edifícios.

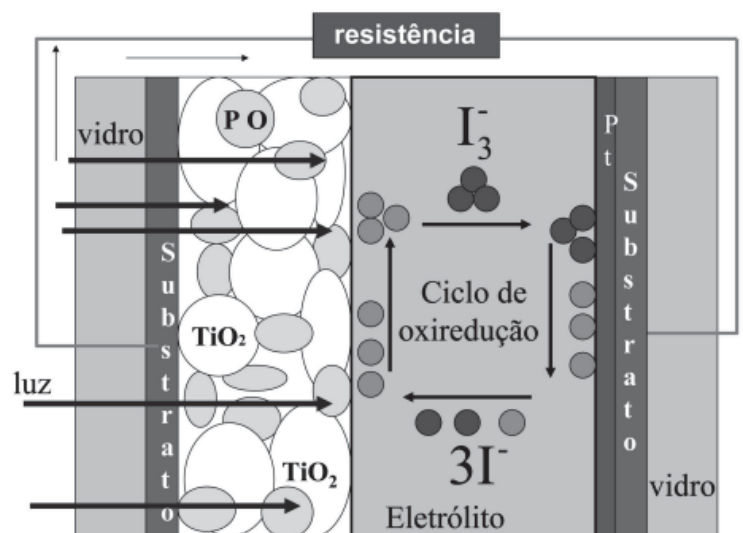


Figura 1 - Representação de uma célula solar sensibilizada com corante (CSCC) (Agnaldo, et al., 2006)

Na Figura 1 está representado um esboço de uma célula solar sensibilizada com corante. Pode-se notar que ela é composta por duas placas de vidro, as quais são recobertas por um substrato de um óxido condutor transparente. Sobre a superfície condutora de um desses substratos há depositado nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com elevada área superficial dopado com um corante sensibilizador que absorve a luz na sua cor específica, formando assim o eletrodo negativo. A placa de vidro da outra extremidade possui uma fina camada catalisadora de platina ou grafite que exerce o papel de eletrodo positivo da célula. Ambas as partes, como pode ser observado na Figura a cima, são colocadas em contato através de um eletrólito líquido não aquoso que contém íons de iodo e triiodeto em solução.

De forma simplificada a conversão de luz em energia nas células solares sensibilizadas com corante, se dá a partir da absorção da luz incidente pelo corante, sendo que os elétrons que se encontram no nível de valência do corante podem ser excitados para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , surgindo assim, buracos nas moléculas do corante, que são preenchidos rapidamente pelos íons de iodo que

estão no eletrólito. Os íons de iodo,  $I^-$  se juntam ao preencherem os buracos dos pigmentos e são convertidos em  $I_3^-$  dentro de eletrólito de forma regenerativa. O processo inverso ocorre no eletrodo positivo, quando recebe elétrons, completando o ciclo através do circuito externo. (Agnaldo, et al., 2006)

## 2.2 Óxidos condutores transparentes (TCO)

Um amplo número de materiais, que apresentam alta transmitância óptica na região visível e baixa resistividade elétrica são classificados como óxidos condutores transparentes –TCO (*Transparent Conducting Oxide*) (Clatot, et al., 2011). O ZnO, SnO<sub>2</sub>, CdO e Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são exemplo de materiais que possuem transmitância óptica acima de 80%, resistividade elétrica da ordem de  $10^{-3}\Omega$  e energia de *band gap* em torno de 3eV, o que os tornam excelentes candidatos para a utilização como TCO (King e Veal, 2011).

Descobertos a mais de um século, tais óxidos são capazes de conduzir eletricidade e simultaneamente apresentar transparência, e têm ganho destaque nos últimos anos, por serem componentes essenciais em uma grande variedade de dispositivos eletro-eletrônicos tais como os de telas planas, telas sensíveis ao toque, células solares, onde atuam como contatos elétricos transparente ou eletrodos (Guillén e Herrero, 2011).

Com novas tecnologias emergentes, a busca por esses materiais tem aumentado significativamente visto que, inúmeros dispositivos óptico-eletrônicos que requerem contatos transparentes vêm sendo desenvolvidos (Minami, 2005). O ITO é o material mais comumente utilizado como TCO (Clatot, et al., 2011). No entanto a escassez e conseqüentemente o alto custo do índio tem aumentado a demanda pela busca e desenvolvimento de óxidos alternativos que possam substituí-lo.

## 2.3 Óxido de zinco

O óxido de zinco tem *band gap* direto de 3.37eV em temperatura ambiente e apresenta propriedades elétricas e ópticas de semicondutores do tipo II-VI (Milão, et al., 2010). Tais propriedades favorecem a sua utilização como TCO, seu baixo custo e pela disponibilidade de matéria prima ele tem sido estudado como um candidato promissor para a substituição do ITO.



O ZnO pode se cristalizar em três diferentes estruturas cristalinas, *wurtzite*, *zincblende* ou *rocksalt* (Dixit, et al., 2011), sendo que a fase hexagonal do tipo *wurtzita* (Figura 2), é mais comumente encontrada devido a sua grande estabilidade à temperatura ambiente. Tal estrutura possui dois diferentes parâmetros de rede, sendo que  $a=b \neq c$  e  $\alpha = \beta \neq \gamma$  onde  $a=3,25\text{Å}$ ,  $c=5,12\text{ Å}$ ,  $\alpha=90^\circ$  e  $\gamma=120^\circ$  (McCluskey e Jokela, 2009).

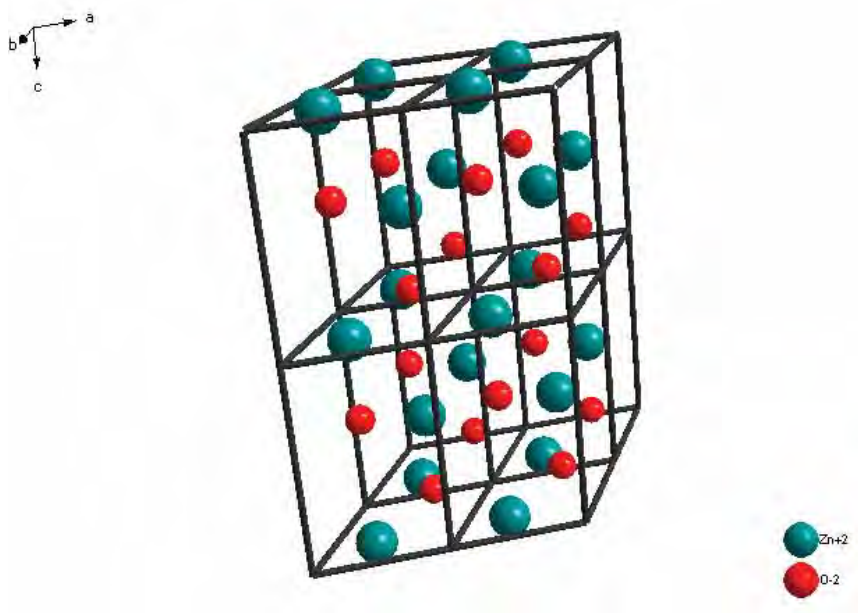


Figura 2 -Estrutura do ZnO do tipo Wurtzita

Na literatura, têm sido reportados vários métodos de síntese para a obtenção do óxido de zinco, na forma de pó ou filme fino, como por exemplo, sol gel (Yang, et al., 2010), hidrotermal (Liang, et al., 2005), método dos precursores polimérico (C. Sánchez, et al., 2010) entre outros, sendo que as propriedades dos materiais dependem fortemente de alterações no processo de síntese e suas variáveis (Ankica, et al., 2011).

O papel de diferentes parâmetros na síntese do óxido de zinco tem sido investigado e citado em diversos trabalhos como, por exemplo, no trabalho de Ming Yang et al. (Yang, et al., 2006), onde sintetizaram o ZnO através do método hidrotermal utilizando dois diferentes precursores, acetato de zinco e nitrato de zinco. Por meio dos resultados obtidos os autores puderam constatar a importância do efeito do precursor utilizado na determinação da morfologia obtida.

Mudanças na morfologia com relação a variáveis na síntese também foram relatadas por Cho et al. (Cho, et al., 2009) que estudaram o efeito do precursor de ácido cítrico e vários outros citratos na formação de cristais de ZnO sintetizado pelo método solvotermal e constataram uma forte dependência do citrato utilizado não só na morfologia obtida como também na nucleação e crescimento dos cristais de óxido de zinco.

### **2.3.1 Filmes finos de óxido de zinco**

De maneira geral, a produção dos filmes finos se dá através da deposição de um material na forma líquida, na forma de vapor ou na forma de plasma, sobre uma base de deposição, denominada de substrato. Filmes finos de óxido de zinco têm sido preparados por diversas técnicas de deposição como: deposição por laser pulsado (PLD) (Clatot, et al. 2011), *sputtering* (Prepelita, et al., 2010), deposição por plasma e feixe de elétrons,(EBE) (Falcão, et al., 2011), *spin-coating* (Tsay, et al., 2010) e *dip-coating* (Karst, et al., 2011).

Como foi visto anteriormente, devido a sua alta transmitância óptica e baixa resistividade, filmes de óxido de zinco tem atraído a atenção especialmente para aplicações em dispositivos ópticos eletrônicos, materiais condutores transparentes e células solares (Ahmad e Zhu, 2010). Como por exemplo, no trabalho de McLachlan e colaboradores (McLachlan, et al., 2011) , os autores produziram, filmes de óxido de zinco por deposição eletroquímica para aplicação em eletrodos condutores transparentes.

Estudos recentes na literatura têm obtido com sucesso filmes finos de alta transparência. Linhua Xu e colaboradores (Xu, et al., 2011), investigaram a influência da espessura nas características óptica dos filmes obtido (Figura 3). Sendo que as espessuras obtidas foram de 90, 180, 270 e 360 nm para as amostras A, B, C e D respectivamente. De acordo com o autor todos os filmes apresentaram alta transmitância óptica na região visível, em torno de 83%, independente da espessura obtida.



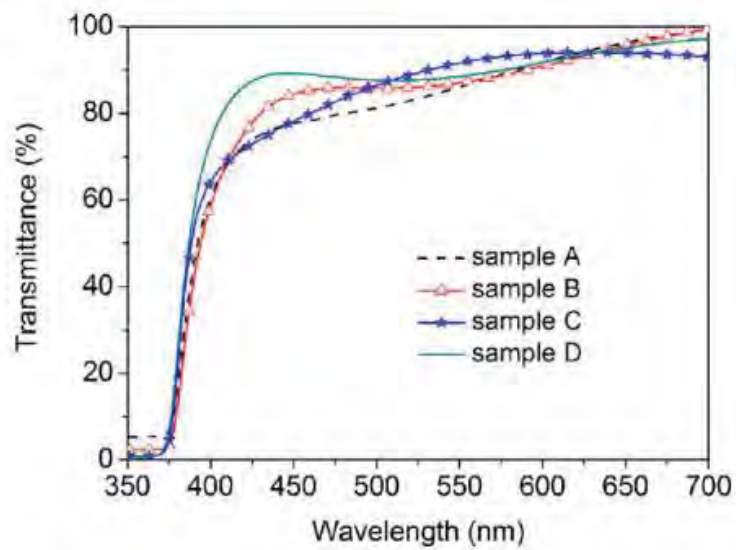


Figura 3 -Transmitância dos filmes de ZnO com diferentes espessuras (Xu, et al., 2011)

Embora haja na literatura diversos trabalhos que retratam diferentes métodos de síntese, propriedades e aplicações do óxido de zinco, a alta flexibilidade de suas propriedades permite aplicações nas mais diversificadas áreas do conhecimento, o que o torna um assunto novo e atual possibilitando ainda novas publicações no tema.

### 3 Materiais e Técnicas

#### 3.1 Técnicas de deposição

O processo de deposição de filmes pode ser dividido em duas categorias. A primeira, conhecida como processo químico, engloba, entre outras, as técnicas de deposição química a partir da fase a vapor e a deposição a partir de líquidos. Já a segunda categoria, na qual se encontram as técnicas de deposição por feixe de elétrons e *sputtering*, é denominada de processo físico ou deposição física a vapor.

No processo químico, a técnica de deposição de solução química é um método comumente utilizado para a fabricação de filmes finos, por ser um método rápido, de baixo custo e de fácil controle estequiométrico, apresentando vantagens em relação às técnicas de deposição física. O processo de formação dos filmes finos através desta técnica pode ser apresentado, simplificada, em apenas quatro etapas, está esquematizada na Figura 4.

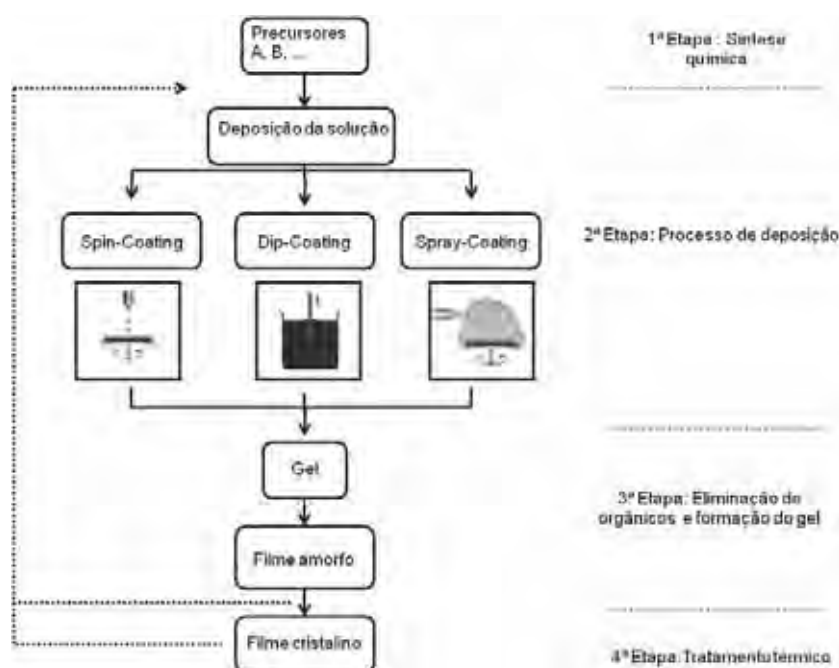


Figura 4 - Processo de formação de filmes finos através da deposição de solução química (modificado de DOS SANTOS, C.M. 2007)

A primeira etapa consiste na síntese química da solução precursora que será utilizada para a deposição. Na segunda etapa a resina obtida anteriormente é

depositada no substrato, através da técnica escolhida, como por exemplo, *dip-coating*, *spin-coating* ou *spray-coating*. Em seguida, há o processo de remoção dos compostos orgânicos presentes na amostra e a formação de gel. Para concluir o processo de formação do filme fino, na quarta etapa é feito um tratamento térmico para que ocorra a cristalização do filme fino sobre o substrato (Schwartz, et al., 2004).

### 3.1.1 Técnica de *spin-coating*

Extensamente utilizado, o *spin-coating*, é um procedimento utilizado para a produção de filmes finos que pode ser descrito em três etapas. Na primeira etapa, ilustrada na Figura 5, uma pequena quantidade de solução, com o auxílio de uma pipeta, é depositada no centro de um substrato situado em um porta-substrato giratório ligado a uma bomba mecânica de vácuo, a fim de conservá-lo preso durante a rotação.



Figura 5 - Primeira etapa (*spin-coating*): Deposição de solução química sobre o substrato (Brewer Science, 2006)

Na próxima etapa, ilustrada pela Figura 6, o substrato é posto em rotação, por velocidade e tempo determinado que podem variar de acordo com as características do fluido e do substrato, sendo que o ajuste da velocidade de rotação e do tempo escolhido para este passo é o fator que define a espessura final do filme. De forma geral, para velocidades de rotação mais altas e tempos mais longos filmes menos espessos são produzidos.



Figura 6 - Segunda etapa (*spin-coating*): Espalhamento da solução química sobre o substrato (Brewer Science, 2006)

Ilustrada na Figura 7, a terceira e última etapa consiste na evaporação do solvente utilizado na síntese química, para a formação do material depositado sobre o substrato. Para finalizar o processo de produção de filmes finos o substrato já com o material depositado deve passar por um processo de tratamento térmico para que ocorra a cristalização do material e, portanto, a formação do filme fino.



Figura 7 - Terceira etapa (*spin-coating*): evaporação do solvente contido sobre o substrato (Brewer Science, 2006)

Para a obtenção dos filmes pela técnica de *spin-coating* foi utilizado um equipamento *spin coater* modelo KW4, fabricado pela empresa Chemat Technology, inc, disponível no Laboratório de Materiais Eletrônicos –UNESP- Bauru. Figura 8



Figura 8 – *Spin Coater*, Model KW4, Chemat Technology INC

### 3.1.2 Técnica de *dip-coating*

Por ser uma técnica de deposição simples e de baixo custo, o *dip-coating* tem sido muito utilizado na produção de filmes finos. Esse processo de deposição pode ser descrito simplificadaamente em três etapas apresentadas a seguir. A primeira

etapa ilustrada na Figura 9 consiste em mergulhar verticalmente o substrato na solução precursora e em seguida, retirá-lo do líquido com velocidade controlada.

