



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CAMILLA MARTINS RUIZ

**“ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO: PREPARAÇÃO DE ALVOS POR
REAÇÃO DO ESTADO-SÓLIDO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VIA
SPUTTERING”**

PRESIDENTE PRUDENTE

2023

CAMILLA MARTINS RUIZ

“ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO: PREPARAÇÃO DE ALVOS POR REAÇÃO DO ESTADO-SÓLIDO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VIA SPUTTERING”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” de Presidente Prudente, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr^a. Agda Eunice de Souza Albas

PRESIDENTE PRUDENTE

2023

R934o	<p>Ruiz, Camilla Martins</p> <p>Óxido de zinco dopado com alumínio: preparação de alvos por reação do estado-sólido para deposição de filmes finos via sputtering / Camilla Martins Ruiz. -- Presidente Prudente, 2023</p> <p>81 f.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente</p> <p>Orientadora: Agda Eunice de Souza</p> <p>1. AZO. 2. Alvos. 3. Filmes finos. 4. Sputtering. I. Título.</p>
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO DA PESQUISA NA SOCIEDADE

Este trabalho tem como objetivo preparar alvos de óxido de zinco dopado com alumínio, usando o método de reação do estado-sólido, que podem ser utilizados para deposições de filmes finos do tipo óxido condutor transparente usando a técnica sputtering. Os filmes obtidos a partir desses alvos são caracterizados visando avaliar suas propriedades ópticas e elétricas. Os resultados deste trabalho podem direcionar a aplicabilidade dos filmes, como por exemplo, em conversores de energia solar, transistores, telas sensíveis ao toque, dentre outras.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE CAMILLA MARTINS RUIZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de junho do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE Mestrado de CAMILLA MARTINS RUIZ, intitulada **ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO: PREPARAÇÃO DE ALVOS PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VIA SPUTTERING**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Campus de Presidente Prudente, Prof. Dr. RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA (Participação Virtual) do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Campus de Presidente Prudente. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Documento assinado digitalmente

AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

Data: 29/06/2023 08:15:19-0300

Verifique em <https://validar.itf.gov.br>

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

*Dedico este trabalho aos meus pais, José
Carlos Ruiz Jr. e Luzineide Martins
Nascimento Ruiz, pessoas trabalhadoras
e de caráter que apostaram no que eu
sou e posso ser.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por me dar o dom da vida e condições físicas, psicológicas e emocionais, para a realização deste trabalho, que me manteve firme e forte nos momentos necessários e me guiou em momentos que pensei que não iria conseguir.

À minha família, meu pai, José Carlos Ruiz Junior e minha mãe, Luzineide Martins Nascimento Ruiz, por me apoiarem sempre, torcerem pela minha felicidade e realização profissional, ao meu irmão, José Carlos Ruiz Neto, pelos conselhos durante toda a jornada de estudos e por me ouvir nos momentos de dificuldade.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Agda Eunice de Souza Albas, pela generosidade e profissionalismo pelo qual a admiro e, principalmente por confiar em meus esforços na execução deste trabalho e por tudo que ela representa em minha vida profissional.

Ao meu amigo Gleyson Tadeu Almeida Santos, por todo apoio e força nos momentos de desânimo com as dificuldades enfrentadas para a conclusão deste trabalho, além da colaboração, companheirismo e conhecimentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Angel Fidel Vilche Pena, pela paciência, incentivo e conhecimento transmitido ao longo dos anos.

Ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, por permitir o uso do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC) e do Laboratório de Gestão e Caracterização de Resíduos Sólidos (LCGRS), além de seus recursos.

A todos os colegas do LCGRS, pelas risadas e companheirismo de sempre.

Ao Laboratório de Dispositivos e Sensores Orgânicos (LaDSOr) do Prof. Dr. Neri Alves pela colaboração neste trabalho com as medidas de espessura.

Ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) do Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior pela colaboração neste trabalho com as medidas de transmitância óptica.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela colaboração neste trabalho com as medidas de resistência de folha.

Ao POSMAT e à FCT UNESP, pela oportunidade e estrutura para realizar meus estudos e conhecer excelentes professores que tanto contribuíram para a minha formação.

A todos os meus familiares e amigos, pelo apoio e a todas as pessoas que aqui não estão citadas, mas que contribuíram de forma direta ou indireta, não apenas para a realização deste trabalho, mas durante essa jornada científica.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos”

Provérbios 16:3

RUIZ, C. M. **Óxido de zinco dopado com alumínio: preparação de alvos por reação do estado-sólido para deposição de filmes finos via sputtering**. Dissertação de Mestrado. 82f (2023). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Campus de Presidente Prudente, SP.

RESUMO

Óxidos condutores transparentes (TCOs) são materiais que apresentam importantes propriedades para serem funcionalizados como eletrodos para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. O óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) é um TCO, com característica de semicondutor, amplamente estudado, pois apresenta boas propriedades ópticas e elétricas, além de dispor de baixo custo de produção quando comparado a outros. O AZO, quando disposto