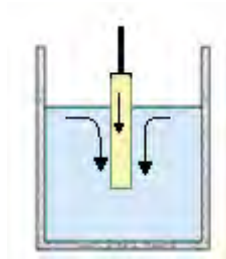


Figura 9 - Primeira etapa (*dip-coating*): Imersão do substrato na solução precursora (modificado de SENTANIN, F.C., 2008)

Três eventos estão envolvidos na segunda etapa ilustrada na Figura 10: a retirada do substrato da solução precursora com velocidade controlada, a deposição da camada e a drenagem onde ocorre o escoamento da solução. A escolha de uma determinada velocidade é de fundamental importância, pois, assim como no *spin-coating*, tem influência direta na espessura dos filmes obtidos, de maneira que quanto maior a velocidade, filmes mais espessos são obtidos.

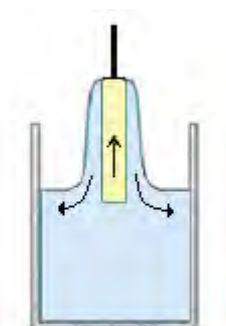


Figura 10 - Segunda etapa (*dip-coating*): Emerção, deposição e drenagem (modificado de SENTANIN, F.C., 2008)

Na última etapa do processo, como pode ser visualizado na Figura 11, ocorre ainda a drenagem do excesso da solução remanescente e posteriormente a evaporação dos solventes utilizados na síntese química. Assim como na técnica de deposição por *spin-coating*, realizadas essas três etapas o substrato já com o material depositado deve passar por tratamento térmico afim de que ocorra a cristalização do material. Para a obtenção de filmes mais espessos o processo de

deposição pode ser repetido a fim de obter a espessura desejada, para ambas as técnicas.

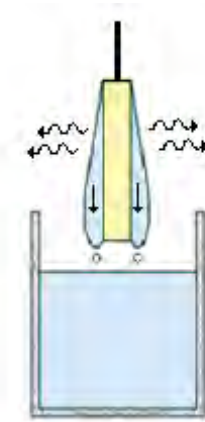


Figura 11 - Terceira etapa (*dip-coating*): Drenagem e evaporação (modificado de SENTANIN, F.C., 2008)

Todo o processo de deposição por *dip-coating* foi realizado em uma sala limpa disponível do Instituto de física de São Carlos- USP. Figura 12



Figura 12 - Equipamento *Dip-Coating*

### 3.1.3 Evaporação por feixe de elétrons

A técnica de deposição por feixe de elétron é uma técnica, que vem sendo utilizada para a obtenção de filmes finos. Como foi visto anteriormente esta técnica faz parte da categoria de deposição dos processos físicos, também conhecido como processo de deposição física a vapor.

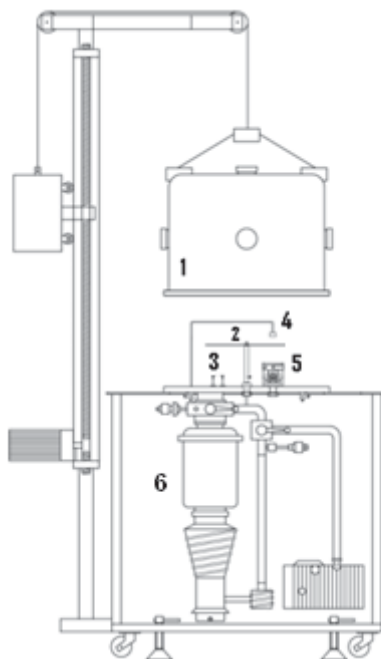


Figura 13 - Esquema do equipamento utilizado na deposição por EBE (De Vicente, et al., 2004)

O sistema de deposição representado na Figura 13 é composto por: câmara de alto vácuo (1), onde ocorre todo o processo de evaporação e deposição do filme; porta substrato (2), o qual fica localizado acima da região onde é colocado o cadinho contendo o material a ser evaporado (3); medidor de espessura (4), utilizado para o controle de alguns parâmetros de deposição; fonte do feixe de elétron (5), utilizado no aquecimento do material; e por último o sistema de vácuo (6) (De Vicente, et al., 2004).

As etapas envolvidas no processo de deposição são simples. Primeiro o material, fonte do filme, a ser evaporado é posto em um cadinho. Um feixe de elétron que é então acelerado incide no material elevando sua temperatura o que causa sua vaporização. Partículas evaporadas do material são transportadas até o substrato, onde ocorre a condensação e assim a formação do filme. Para finalizar o processo de produção dos filmes um tratamento térmico é realizado a fim de se



obter um filme cristalino. No caso do óxido de zinco, após a deposição, os filmes apresentam coloração preta, devido à deficiência de oxigênio e ao grande número de defeitos (Agarwal, et al., 2006), sendo que, após o tratamento térmico os filmes ficam totalmente transparentes.

O equipamento utilizado no processo de deposição por feixe de elétrons (De Vicente, et al., 2004) encontra-se no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP). (Figura 14)



Figura 14 - Foto do equipamento de deposição por feixe de elétrons (EBE)

## 3.2 Técnicas de Caracterização

### 3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X, DRX (*X-Ray Diffraction*), é uma importante ferramenta utilizada na caracterização estrutural dos materiais, que vem sendo utilizada em diversas áreas do conhecimento. A análise detalhada dos difratogramas obtidos nas medições realizadas permite a identificação das fases cristalinas presentes no material, visto que os planos de difração e suas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada sistema de ordenação.

As medidas de difração de raios X foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV do Instituto de Física de São Carlos. A radiação utilizada foi de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5405\text{\AA}$ ), com detecção em  $2\theta$  variando  $20$  a  $80^\circ$ , com velocidade de  $2^\circ\text{min}^{-1}$  e passo de  $0,02^\circ\text{min}^{-1}$ .



### 3.2.2 Espectroscopia óptica na região do UV-Vis

As análises por espectroscopia óptica na região do UV-Vis permitiram obter e avaliar o valor do *band gap* óptico para todas as amostras produzidas.

A expressão 1 tem sido utilizada para estimar o valor do *band gap* de materiais com transição direta, como no caso do óxido de zinco,

$$\alpha E = A(E - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

onde  $n$  pode assumir diferentes valores sendo que uma boa linearidade foi observada para  $n = 1$  nos casos de transição direta (Dutta, et al., 2007),  $E (= hv/\lambda)$  é a energia do fóton,  $A$  uma constante de proporcionalidade e  $\alpha$  é o coeficiente linear de absorção descrito pela expressão,

$$\alpha = \frac{2,3026xA_b}{l} \quad (2)$$

onde,  $A_b$  é o resultado de medida de absorbância e  $l$  a espessura do filme fino (Todi, et al., 2011). Para a determinação de  $E_g$  partindo da expressão 1 temos:

$$(\alpha E)^2 = E - E_g \quad (3)$$

A partir de um gráfico de  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  é possível obter o valor do *band gap* fazendo a extrapolação da reta para  $\alpha E = 0$  onde  $hv = E_g$ .

As medidas de transmitância e absorbância óptica da região do UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro UV Mini 1240 – 40 UV-Vis Spectrophotometers, da marca Shimadzu, do Grupo de Materiais Avançados (MAv) da UNESP/Bauru. As medidas foram realizadas na região espectral de 200 a 800nm a temperatura ambiente.

### **3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura- *Field Emission Gun* (MEV-FEG)**

Hoje em dia, onde cada vez mais se faz necessário o estudo e a compreensão de fenômenos que ocorrem em escalas submicrométrica, a microscopia eletrônica tem se tornado uma importante ferramenta de caracterização na pesquisa. Esta técnica, que é capaz de aumentos superiores aos conseguidos através da microscopia óptica, permite uma análise microestrutural do material, em qualquer fase do desenvolvimento do trabalho.

Nesse trabalho, em um primeiro momento, técnica de microscopia eletrônica se fez necessário para compreendermos a correlação entre a morfologia e as propriedades apresentadas pelo ZnO. Posteriormente, avaliou-se através da seção transversal, a espessura e aderência do filme ao substrato.

Para a obtenção das imagens, as amostras foram preparadas com a adição de uma pequena quantidade de amostra em um béquer contendo acetona, que foi então submetido ao ultra-som por 10 minutos. Em seguida a solução foi gotejada sobre um substrato de silício o qual foi devidamente colado com uma fita de carbono sobre um porta-amostra (*stub*). Após a secagem da solução no substrato, foi realizado o contato elétrico através da aplicação de tinta prata condutora em uma das extremidades do substrato.

As imagens aqui apresentadas foram obtidas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um microscópio eletrônico de varredura contendo canhão de emissão por campo (FEG), da marca FEI-Philips, modelo XL30.

A espessura dos filmes foi estimada através de uma imagem da seção transversal obtido no microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM) FEI, Inspect F50. Disponível no Laboratório Interdisciplinar Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em São Carlos.

### **3.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

A técnica de microscopia de força atômica (Atomic Force Microscope- AFM) permite a análise de propriedades morfológicas e de superfície do material objeto de estudo, tais como análise de grãos, morfologia da superfície e rugosidade. Neste trabalho, a microscopia de força atômica foi empregada com o objetivo de verificar a influência do precursor utilizado na morfologia das superfícies dos filmes finos de ZnO

preparados por *dip-coating*, bem como analisar a morfologia da superfície e a rugosidades dos filmes obtidos pelas diferentes técnicas de deposição.

As imagens aqui apresentadas foram obtidas em um equipamento da marca *Digital Instruments*, modelo Nanoscope IIIa disponível no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

### **3.2.5 Análises Térmicas**

As caracterizações dos pós precursores de óxido de zinco por análise térmica foram realizadas através das técnicas de termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Estas análises foram utilizadas a fim de traçar o perfil térmico de decomposição do material, tais como: eliminação da água adsorvida na superfície, eliminação da matéria orgânica e oxidação dos cátions, que ocorrem em regiões bem distintas de temperatura.

As medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA) foram realizadas na faixa de temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Para as análises da TG e DTA utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH, TG 209 e TA Instruments, DSC 2920 respectivamente, disponível no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP).

### **3.2.6 Fotoluminescência**

A emissão fotoluminescente de semicondutores é uma propriedade importante, pois pode fornecer informações sobre defeitos presentes no material (Lima, et al. 2008). Os espectros de fotoluminescência foram obtidos à temperatura ambiente, em um equipamento com um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 controlado por meio de um microcomputador. Foram utilizados dois comprimentos de onda de excitação de 350 e 413nm de um laser de íons de kriptônio com potência de saída de 200 a 800 mW. As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP).

## 4. Procedimento experimental

Para as técnicas de formação de filmes finos a partir da deposição de solução química há na literatura relatos do uso de diferentes precursores na síntese química, acetato de zinco (Karst, et al., 2011) e nitrato de zinco (Choppali, et al., 2010), para a obtenção do óxido de zinco.

Neste trabalho as resinas precursoras de ZnO, utilizadas para a deposição dos filmes, foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos utilizando diferentes precursores de Zn (óxido, nitrato e acetato de Zn). Também foram obtidas amostras na forma de pó, sintetizado com os três diferentes precursores, visando um estudo aprofundado da influência do precursor utilizado nas propriedades do material.

Os filmes finos de ZnO puro foram depositados pelas técnicas de *spin-coating*, *dip-coating* e Evaporação por feixe de elétrons, com a finalidade de investigar as propriedades estruturais, morfológicas, e ópticas dos filmes finos de ZnO preparado por diferentes técnicas e diferentes precursores.

### 4.1 Síntese do óxido de zinco

Como já foi dito anteriormente três resinas foram sintetizadas a partir de diferentes precursores, acetato de zinco, óxido de zinco e nitrato de zinco. Os óxidos precursores utilizados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Tabela dos reagentes precursores utilizados para a preparação de resinas precursoras de ZnO

Precursor	Formula Química	Fornecedor	Pureza
Acetato de Zinco	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Aldrich	98%+
Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3) \cdot 6H_2O$	Vetec	P.A
Óxido de Zinco	ZnO	Aldrich	99%+

Para a preparação das resinas precursoras de ZnO, através do método dos precursores poliméricos, quantidades estequiométricas do precursor (acetato, óxido ou nitrato de zinco) e ácido cítrico foram pesados, de forma que a quantidade de ácido cítrico respeitasse a proporção de um mol de metal para três mols do mesmo ácido em todas as amostras. A relação entre a quantidade em massa de ácido cítrico e etilenoglicol utilizada foi de 60/40, considerado o estudo de otimização do material (Tai e Lessing, 1992.).

#### **4.1.1 Síntese da resina a partir do nitrato de zinco**

O ácido cítrico e o respectivo precursor foram dissolvidos em aproximadamente 200 ml de água, sob constante agitação a 100 °C por aproximadamente quinze minutos, obtendo assim uma solução homogênea e transparente. Em seguida sob agitação constantemente, adicionou-se o etilenoglicol e a temperatura foi elevada para 150 °C.

#### **4.1.2 Síntese da resina a partir do acetato e do óxido de zinco**

O ácido cítrico foi dissolvido em aproximadamente 200ml de água em um béquer. Separadamente o óxido e o acetato de zinco foram dissolvidos em 15 ml de ácido nítrico com temperatura e agitação constante. Depois de dissolvidos as soluções homogêneas e transparentes foram misturadas no recipiente de solução aquosa de ácido cítrico, a temperatura foi mantida a 100°C, esse sistema permaneceu em agitação por aproximadamente quinze minutos. O etilenoglicol foi então adicionado, com a proporção AC:EG citado no item 4.2 e com os mesmos parâmetros e temperatura utilizados na síntese descrita no item 4.2.1. Então com a retirada da maior parte da água contida na solução das três amostras, foram obtidas as resinas poliméricas.

#### **4.1.3 Obtenção do material na forma de pó**

Essa etapa do trabalho é de suma importância para a compreensão dos efeitos que diferentes precursores causam nas propriedades do material, a partir de técnicas de caracterizações diferenciadas das realizadas para os filmes.

Os mesmos procedimentos citados nos tópicos 4.2.1 e 4.2.2 foram realizados para a obtenção do material na forma de pó. No entanto, após a retirada da maior parte da água, os géis precursores foram levados a mufla por 2 horas a 250°C para a secagem completa e eliminação de compostos orgânicos. A taxa de aquecimento utilizada nesse tratamento inicial foi de 10°C/min, resultando assim um material na forma de pó.

Os pós cerâmicos resultantes foram macerados em um almofariz de ágata até que ficassem homogêneos. Para a obtenção da fase cristalina todas as amostras passaram por um tratamento térmico a 700°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

## 4.2 Deposição dos filmes finos

### 4.2.1 Spin-coating

A fim de otimizar as variáveis de deposição dos filmes pela técnica de spin-coating foram produzidas amostras com cinco parâmetros de deposição diferente, mantendo constante a resina precursora utilizada, sintetizada a partir do óxido de zinco.

As amostras foram produzidas a partir de repetidos ciclos de deposições onde a resina foi depositada com parâmetros como, velocidade e tempo de rotação pré determinados, em seguida, a amostra foi levada à mufla, tratada a 300°C por 30min a uma taxa de aquecimento de 1°C/min e posteriormente elevada a 550°C a 5°C/min permanecendo a essa temperatura por 2 horas, para a cristalização do filme. Os parâmetros de deposição utilizados nessa técnica, bem como as características das amostras sintetizadas, encontram-se detalhados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de deposição e características das amostras obtidas por spin-coating

Nome da amostra	Viscosidade	Velocidade de deposição		Nº de camadas
		1º	2º	
Sc_10_5000_4	0,01 Pa.s	600rpm/10s	5000rpm/15s	4
Sc_10_1500_4	0,01 Pa.s	500rpm/9s	1500rpm/30s	4
Sc_10_1500_10	0,01 Pa.s	500rpm/9s	1500rpm/30s	10
Sc_21_5000_3	0,02 Pa.s	300rpm/30s	5000rpm/30s	3
Sc_20_1700_4	0,02 Pa.s	500rpm/9s	1700rpm/30s	4

### 4.2.2 Dip-coating

Foram produzidas três amostras com parâmetros de deposição, como a viscosidade e velocidade de emersão controlados e mantidos constantes, alterando apenas a resina precursora utilizada, sintetizadas a partir do acetato, nitrato e óxido de zinco.

Como um dos objetivos do trabalho também é comparação de resultados obtidos a partir de diferentes técnicas de deposição as amostras obtidas por *dip-coating* passaram pelo mesmo tratamento térmico utilizado nas amostras sintetizadas por *spin-coating*. Sendo assim, após a deposição de cada camada o

conjunto filme mais substrato foi levado a mufla, tratados a 300°C por 30min a uma taxa de aquecimento de 1°C/min e posteriormente elevados a 550°C a 5°C/min permanecendo a essa temperatura por 2 horas. A viscosidade e a velocidade utilizada nas deposições foram de 11,4 cP e 0,7 mm/min, respectivamente, como descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de deposição e características das amostras obtidas por *dip-coating*

Nome da amostra	Precursor utilizado	Viscosidade	Velocidade de	
			deposição	Nº de camadas
Dc_ac	Acetato de Zinco	11 cP	0,7mm/min	2
Dc_ni	Nitrato de Zinco	11 cP	0,7mm/min	2
Dc_ox	Óxido de Zinco	11 cP	0,7mm/min	2

#### 4.2.3 Evaporação por feixe de elétrons

Como foi dito anteriormente um dos principais objetivos desse trabalho é comparação dos resultados obtidos a partir de diferentes técnicas de deposição. Portanto, nesse trabalho, também foram produzidos filmes finos de óxido de zinco depositados pela técnica de evaporação por feixe de elétrons a fim de comparar os resultados com os aqueles obtidos por métodos químicos de deposição.

Para a conformação da pastilha (pastilhador de 6mm) utilizada como fonte alvo para a deposição do filme, foi utilizada uma massa de 1,2002g de pó cristalino de ZnO. A câmara foi levada a vácuo de  $10^{-6}$  torr. A tensão e a corrente utilizadas foram de 5.58 Kv e 26mA respectivamente.

Através dessa técnica três diferentes tempos de deposição foram realizados, mantendo constantes os demais parâmetros citados a cima, com o intuito de obter espessuras semelhantes às alcançadas pelas técnicas químicas para que resultados obtidos pudessem ser comparados de forma mais apropriada. Sendo assim, foram realizadas deposições com 20 , 30 e 60 segundos, sendo que as espessuras obtidas a partir dos parâmetros utilizados para cada tempo de deposição foram de 120, 450 e 680 nm, respectivamente.

## 5. Resultados e discussões

### 5.1 Óxido de zinco na forma de pós cerâmicos

Os difratogramas de raios X dos pós sintetizados a partir dos diferentes precursores de ZnO, calcinados a 700°C, estão apresentados na Figura 15. A nomenclatura utilizada para estas amostras, sintetizadas, a partir do acetato, nitrato e óxido de zinco, foram respectivamente, Pc\_ac, Pc\_ni e Pc\_ox.

Pode-se observar que, independente do precursor utilizado, houve a formação da fase desejada do óxido de zinco sem evidências de formação de fase secundária. Todos os picos de difração foram atribuídos à estrutura hexagonal *wurtzita* do ZnO, de acordo com a ficha JCPDS: 36-1451.

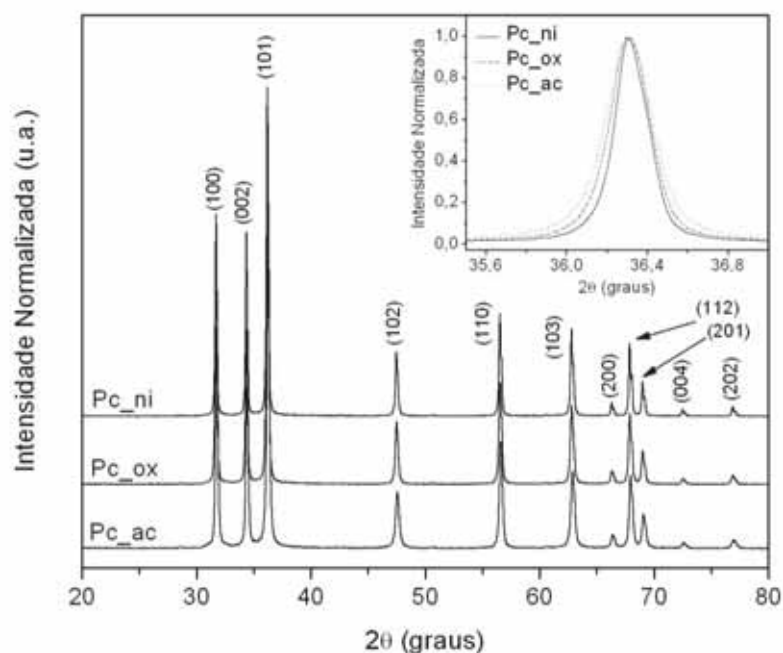


Figura 15 - Difratogramas dos pós de ZnO sintetizados a partir de diferentes precursores, o detalhe mostra a intensidade normalizada do plano cristalográfico (101)

Os difratogramas também foram utilizados para o cálculo do tamanho médio do cristalito a partir da largura a meia altura do pico mais intenso (equação de Scherrer) referente ao plano cristalográfico (101) demonstrado no detalhe da Figura 15. Os valores obtidos foram de 34.93, 57.67 e 40.51 nm para as amostra Pc\_ac, Pc\_ni e Pc\_ox, respectivamente.

Nas Figuras 16, 17 e 18 estão ilustradas as microscopias eletrônicas de varredura para o óxido de zinco sintetizado a partir do acetato, nitrato e óxido de zinco, respectivamente.



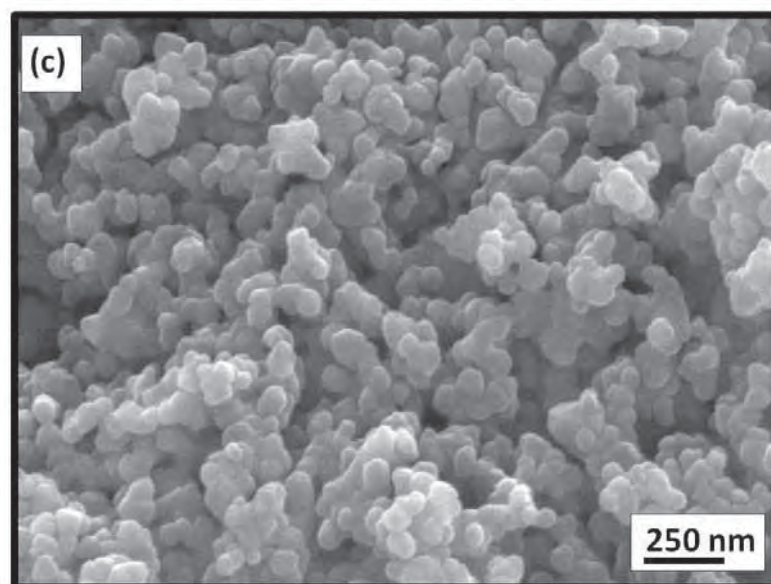
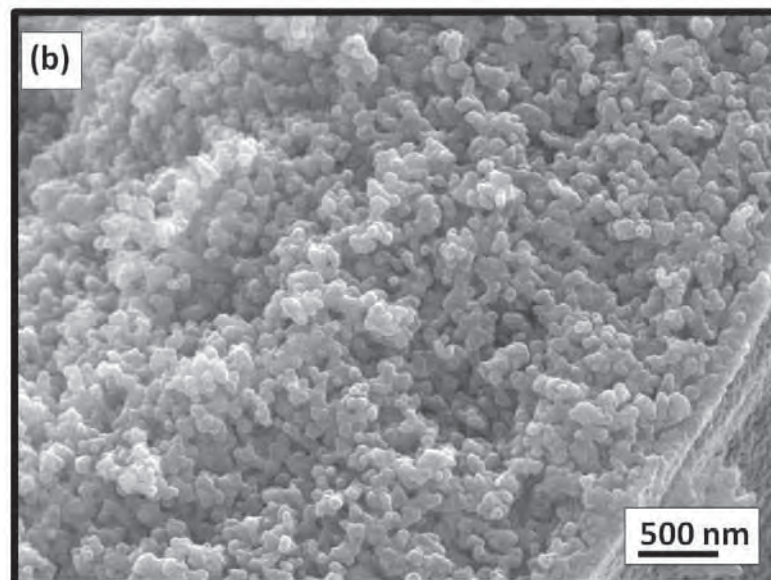
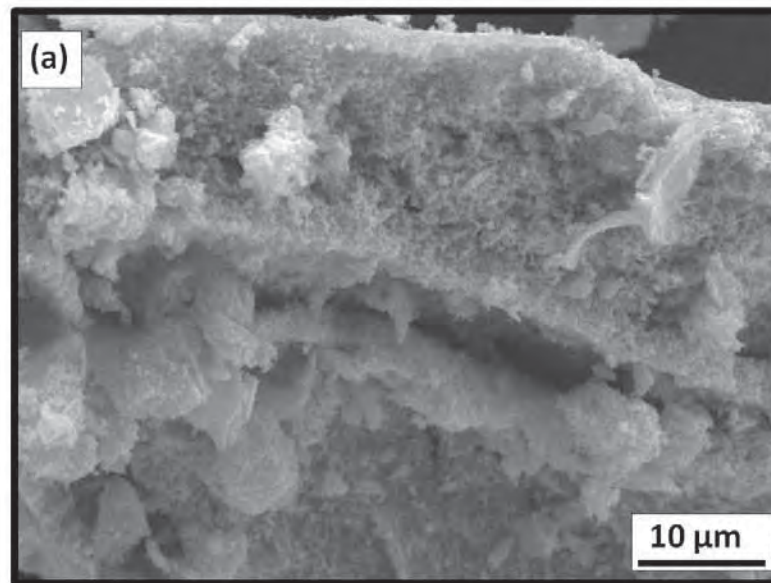


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Pc\_ac.

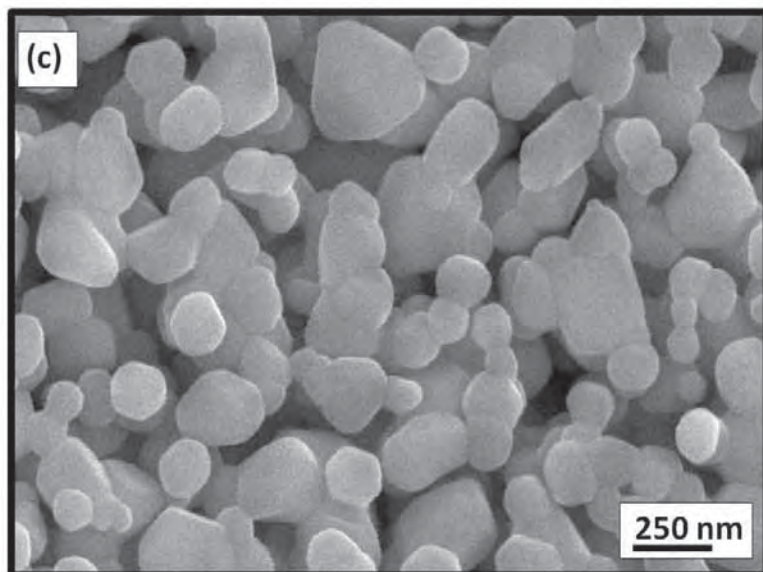
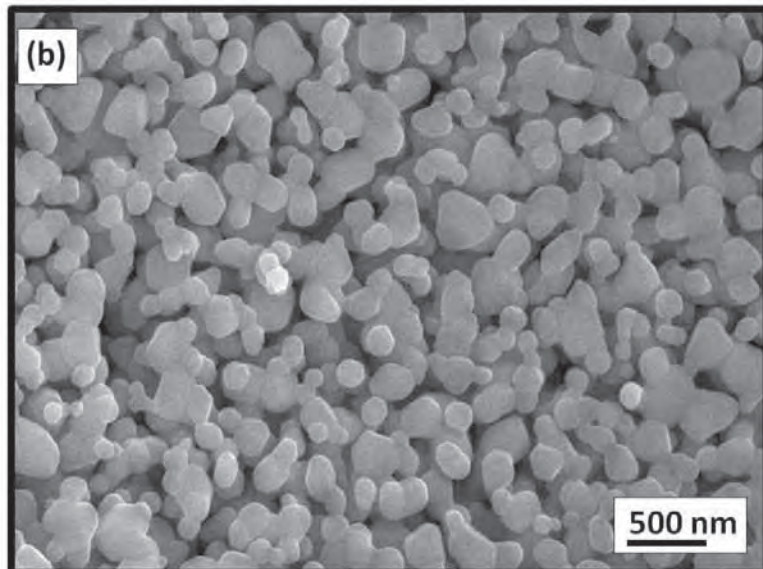
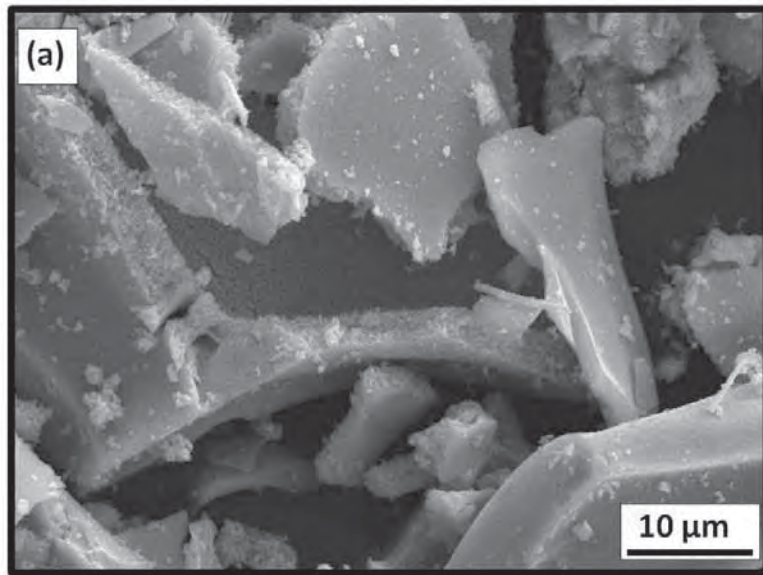


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Pc<sub>n</sub>i.



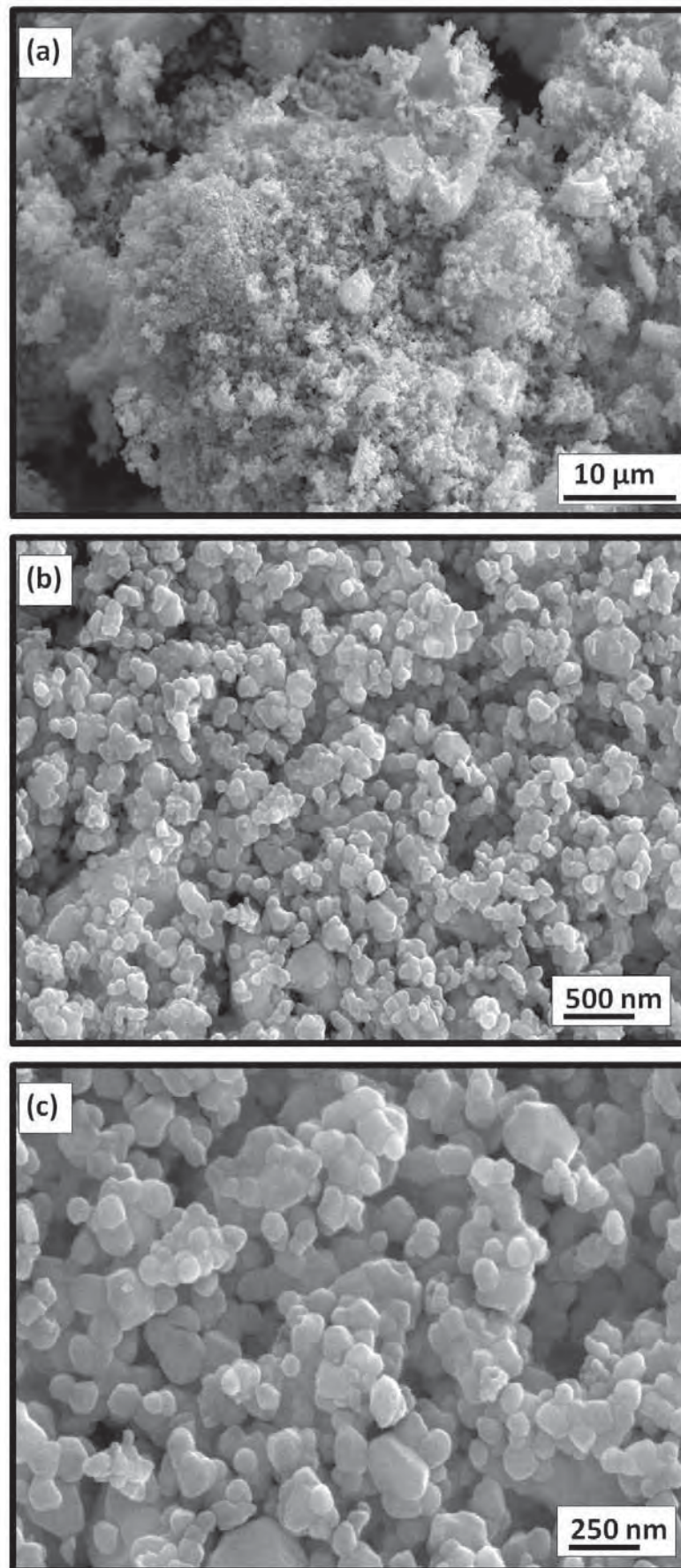


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Pc<sub>ox</sub>.

Através da análise das micrografias, representadas no item (a) das Figuras 16, 17 e 18, pode-se notar que as amostras sintetizadas a partir dos diferentes precursores, apresentaram diferentes características microestruturais. Contudo, usando maior magnificação é possível observar que todas as amostras apresentaram partículas arredondadas, sendo que nas amostras sintetizadas a partir do acetato e óxido de zinco há uma maior aglomeração das partículas enquanto que na amostra obtida utilizando o nitrato de zinco como precursor as partículas se apresentaram já não na forma de aglomerados de partículas, sendo possível observar o início do processo de sinterização destas partículas, sendo assim classificadas como um agregado (Teleki, et al., 2008).

Analisando as imagens obtidas, tem-se evidência que os tamanhos das partículas são bem diferenciados em cada caso, sendo que a amostra Pc\_ni, apresenta tamanhos de partículas maiores quando comparada com as outras duas amostras. A amostra Pc\_ac apresentou menores tamanhos de partículas, apesar dessa diferença não ficar tão acentuada quando comparada com as amostras sintetizadas a partir do óxido de zinco. Com o intuito de confirmar a diferença entre os tamanhos de partículas obtidos, o tamanho médio das partículas foram estimados através das imagens de micrografias com o auxílio do *software ImageJ*. Por meio da contagem de aproximadamente 150 partículas de cada amostra foi possível obter a faixa de distribuição dos tamanhos de partículas presente em cada amostra.

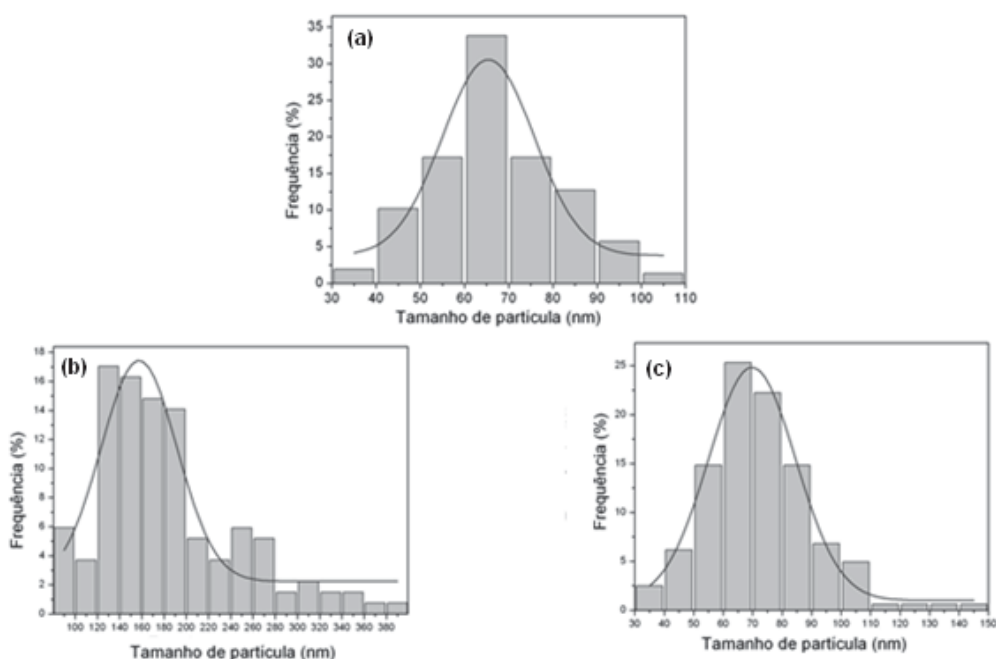


Figura 19 – Frequência da distribuição do tamanho médio das partículas de ZnO das amostras (a) Pc\_ac, (b) Pc\_ni e (c) Pc\_ox.

Os valores de tamanho médio das partículas obtidos para cada amostra foram de 65,4, 157,5 e 69,8 com faixas de distribuição de 30 a 110 nm, 89 a 387nm e 31 a 144nm para as amostras Pc\_ac, Pc\_ni e Pc\_, respectivamente. Como visto na Figura 19, também é possível notar que as faixas de distribuição dos tamanhos de partículas se apresentaram de forma mais uniformes para as amostras sintetizadas a partir do acetato e óxido de zinco.

Para estudar a influência do precursor utilizado no comportamento térmico do material, foram realizadas medidas de TG e DTA que estão representadas nas Figuras 20 e 21.

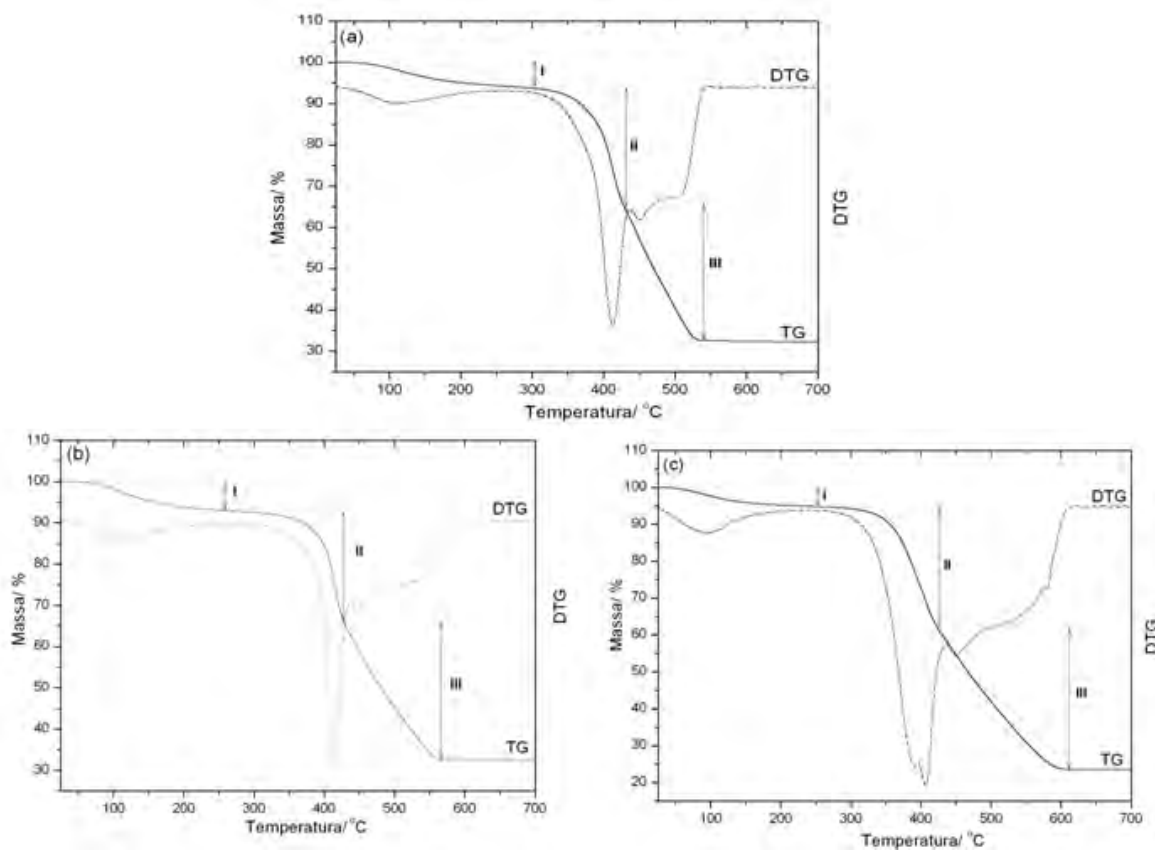


Figura 20 - Curvas TG/DTG dos pós precursores. a) acetato de zinco, b) nitrato e c) óxido de zinco

Através da análise dos resultados obtidos nas curvas de TG verificou-se a presença de três eventos térmicos, o primeiro atribuído a eliminação da água ainda presente na amostra, o segundo a eliminação dos compostos orgânicos e o último que pode ser atribuído à eliminação de compostos orgânicos remanescentes, seguido da oxidação dos cátions.

As curvas de DTG também apresentam três etapas de perda de massa, o que confirma os resultados descritos anteriormente. Os intervalos das temperaturas assim como a porcentagem de massa perdida referentes a cada evento térmico, para todas as amostras, estão especificados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados das análises térmicas dos pós precursores de ZnO

Precursor	Região	Intervalo de temperatura (°C)	Massa perdida(%)
Acetato de Zinco	I	25 – 259	5,7
	II	259 – 429	29,8
	III	429 - 546	31,9
Nitrato de Zinco	I	25 - 258	6,7
	II	258 - 426	26,6
	III	426 - 567	33,6
Óxido de Zinco	I	25 -249	5,0
	II	249 - 424	32,5
	III	424 - 608	38,66

Nas curvas de DTA (Figura 21), um pico exotérmico é observado em uma faixa compreendida de 350 a 550 °C sendo este atribuído à decomposição de compostos orgânicos. Foi possível observar um deslocamento do pico para menores temperaturas nas amostras sintetizadas a partir de acetato e óxido de Zinco, este comportamento pode ser atribuído ao fato das amostras Pc\_ac e Pc\_ox apresentarem tamanhos de partículas menores, já que maiores áreas superficiais levam a combustão das amostras com maior facilidade (Sis, H., 2007).

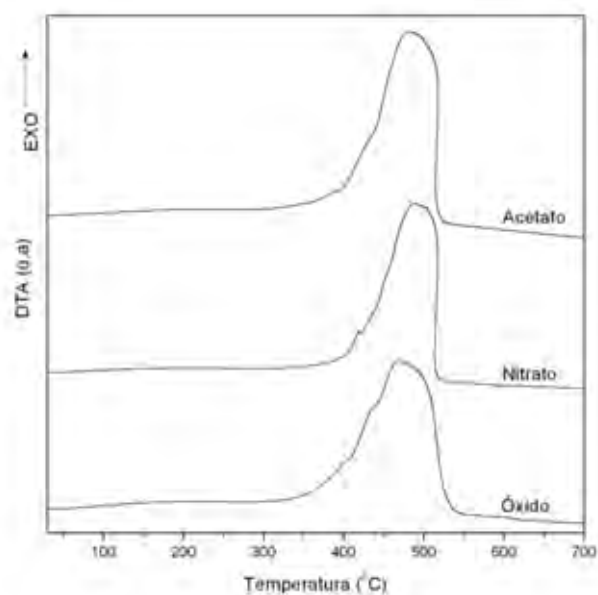


Figura 21 - Curvas de DTA dos pós precursores

Através da Figura 22, que mostra os resultados das medidas de fotoluminescência obtidos utilizando as condições descritas na seção 3.2.6, pode-se observar o comportamento fotoluminescente para as três diferentes amostras na região do espectro visível em dois comprimentos de onda distintos

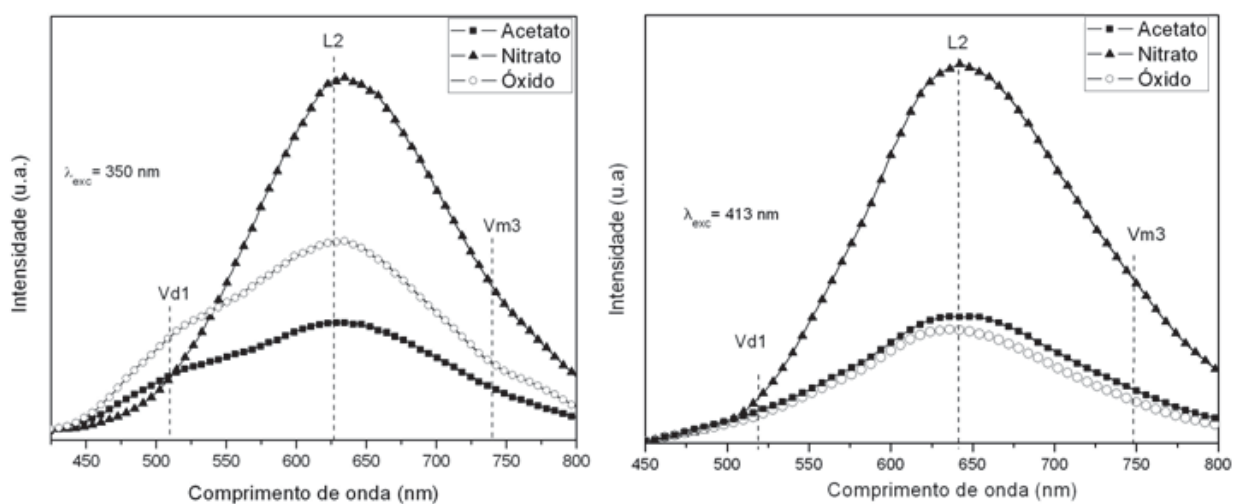


Figura 22 - Fotoluminescência dos pós de ZnO sintetizados utilizando diferentes precursores em dois comprimentos de onda (a) 350nm e (b) 413nm

É possível notar que a intensidade da fotoluminescência, para os dois diferentes comprimentos de onda, é maior para a amostra sintetizada utilizando o nitrato de zinco. Através disso, observa-se que a intensidade da fotoluminescência

decai com a diminuição do tamanho das partículas. Resultados semelhantes a esses, para outros materiais, já foram reportados na literatura (Li, et al., 2007).

Os resultados de fotoluminescência foram analisados através da decomposição das curvas utilizando o programa PEAKFIT (Figura 23). Como podemos observar as curvas obtidas para as amostras sintetizadas a partir do acetato e óxido de zinco, são compostas por três bandas de emissões, na região do verde, laranja e vermelho. A curva obtida para a amostra sintetizada a partir do nitrato de zinco é composta por duas bandas de emissão nas regiões do laranja e do vermelho.

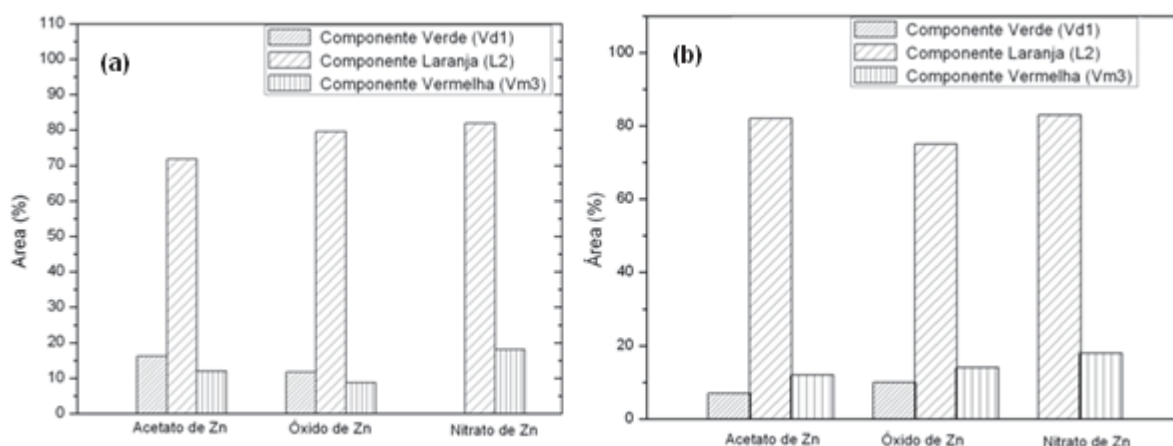


Figura 23 - Resultado da decomposição dos espectros de fotoluminescência para os diferentes comprimentos de onda (a) 350nm e (b) 413nm

Segundo K. H. Tam e colaboradores (Tam, et al. 2006), o ZnO pode apresentar diferentes emissões na região do visível que podem estar associadas com defeitos estruturais ou vacâncias presentes no material. A emissão verde é a mais comumente observada e estaria relacionada com a presença de zinco intersticial, no entanto as origens da emissão na região do visível ainda geram controvérsias. Ning Han, (Han, et al. 2010) em seu trabalho, atribui a emissão na região do laranja e do verde a presença de oxigênio e zinco intersticiais, respectivamente.



## 5.2 Filmes finos de Óxido de Zinco

### 5.2.1 Limpeza do substrato

Nesse trabalho foram utilizados dois diferentes tipos de substratos, lâminas de borossilicato e lâminas de silício com orientação (100), de maneira que nos filmes depositados sobre as lâminas de vidro medidas de caracterização óptica e estrutural foram realizadas, enquanto que os depositados em silício foram utilizados para as medidas de caracterização morfológicas.

As lâminas, com tamanhos predeterminados, para serem utilizadas como substratos, passaram por um procedimento cauteloso de limpeza visto que a aderência do filme ao substrato depende fortemente das condições e do processo de limpeza do mesmo. O procedimento mencionado a seguir foi então realizado, a fim de retirar a gordura e as impurezas presentes na superfície.

Primeiramente os substratos foram lavados um por um com detergente especial para lavagem de substratos (EXTRAN MA 02 Neutro, da marca Merck), enxaguados e colocados em um béquer com água deionizada em ultra-som por repetidas vezes com troca de água a cada 10 minutos, a fim de que todo o detergente fosse removido. Em um segundo momento, os substratos foram transferidos para um béquer contendo álcool isopropílico e colocado no ultra-som por aproximadamente 20 minutos. Transcorrido os 20 minutos os substratos foram retirados um a um, um jato de acetona foi jogado para concluir essa etapa de limpeza e facilitar a secagem, que é realizada com um secador de ar quente convencional.

Na última etapa, os substratos secos e limpos foram colocados em uma barquinha de alumina e levado a mufla a 550°C por 3 horas. Essa etapa foi adicionada ao processo de limpeza, devido ao fato de que, a resina tem uma melhor adesão aos substratos que passam por esse procedimento.

### 5.2.2 *Spin-coating*

Como foi dito anteriormente, por *spin-coating*, foram produzidos cinco amostras com diferentes parâmetros de deposição a fim de otimizar as variáveis do processo de deposição dos filmes preparados por essa técnica.

A Figura 24 mostra o difratograma obtido para a amostra Sc\_10\_5000\_4, após a deposição de 4 camadas conforme descrito na seção 4.2. Através da análise dos resultados da medida de difração de raios X para essa amostra, nota-se que o

número de camadas, assim como os parâmetros utilizados na deposição, não foram adequados para que a formação da fase de ZnO fosse observada através dessa técnica de caracterização.

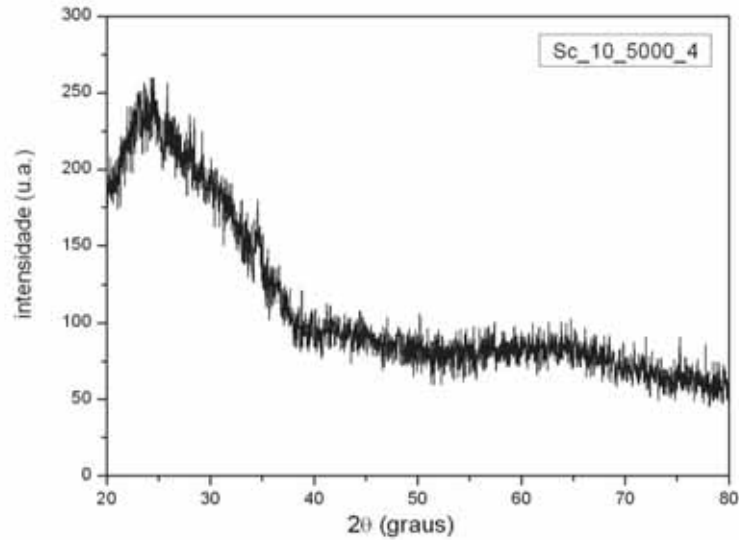


Figura 24 - Difratograma da amostra Sc\_10\_5000\_4

A partir dos resultados obtidos para a amostra Sc\_10\_5000\_4 a amostra Sc\_10\_1500\_4 foi produzida mantendo o número de camadas assim como a viscosidade da resina e o tratamento térmico constantes, alterando apenas a velocidade de rotação, utilizando assim, uma velocidade de deposição menor. O resultado da medida de DRX obtido para esta amostra está ilustrado na Figura 25.

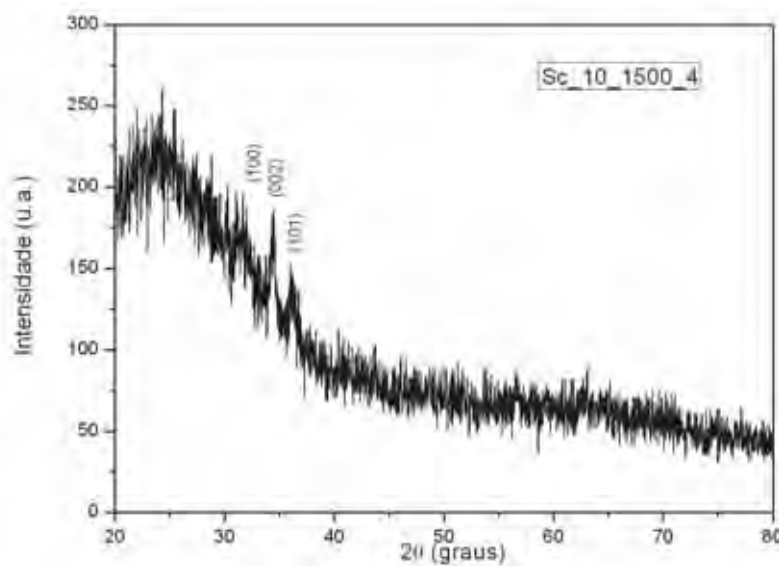


Figura 25 - Difratograma da amostra Sc\_10\_1500\_4

Nota-se que, é possível observar a presença de alguns picos característicos da fase ZnO (JCPDS: 36-1451.), embora ainda de forma sutil, indicando que os parâmetros utilizados foram suficientes para que houvesse a adesão da resina ao substrato, necessitando apenas de maiores ciclos de deposição para que o caráter cristalino da amostra fosse evidenciado. Sendo assim, a amostra Sc\_10\_1500\_10 foi produzida mantendo constante todos os parâmetros, aumentando apenas, o número de deposições realizadas, como pode ser visto na Tabela 3.

A análise do resultado obtido com um maior número de deposições, Figura 26, revela a presença dos picos característicos da fase desejada, entretanto, apesar de apresentar um melhor resultado quando comparado com as amostras Sc\_10\_5000\_4 e Sc\_10\_1500\_4, os resultados ainda não foram satisfatórios.

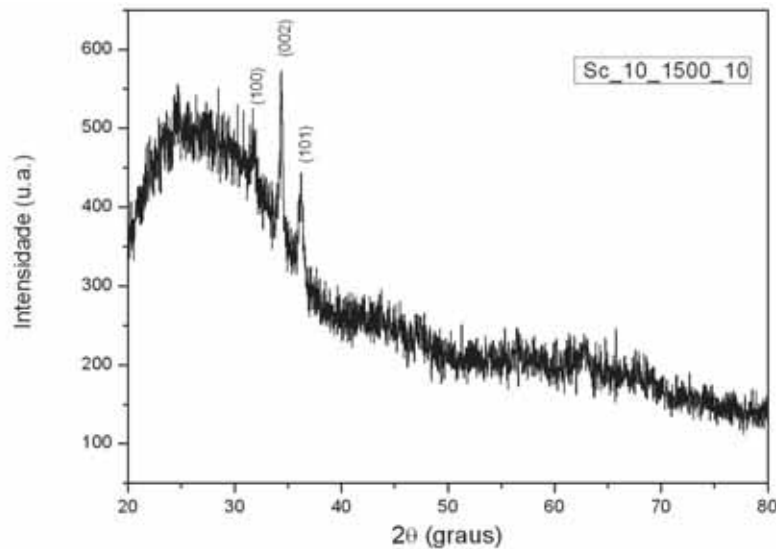


Figura 26 - Difratoograma da Sc\_10\_1500\_10

Sabe-se que os parâmetros de deposição tais como a velocidade e tempo de rotação, somados a viscosidade da solução têm grande influência sobre a espessura dos filmes podendo então ser usado para o controle da mesma. Com o objetivo de obter melhores resultados sem precisar de elevados números de deposição, a amostra Sc\_21\_5000\_3, foi produzida utilizando uma viscosidade maior com parâmetros de deposição diferenciados dos anteriores, mantendo sempre o mesmo tratamento térmico.

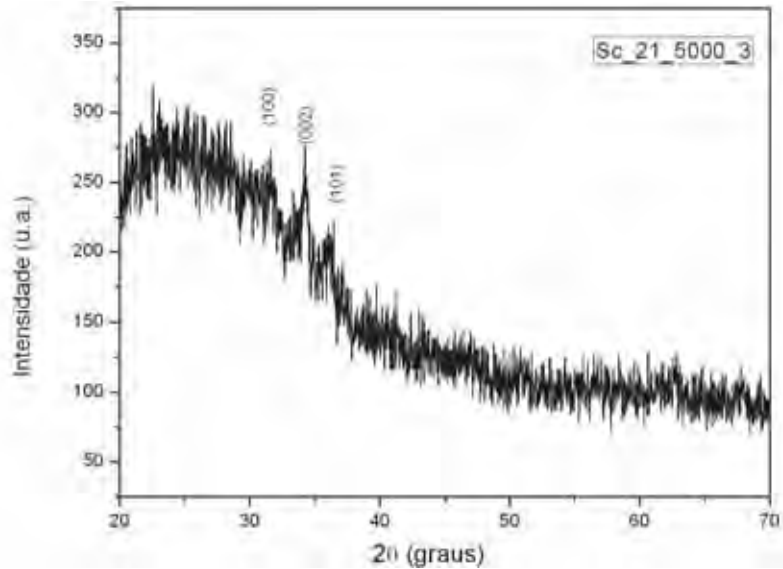


Figura 27 - Difratoograma da amostra Sc\_21\_5000\_3

O difratograma da amostra Sc\_21\_5000\_3, ilustrado na Figura 27, revela a presença dos três principais picos da fase ZnO, embora ainda pouco intensos. Através desses resultados percebe-se que maiores viscosidade associada à alta velocidade de rotação não foram suficiente para que a formação da fase fosse observada como se desejava. Sendo assim, a amostra Sc\_20\_1700\_4 foi produzida utilizando uma viscosidade próxima a da amostra anterior, mas com uma menor velocidade de rotação.

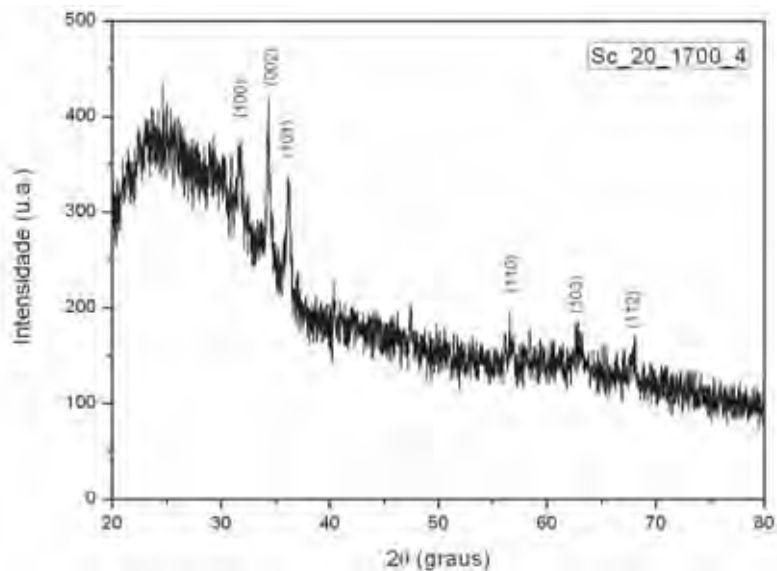


Figura 28 - Difratoograma Amostra Sc\_20\_1700\_4

No difratograma da amostra Sc\_20\_1700\_4, ilustrado na Figura 28, observa-se que a utilização desses parâmetros fornece, com apenas 4 ciclos de deposições, picos mais nítidos e com intensidade próxima aos obtidos na amostra com 10 camadas. É possível observar também a presença de mais três picos característicos referentes à fase ZnO, que nos difratogramas anteriores, não era possível notar. Por meio desses resultados fica evidente a influência que os parâmetros utilizados nas deposições têm na qualidade dos resultados obtidos. Modificando-se de forma adequada esses parâmetros pode-se obter melhor formação dos filmes finos sobre o substrato mesmo com menor número de ciclos de deposições.

A Figura 29 apresenta uma micrografia da seção transversal da amostra Sc\_20\_1700\_4 onde é possível observar que a resina apresentou uma boa adesão ao substrato. A partir da imagem também é possível obter a espessura da amostra de aproximadamente 80 nm.

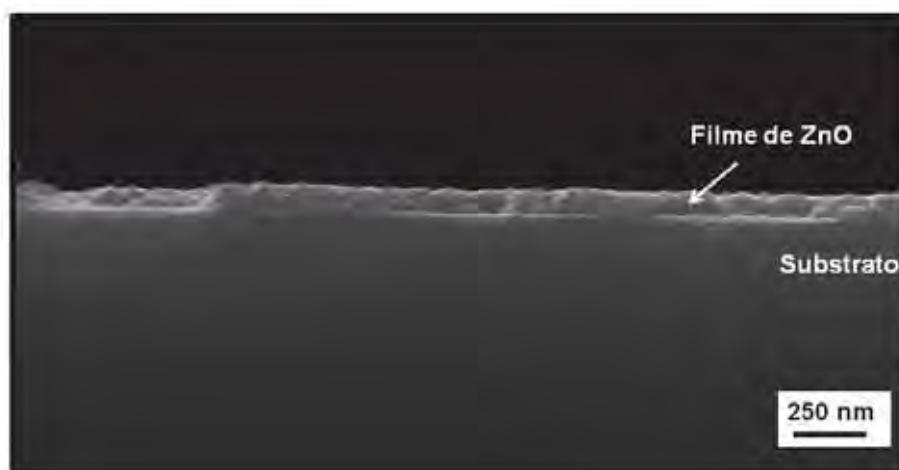


Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra Sc\_20\_1700\_4 obtido por *spin-coating*

Medidas de microscopia de força atômica foram realizadas com o objetivo de analisar a morfologia da superfície e a rugosidades dos filmes obtidos pelas diferentes técnicas de deposição. Os resultados obtidos para a amostra Sc\_20\_1700\_4 depositada por *spin-coating* podem ser avaliados através da análise de dois tamanhos diferentes de área de varredura apresentados na Figura 30.

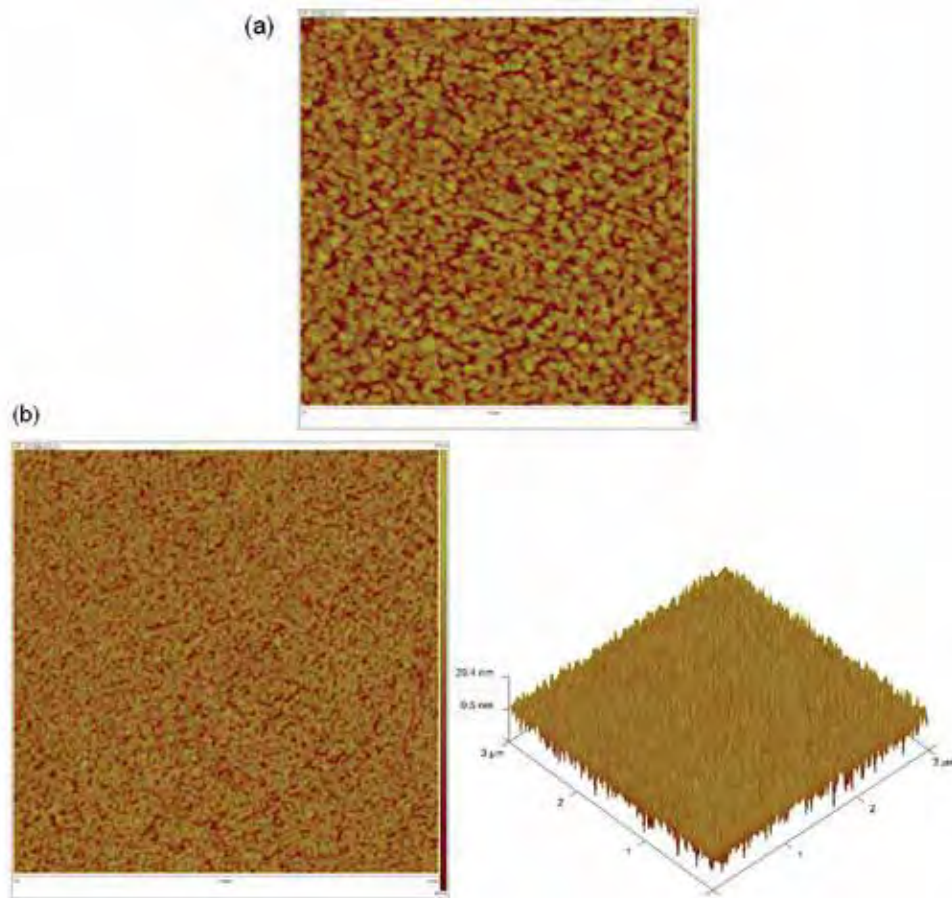


Figura 30 - Microscopia de força atômica da amostra Sc\_20\_1700\_4 depositada por *spin-coting* com tamanhos diferentes de área de varredura: (a) 1,5  $\mu\text{m}$  e (b) 3  $\mu\text{m}$

Através da análise das imagens obtidas observa-se que aparentemente, a superfície do filme fino é composta por partículas de morfologia arredondada, como pode ser visto de forma mais clara através da imagem obtida utilizando menor escala, Figura 28(a). Na imagem obtida utilizando 3  $\mu\text{m}^2$  de área de varredura distingui-se que esses grãos estão distribuídos pela superfície de forma uniforme.

### 5.2.3 Dip-coating

Os difratogramas de raios X obtidos para as três amostras depositadas por *dip-coating* conforme os parâmetros descritos na Tabela 4 estão apresentados na Figura 31. É notável a presença dos picos característicos da fase ZnO (JCPDS: 36-1451.), indicando que a temperatura, assim como os parâmetros de deposição utilizados, foram adequados para que formação da fase cristalina desejada fosse observada.



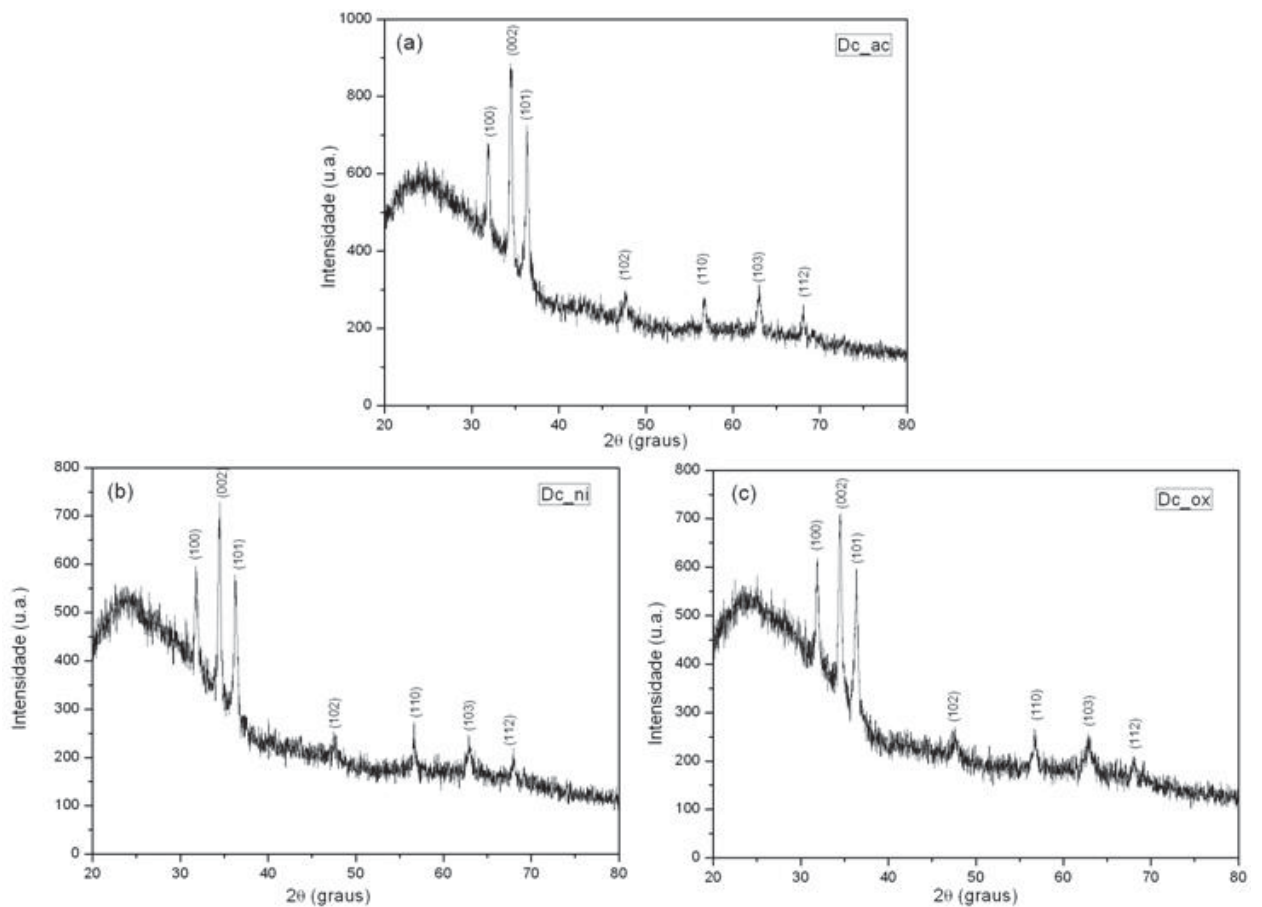


Figura 31 - Difratoograma das amostras obtidas por *dip-coating* utilizando resina precursora sintetizada a partir de diferentes precursores (a) acetato, (b) nitrato e (c) óxido de zinco.

Todos os difratogramas apresentam a formação de óxido de zinco. Os picos se apresentaram bem definidos e intensos indicando a formação da fase cristalina para as três amostras. Comparando os resultados obtidos para os três precursores diferentes, nenhuma alteração foi observada, assim como as posições e as orientações preferenciais dos picos de difração se mantiveram constantes com a mudança do precursor.

Comparando os resultados obtidos para as duas diferentes técnicas, *spin* e *dip-coating*, observa-se que os picos de difração de raios X se apresentam de forma mais nítidas para os filmes depositados por *dip-coating*, mesmo com um menor número de ciclos de deposições, diminuindo assim significativamente o tempo de preparação dessas amostras. Além do mais, os filmes preparados por *dip-coating* apresentaram picos mais intensos, no entanto, não podemos atribuir isso apenas a

cristalinidade do material, já que a espessura dos filmes obtidos para as duas técnicas são diferentes ( ver Tabela 6, pag. 48) o que interfere na intensidade do mesmo.

Na Figura 32 está ilustrada a foto de uma das amostras preparadas pelas diferentes técnicas de deposição. Como podemos ver o filme obtido por *spin-coating* além de apresentar trincas nas bordas, apresenta também, menor homogeneidade na superfície quando comparado ao filme obtido por *dip-coating*, o que acaba desfavorecendo a utilização dessas amostras para caracterização óptica, sendo assim, optamos a trabalhar apenas com as amostras depositadas por *dip-coating* já que além da melhor qualidade dos resultados obtidos, requer um menor tempo de preparação.

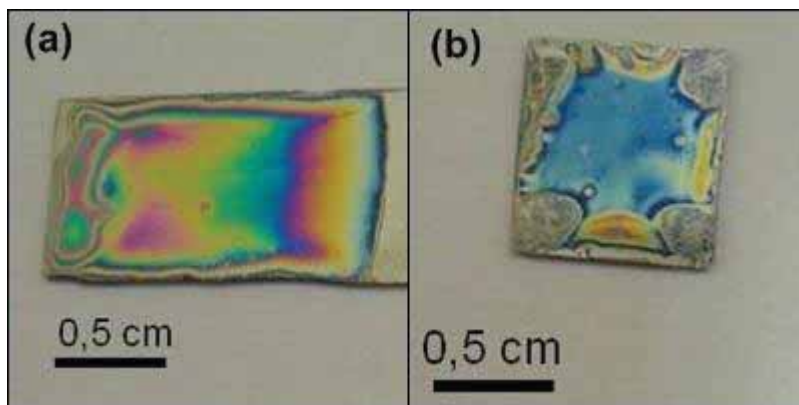


Figura 32 - Foto das amostras obtidas por (a) *dip-coating* e (b) *spin-coating*

A Figura 33 apresenta a micrografia da seção transversal, utilizada na obtenção da espessura dos filmes, de uma das amostras obtidas por *dip-coating*. Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura nas três amostras e as espessuras obtidas são apresentadas na Tabela 6. Através da imagem, também é possível observar que a técnica de *dip-coating* assim como o *spin-coating*, proporcionou uma boa adesão da resina ao substrato.



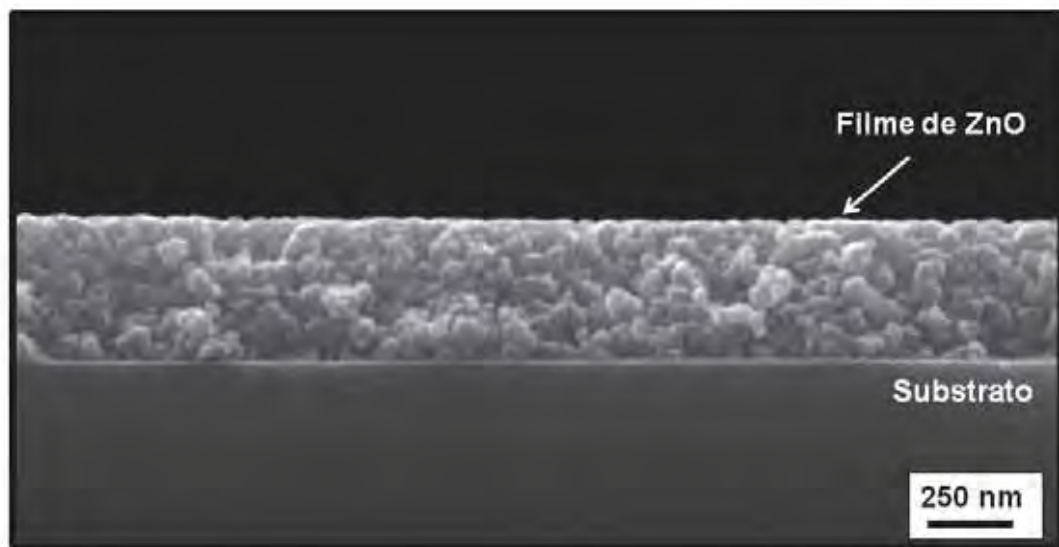


Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra Dc\_ac obtido por dip-coating

Tabela 6 - Espessura dos filmes de ZnO determinadas a partir das imagens de FEG-MEV

Amostra	Técnica de deposição	Nº de camadas	Espessura do filme (nm)
Sc_20_1700_4	<i>Spin-coating</i>	4	80
Dc_ac	<i>Dip-coating</i>	2	400
Dc_ni	<i>Dip-coating</i>	2	300
Dc_ox	<i>Dip-coating</i>	2	370

Devido à utilização de filmes de óxido de zinco como TCO, é de fundamental importância estudar as propriedades ópticas das amostras obtidas. Como já foi dito anteriormente um bom óxido condutor transparente deve apresentar transmitância óptica acima de 80% (Tsay, et al., 2010). Como um dos objetivos desse trabalho é verificar se há alguma influência do precursor utilizado na síntese também nas propriedades ópticas do ZnO, foram realizadas medidas de transmitância óptica em três amostras obtidas a partir de resinas sintetizadas utilizando diferentes precursores. A Figura 34 mostra os resultados obtidos, para amostras depositadas em vidro por *dip-coating*.

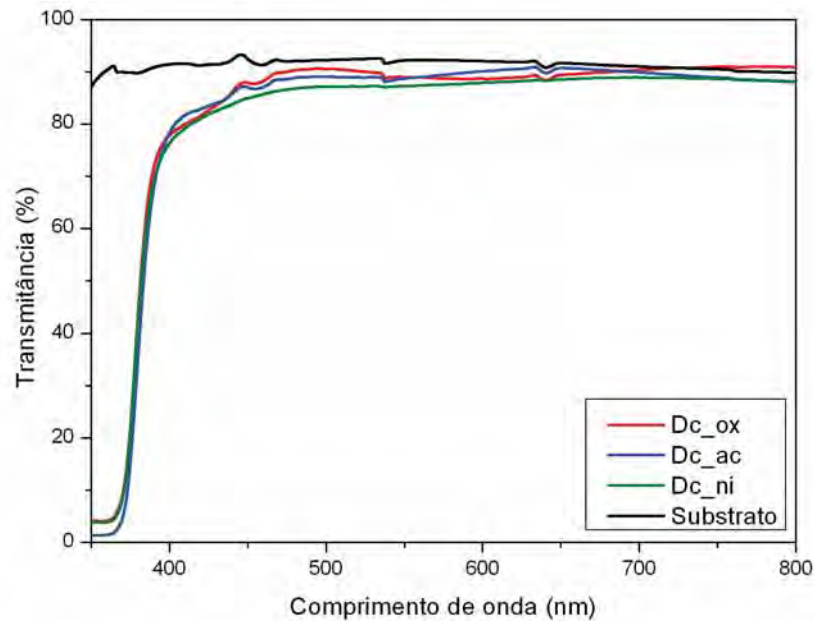


Figura 34 - Espectros de transmitância dos filmes de ZnO depositados por *dip-coating*

Nota-se que todos os filmes possuem valores de transmitância acima de 80% para comprimentos de ondas superiores a 400nm, evidenciando assim a transparência característica do ZnO, bem como a possibilidade de utilizá-lo como TCO. Podemos observar também a banda de absorção na região UV característica do ZnO, sendo que são as propriedades de energia de *gap* do material que confere esta alta absorbância em comprimento de onda próximo a 375nm. Comportamento semelhante a esses para filmes de óxido de zinco depositados por *dip-coating* foram observados por Malek e colaboradores (Malek, et al. 2011).

Os espectros de absorção experimental obtido para as amostras Dc\_ac, Dc\_ni e Dc\_ox, estão apresentados no detalhe da Figura 35 (a), (b) e (c). Através do procedimento descrito na seção 3.2.2. os valores de energia de *gap* foram calculados para as três amostras, e estão demonstrados na Figura 35, onde para uma melhor visualização uma linha foi tracejada a fim de ilustrar os resultados obtidos.

Nesse trabalho, o valor experimental obtido através da equação da reta fornecida pela função *fit linear* foi de 3,28eV para todas as amostras o que indica que precursor utilizado na síntese não interfere no valor de energia de *gap* do material. Valores semelhantes a esse são encontrados na literatura, para filmes finos de ZnO depositados em substrato de vidro (Yan, et al., 2011).

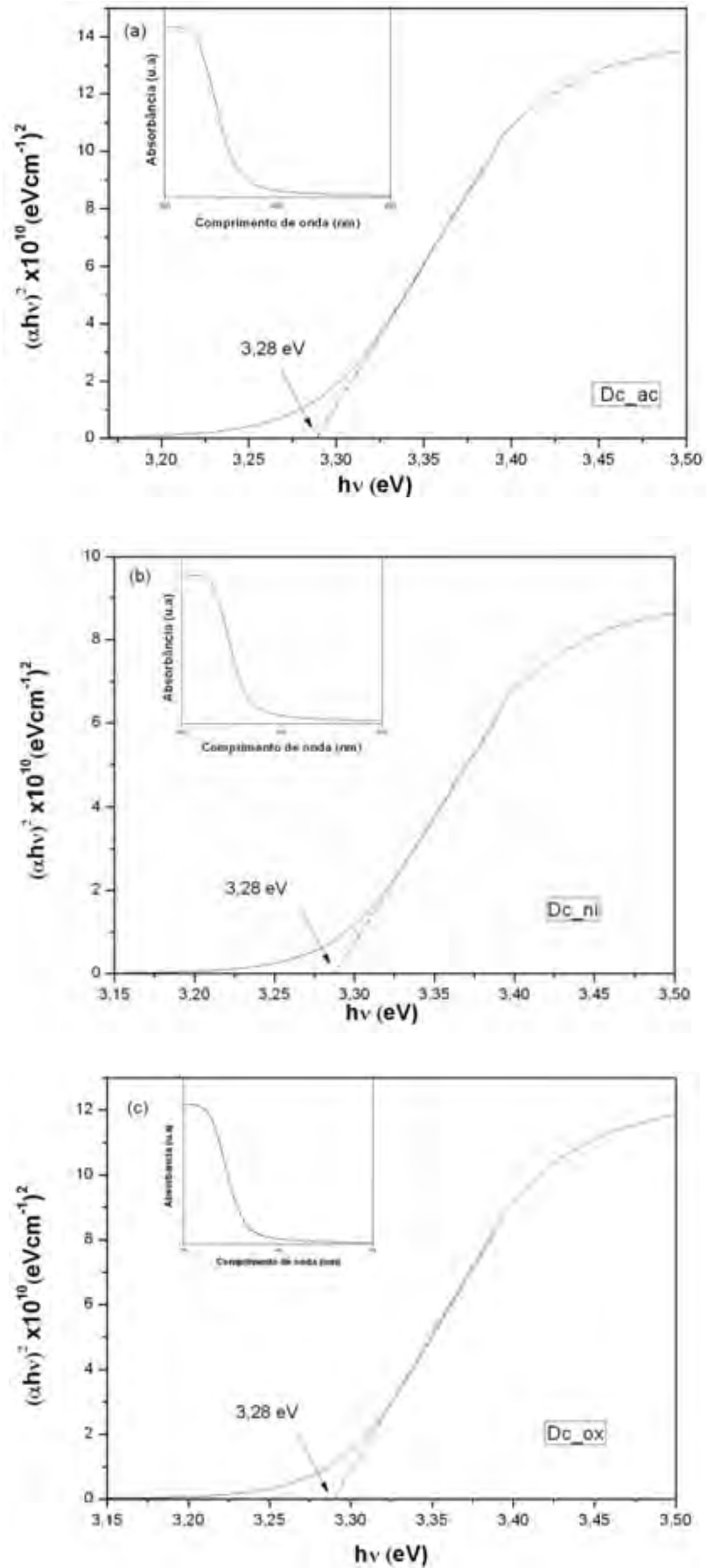


Figura 35 - Determinação dos valores de energia de *gap* para as amostras (a)Dc\_ac, (b) Dc\_ni e (c) Dc\_ox.

Além de possibilitar a comparação entre os resultados obtidos por diferentes técnicas de deposição, como já foi dito anteriormente, a microscopia de força atômica nas amostras obtidas por *dip-coating* foi utilizada também a fim de analisar a influência do precursor utilizado na síntese na morfologia da superfície dos filmes.

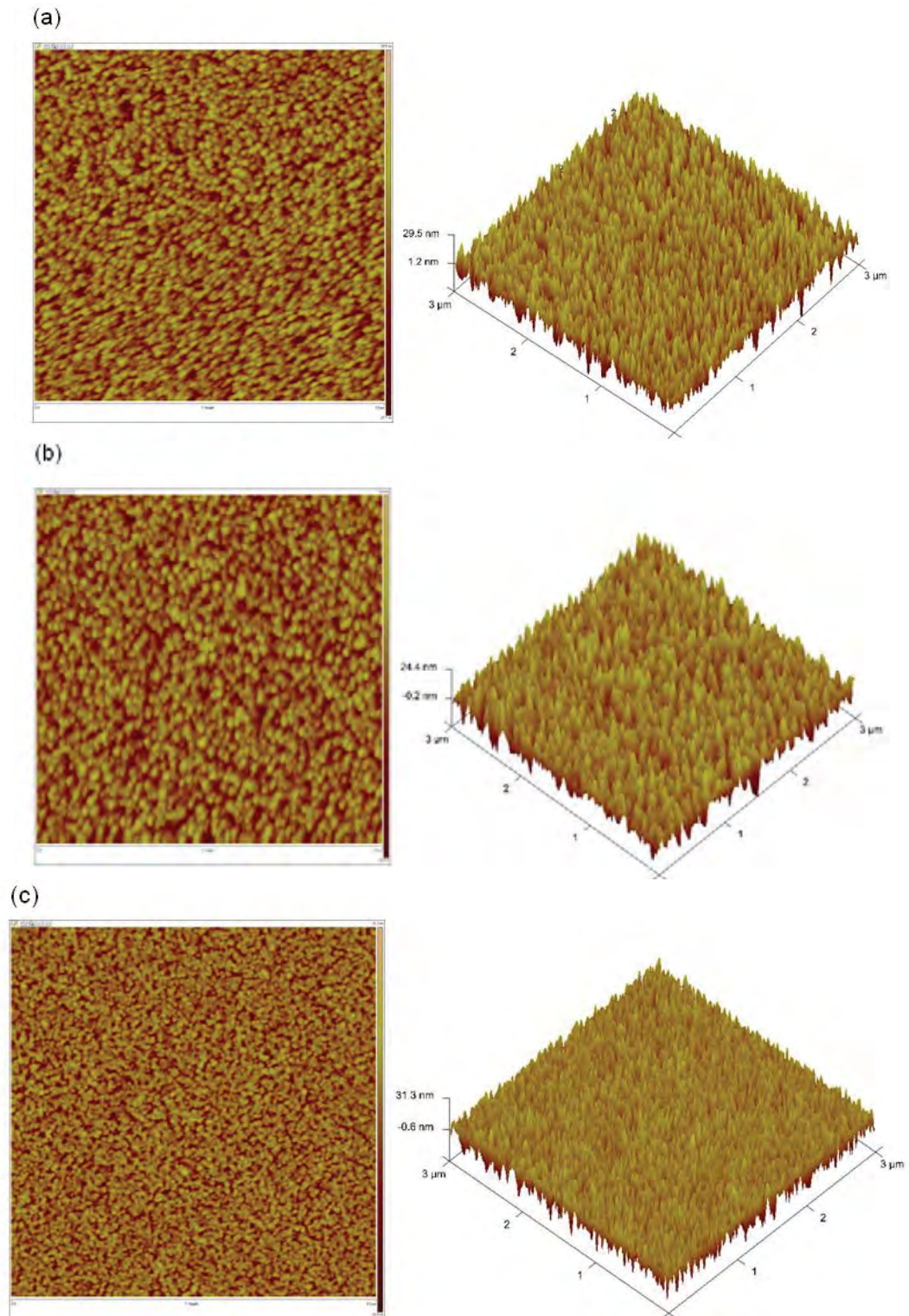


Figura 36 - Microscopia de força atômica com área de varredura de 3 μm das amostra (a)Dc\_ac, (b) Dc\_ni e (c) Dc\_ox.

Na Figura 36 podem ser observadas as imagens obtidas por AFM das amostras Dc\_ac, Dc\_ni e Dc\_ox. Observa-se que a morfologia da superfície obtida não se modifica com a alteração do precursor utilizado na síntese. No entanto através de uma análise mais detalhada, percebe-se que o filme preparado utilizando a resina sintetizada a partir do óxido de zinco, apresentou tamanho de partículas menores quando comparada com as outras duas amostras. Resultado este que converge com os resultados obtidos para as amostras na forma de pó cerâmico, já que a influência, do precursor utilizado na síntese, sobre o tamanho das partículas obtidas já havia sido observada anteriormente através da microscopia eletrônica de varredura dos pós.

#### 5.2.4 Evaporação por feixe de elétrons

Na Figura 37 estão apresentadas as medidas de difração de raios X para as amostras depositadas por EBE com diferentes tempos de deposição.

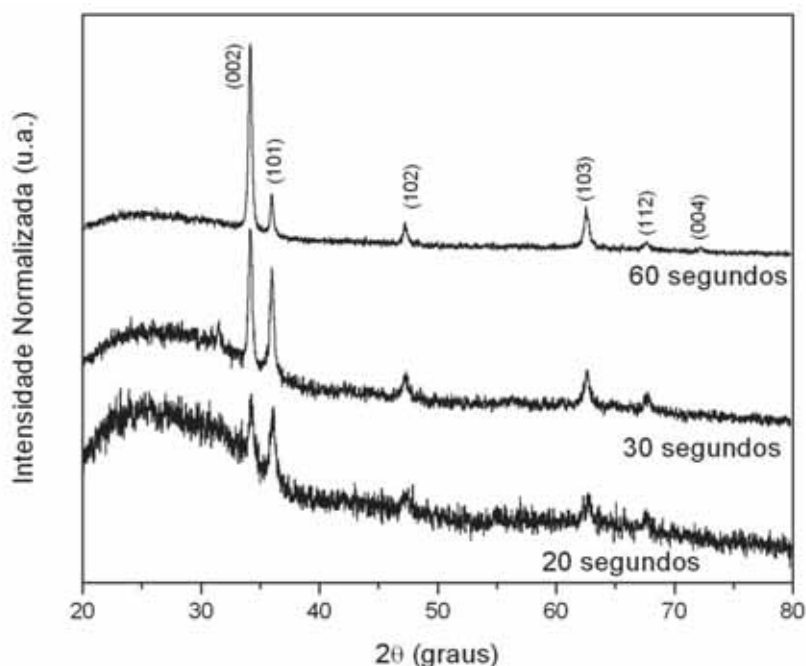


Figura 37 - Difratograma das amostras sintetizadas por EBE com diferentes tempos de deposições.

Para todos os tempos de deposição utilizados é possível observarmos a formação da fase cristalina do óxido de zinco (JCPDS: 36-1451), embora o difratograma da amostra sintetizada utilizando o maior tempo de deposição tenha se apresentado de forma mais evidente, com picos de difração mais nítidos e mais



intensos com orientação preferencial dos cristalitos no plano (002). No entanto, como as amostras com menores tempos de deposição têm uma espessura significativamente menor quando comparado ao filme depositado por 60 segundos (ver Tabela 7) não podemos afirmar que essa diferença na intensidade entre os resultados obtidos está relacionada com o caráter cristalino das amostras.

A Figura 38 apresenta a micrografia da seção transversal, da amostra obtida com 60 segundos de deposição. Os valores estimados das espessuras de cada amostra sintetizada a partir de diferentes tempos de deposições são apresentados na Tabela 7.

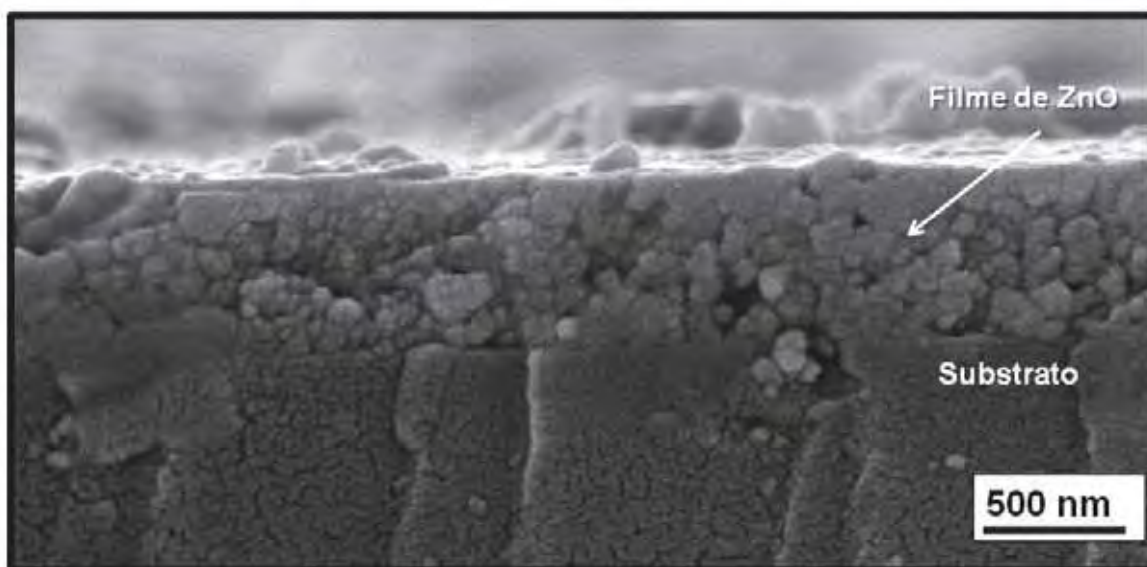


Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra obtida por EBE com 60 segundos de deposição

Tabela 7 - Espessura dos filmes de ZnO obtidos por EBE determinadas a partir das imagens de FEG-MEV

Técnica de deposição	Tempo de deposição (s)	Espessura do filme (nm)
EBE	20	120
EBE	30	450
EBE	60	680

A Figura 39 mostra os espectros de transmitância dos filmes de ZnO obtidos por EBE, para os três diferentes tempos de deposição. Através dos resultados

encontrados observa-se uma acentuada diminuição na transmitância para o filme com o tempo de deposição equivalente a 60 segundos, enquanto o filme com 20 segundos de deposição apresentou a maior transmitância no espectro visível, demonstrando assim a relação entre a diminuição da transmitância com o aumento da espessura das amostras.

Essa diferença entre os valores obtidos nas transmitâncias das amostras fica evidente também as comparando visualmente. É notável a diferença entre as transparências das amostras com tempos de deposição diferentes, sendo que, enquanto as amostras de 20 e 30 segundos são claramente transparentes a obtida com 60 segundos de deposição apresentou-se opaca.

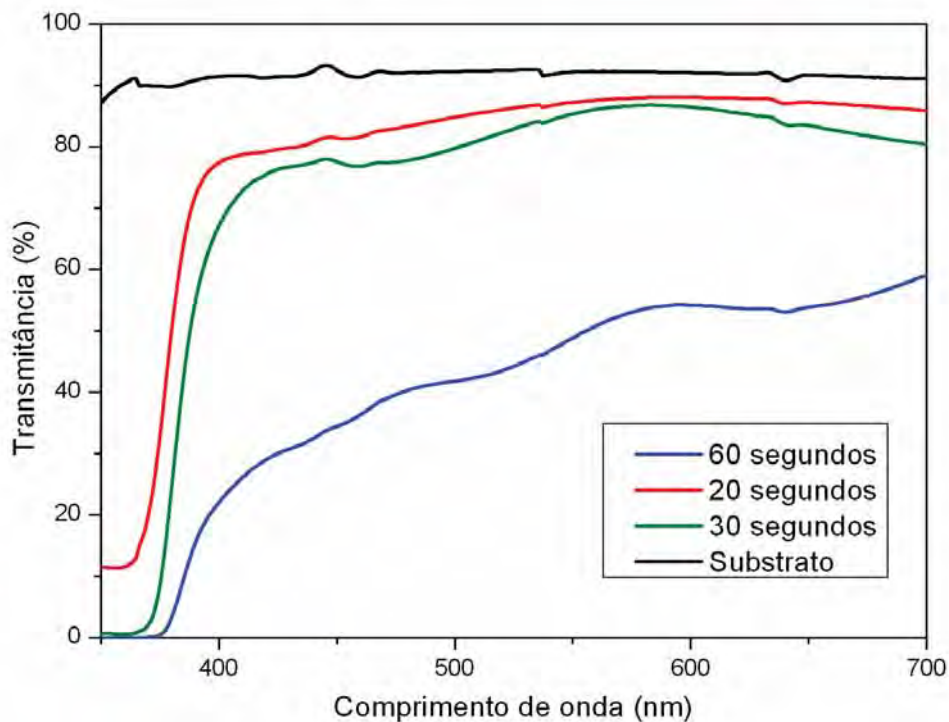


Figura 39 - Espectros de transmitância dos filmes de ZnO depositados por EBE

Na Figura 40 estão representados os valores de energia de *gap* calculados para as amostras obtidas por EBE com diferente tempos de deposição. Os gráficos de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  para essas amostras foram obtidos de forma similar a descrita e utilizada anteriormente para a técnica de *dip-coating*.

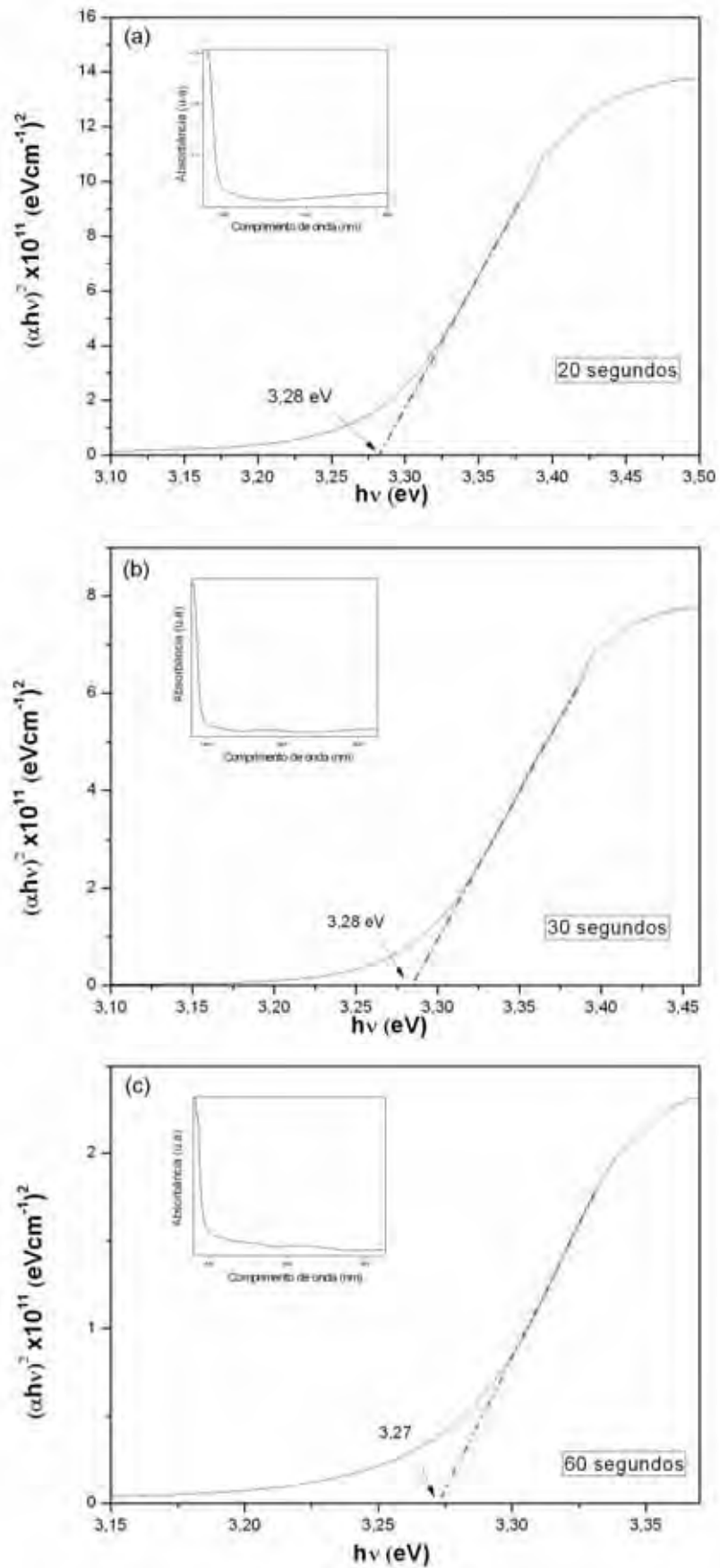
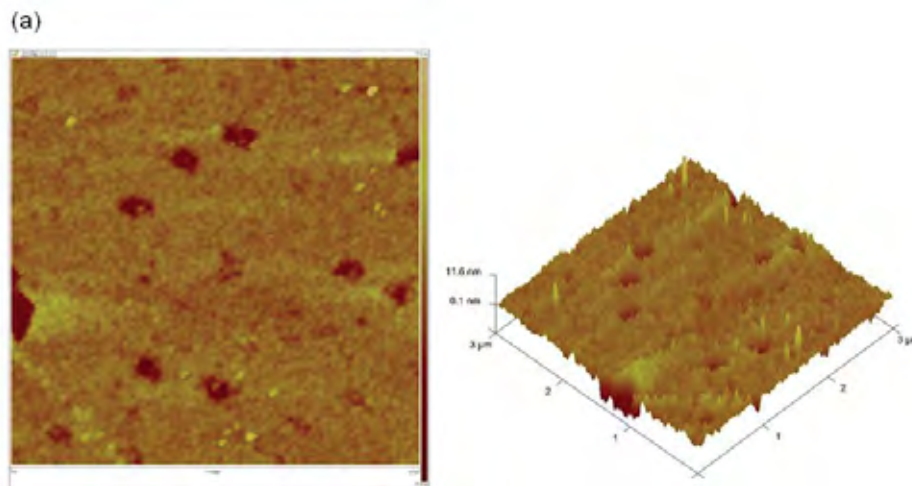


Figura 40 - Determinação dos valores de energia de gap para as amostras obtidas o EBE com (a) 30 e (b) 60 segundos de deposição



Através da linha tracejada pode ser visto os valores de energia de *gap* obtidos para as amostras depositadas por EBE, nota-se que apesar da acentuada diferença nos valores de transmitância óptica, bem como as diferentes espessuras obtidas, todas as amostras apresentaram valores de *band-gap* semelhantes, em torno de 3,28 eV, com diferença apenas na segunda casa decimal, valores esses que também foram encontrados para os filmes depositados por *dip-coating*, evidenciando que a técnica utilizada para a obtenção dos filmes finos não altera o valor de energia de *gap* do material.

A Figura 41 apresenta a microscopia de força atômica para os filmes obtidos por EBE com os diferentes tempos de deposições. Através da análise das imagens obtidas pode-se notar que as amostras sintetizadas com 20 e 60 segundos de deposição apresentaram superfícies irregulares com ondulações e presença de vales, enquanto que a amostra obtida a partir de 30 segundos de deposição apresentou superfície regular sem a presença de vales, indicando que essa deposição ocorreu de forma mais uniforme.



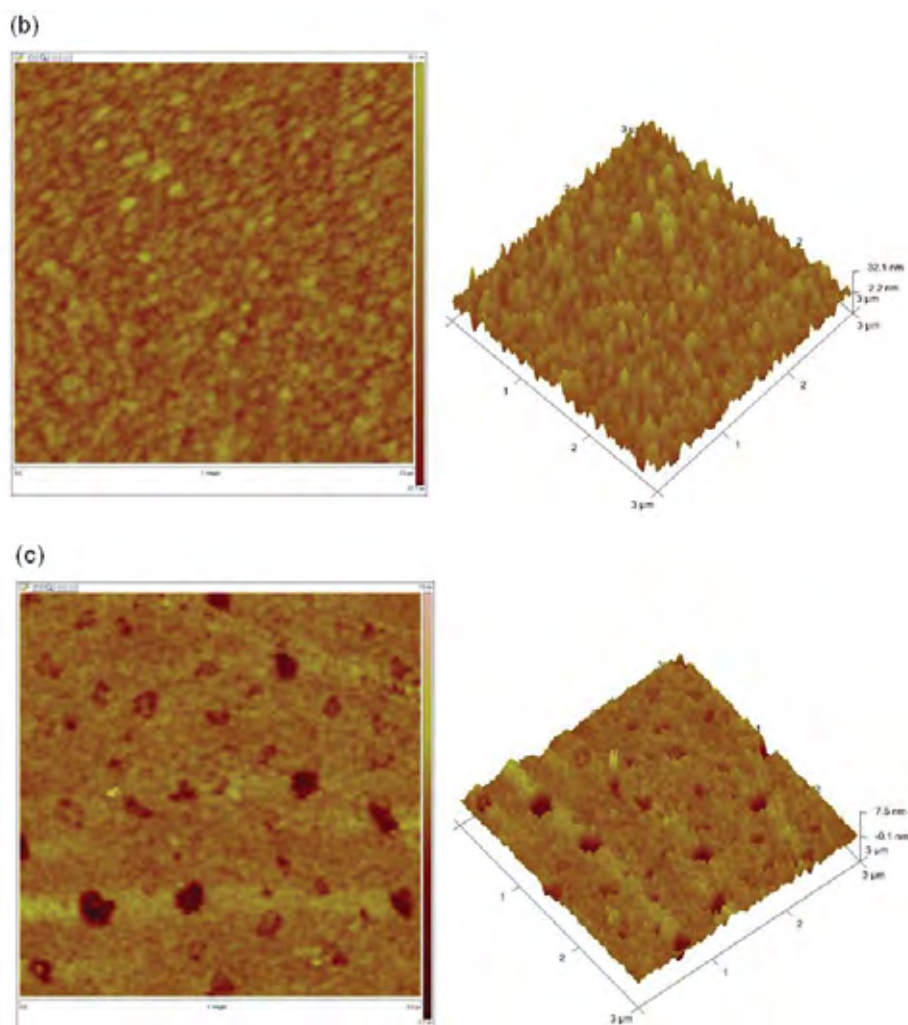


Figura 41 - Microscopia de força atômica com área de varredura de 3  $\mu\text{m}$  das amostras obtidas por EBE com diferentes tempos de deposição (a) 20 segundos, (b) 30 segundos e (c) 60 segundos

Comparando os resultados de microscopia de força atômica obtidos para as duas diferentes técnicas, *spin* e *dip-coating*, nota-se que não há influência alguma da técnica utilizada na morfologia da superfície dos filmes. O mesmo acontece quando a amostra obtida com 30 segundos de deposição pela técnica de evaporação por feixe de elétrons é comparada com as amostras obtidas pelos dois métodos químicos de deposição. Sendo que todos os filmes apresentaram a mesma morfologia de superfície com partículas arredondadas. No entanto as superfícies das amostras sintetizadas pelos métodos químicos de deposições se formaram de forma mais regular e homogênea.

Finalmente, comparando os resultados de difração de raios x obtidos por *dip-coating*, com aqueles obtidos por EBE, verificou-se que mesmo sendo uma técnica

rudimentar quando comparada com o EBE o *dip-coating* proporcionou resultados de qualidade semelhante, o mesmo acontece com as medidas de transmitância óptica, quando se faz a comparação entre os resultados obtidos por EBE com 20 e 30 segundo de deposição com as amostras dc\_ac, dc\_ni e dc\_ox observa-se que para todas elas os valores de transmitância ficaram em torno de 80%.

## 6. Conclusões

No decorrer do trabalho, foram estudadas amostras nas formas de pós cerâmicos e filmes finos, obtidos por diferentes técnicas de deposição. Foram utilizados também três diferentes precursores para a obtenção do óxido de zinco, a fim de estudar possíveis influências do precursor utilizado nas propriedades do material.

A partir dos difratogramas obtidos para os pós, foi possível observar a formação da fase cristalina desejada (JCPDS: 36-1451), ausente de fase secundária, independente do precursor utilizado.

O comportamento térmico das amostras sintetizadas utilizando os três precursores diferentes foi investigado pelas técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial. Os eventos térmicos associados a eliminação de água adsorvida na superfície, eliminação de compostos orgânicos e oxidação dos cátions estão presente nas três amostras, no entanto, investigando as curvas obtidas por DTA, fica evidente que há um deslocamento do pico exotérmico, atribuído a decomposição de matéria orgânica, para menores temperatura nas amostras sintetizadas a partir do acetato e do óxido de zinco, fato esse atribuído ao menor tamanho de partícula obtido para esses precursores.

A emissão fotoluminescente foi observada nas três amostras, entretanto analisando os resultados, ficou claro que a mudança do precursor utilizado na síntese provoca alterações na intensidade da fotoluminescência, sendo que a maior intensidade é apresentada pela amostra sintetizada a partir do nitrato de zinco.

Diversos parâmetros de deposição foram utilizados a fim de otimizar o método de obtenção de filme fino por *spin-coating*, no entanto mesmo alterando tais parâmetros, juntamente com elevados ciclos de deposição, não foi possível obter bons resultados já que os picos de difração de raios X característico da fase ZnO só foram observados quando filmes mais espessos. Por *dip-coating* foram obtidos filmes de melhor qualidade e maiores espessuras com menor tempo de preparação o que viabilizou a implantação desta técnica para a produção dos filmes que foram caracterizados nesse trabalho.

Todos os filmes obtidos por *dip-coating* produzidos a partir de diferentes resinas precursoras apresentaram transmitância óptica acima de 80% independente do precursor utilizado, indicando que a alteração do precursor empregado na

síntese, não influência nas propriedades ópticas do material, assim como o valor de energia de *gap* de 3,28 eV também se manteve constante para as três amostras.

As amostras depositadas por EBE também apresentaram valores de transmitância alto, com exceção do filme produzido com 60 segundos de deposição o que evidencia a correlação entre transparência e espessura dos filmes, já que a espessura do filme aumenta com o aumento do tempo de deposição. Também foram obtidos os valores de energia de *gap* das amostras depositadas por EBE. Como pôde ser visto os filmes apresentaram os mesmos valores de energia de *gap* de 3,28 eV, com variação apenas na segunda casa decimal (3,27 eV) para o filme obtido utilizando 60 segundos de deposição.

A análise da superfície dos filmes que foram realizadas através da microscopia de força atômica revelou que, todas as amostras apresentaram superfície uniforme, exceto aquelas obtidas por EBE que apresentaram superfície irregular com ondulações e presença de vales nas amostras obtidas com 20 e 60 segundos de deposição. Através das imagens obtidas por AFM, também nota-se que todas as amostras apresentaram a superfície do filme fino composta por partículas de morfologia arredondada com certa uniformidade no tamanho.

O conjunto de resultados obtidos fornece argumentos para afirmar que é possível obter filmes finos de óxido de zinco, com boa qualidade comparável a técnicas mais sofisticadas a partir de técnicas simples, como o *dip-coating*. Além de proporcionar um estudo mais aprofundado da influência de diferentes precursores utilizados na síntese do óxido de zinco.

## **7. Perspectivas futuras**

Os filmes sintetizados no decorrer desse projeto serão aplicados como eletrodos, em substituição ao ITO, de células solares sensibilizadas com corantes orgânicos, produzidas dentro do nosso próprio grupo como parte de um projeto de mestrado.

Com o objetivo de fundamentar esse trabalho, um artigo que engloba os resultados aqui apresentados, para o material na forma de pó cerâmico, já está em andamento. Pretende-se também a partir do desenvolvimento desse trabalho redigir um artigo onde as diferentes técnicas de deposição de filmes finos são investigadas.

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, D. C.; CHAUHAN, R.S.; KUMAR, A.; KABIRAJ, D.; SINGH, F.; KHAN, S. A.; AVASTH, D. K.; PIVIN, J. C.; KUMAR, M.; GHATAK, J.; SATYAM, P. V. Synthesis and characterization of ZnO thin film grown by electron beam evaporation. **Journal of applied physics**, Vol. 99, 2006.

AGNALDO, J.S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSINI, J.C.; VISWANATHAN, G.M. Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Vol.28, p.77- 84, 2006.

AHMAD, M.; ZHU, J. ZnO based advanced functional nanostructures: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, Vol. 21, p. 599-614, 2010.

BAGNALLI, D.M.; Boreland, M. Photovoltaic technologies. **Energy Policy**, Vol. 36, p. 4390–4396, 2008.

BHOSLE, V.; PRATER, J.T.; YANG, F.; BURK, D.; FORREST, S.R.; NARAYAN, J. Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes. **Journal of applied physics**, Vol. 102, 2007.

CHO, S.; JANG, J.W.; JUNG, S.H.; Lee, B.R.; Oh, E.; Lee, K.H. Precursor Effects of Citric Acid and Citrates on ZnO Crystal Formation. **Langmuir**, Vol.25, p. 3825-3831. 2009:

CLATOT, J.; CAMPET, G.; ZEINERT A.; LABRUGÈRE, C.; ROUGIER, A. Room temperature transparent conducting oxides based on zinc oxide thin films. **Applied Surface Science**, Vol. 257, p. 5181–5184, 2011.

CHOPPALI, U.; KOUGIANOS, E.; MOHANTY, S.P.; GORMAN, B.P. Polymeric precursor derived nanocrystalline ZnO thin films using EDTA as chelating agent. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Vol. 94, p. 2351–2357, 2010.

DE VICENTE, F.S.; RUBO, E.A.A.; SIU LI, M. Construction of an evaporation system for film deposition via resistive and electron beam sources. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Vol. 23, p. 11-16, 2004.

DOS SANTOS, C.M. **Caracterização de filmes finos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  E  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  produzidos via síntese química.** (Dissertação de Mestrado). 2007. 114 f. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.

DUTTA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SUTRADHAR, M.; SARKAR, A.; CHAKRABARTI, M.; SANYAL, D.; JANA, D. Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Vol. 19, p. 36218, 2007.

DIXIT, H.; SANIZ, R.; LAMOEN, D; PARTOENS, B. Accurate pseudo potential description of the GW bands structure of ZnO. **Computer Physics Communications**, Vol. 182, p. 2029–2031, 2011.

FALCÃO, V.D.; MIRANDA, D.O.; SABINO, M.E.L.; MOURA, T.D.O.; Diniz, A.S.A.C.; CRUZ, L.R.; BRANCO, J.R.T. Comparative study of ZnO thin films prepared by plasma deposition and electron beam evaporation for use in photovoltaic devices. **Progress in photovoltaics: research and application**, Vol. 19, p. 149–154, 2011.

GUILLÉN, C.; HERRERO, J.; TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. **Thin Solid Films**, Vol. 520, p. 1-17, 2011.

HAN, N.; CHAI, L.; WANG, Q.; TIAN, Y.; DENG, P.; CHEN, Y. Evaluating the doping effect of Fe, Ti and Sn on gas sensing property of ZnO. **Sensors and Actuators B**, Vol.147, p. 525–530, 2010.

KARST, N.; REY, G.; DOISNEAU, B.; ROUSSEL, H.; TERNON, C.; BELLET, D. Fabrication and characterization of a composite ZnO semiconductor as electron transporting layer in dye-sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering B**, Vol. 176, p. 653–659, 2011.

KING, P.D.C; VEAL, T.D. Conductivity in transparent oxide semiconductors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Vol. 23, 2011.

KARAM, N.H.; KING, R.R.; CAVICCHI, B.T.; KRUT, D.D.; ERMER, J.H.; HADDAD, M.; Cai, L.; JOSLIN, D.E.; TAKAHASHI, M.; ELDREDGE, J.W.; NISHIKAWA, W.T.; LILLINGTON, D.R.; KEYES, B.M.; AHRENKIEL, R.K. Development and



Characterization of High-Efficiency Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P/GaAs/Ge Dual- and Triple-Junction Solar Cells. **EEE transactions on electron devices**, Vol. 46, p.10, 1999.

LIANG, J.; LIU, J.; XIE, Q.; BAI, S.; YU, WEICHAO.; QJAN, Y. Hydrothermal growth and optical properties of doughnut-shaped ZnO microparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, Vol. 109, p. 9463-9467, 2005.

LIMA, R.C.; MACARIO, L.R.; ESPINOSA, J.W.M; LONGO, V.M.; ERLO, R.; MARANA, N.L.; SABRANO, J.R.; DOS SANTOS, M.L.; MOURA, A.P.; PIZANI, P.S.; ANDRE, J.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry A**, Vol. 112, p. 8970–8978, 2008.

LIPING, L.; YIGUO, S.; GUANGSHE, L. Size-induced symmetric enhancement and its relevance to photoluminescence of scheelite CaWO<sub>4</sub> nanocrystals. **Applied physics letters**, Vol. 90, 2007.

MALEK, M.F.B.; MAMAT, M.H.B.; MOHAMED, M.B. ; SAHDAN, Z.B.; KHUSAIMI, Z.B.; BIN, M.R. Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films by Sol-Gel Dip-Coating Technique . **AIP Conference Proceeding**, Vol. 1341, p. 37-39, 2011.

MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, Vol. 106, 2009.

MILÃO, T.M.; OLIVEIRA, J.F.A.; Araújo, V.D.; Bernardi, M.I.B.. Zn<sub>0.97</sub>M<sub>0.03</sub>O (M= Co, Fe, and V) pigments: thermal, structural, and optical characterization. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Vol. 103, p. 873-877, 2011.

Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. **Semiconductor Science and Technology**. Vol. 20, p. 35–44, 2005.

MCLACHLAN, M.A.; RAHMAN, H.; IIIY, B.; MCCOMB, D.W.; RYAN, M.P. Electrochemical deposition of ordered macroporous ZnO on transparent conducting. **Materials Chemistry and Physics**, Vol. 129, p.343–348, 2011.

NAZEERUDDIN, M.K. Michael Graetzel Festschrift, attribute for his 60th Birthday. **Coordination Chemistry Reviews**, Vol. 248, p. 1161–1164, 2004.

PREPELITA, P.; MEDIANU, R.; SBARCEA, B.; GAROI, F.; FILIPESCU, M. The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films. **Applied Surface Science**, Vol. 256, p.1807–1811, 2010.

SÁNCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MÓSKUERA, A.; RODRÍGUEZ, J.E.; GÓMEZ, A.; BACA, E.; MORÁN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B**, Vol. 405, p. 3679-3684, 2010.

ŠARIC, A.; MUSIC, S.; IVANDA, M. Varying the microstructural properties of ZnO particles using different synthesis routes. **Journal of Molecular Structure**, Vol. 993, p. 219–224, 2011.

SCHWARTZ, R.W.; SCHNELLER, T; WASER, R. Chemical solution deposition of electronic oxide. **Comptes Rendes Chimie**, Vol. 7, p. 433-461, 2004.

SENTANIN, F.C. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:Sb pelo processo sol gel**. 2008. 85f (Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2008.

SIS, H. Evaluation of combustion characteristics of different size elbistan lignite by using TG/DTG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 88, p. 863–870, 2007.

TAI, W.L.; LESSING, P.A. Modified resin-intermediate processing of prevskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal Material Resources**, Vol. 7, p. 502-519, 1992.

TAM, K. H.; CHEUNG, C.K.; LEUNG, Y.H.; DJURIŠIĆ, A.B.; LING, C.C.; BELING, C.D.; FUNG, S.; KWOK, W.M.; CHAN, W.K.; PHILLIPS, D.L.; DING, L.; GE, W.K. Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. **Journal of Physical Chemistry B**, Vol. 110 p. 20865-20871, 2006.

TELEKI, A.; WENGELER, R.; WENGEKER, L.; NIRSCHE, H.; PRATSINIS, S.E. Distinguishing between aggregates and agglomerates of flame-made TiO<sub>2</sub> by high-pressure dispersion. **PowderTechnology**, Vol. 181, p. 292–300. 2008

TIBA, C. et al. **Atlas solarimétrico do Brasil**: banco de dados solarimétricos. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2000.

TSAY, C.Y.; FAN, K.S.; WANG, Y.W.; CHANG, C.J.; TSENG, Y.K.; LIN, C.K.  
Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process. **Ceramics International**, Vol. 36, p. 1791–1795, 2010.

TODI, V.O.; SHANTHEYANDA, B.P.; TODI, R.M.; SUNDARAM, K.B.; COFFEY, K.  
Optical characterization of BCN films deposited at various N<sub>2</sub>/Ar gas flow ratios by RF magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering B**, Vol. 176, p. 878–882, 2011.

YANG, M.; PANG, G.; JIANG, L.; FENG, S. Hydrothermal synthesis of one-dimensional zinc oxides with different precursors. **Nanotechnology**, Vol. 17, p. 206–212, 2006

Xu, L.; Li, X.; Chen, Y.; Xu, F. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method with different thickness. **Applied Surface Science**, Vol. 257, p. 4031–4037, 2011.

YANG, Z.; YE, Z.; ZHAO, B.; ZONG, X.; WANG, P.; Synthesis of ZnO nanobundle via Sol-Gel route and application to glucose biosensor. **J Sol-Gel Sci Technol**, Vol. 54 p. 282-285, 2010.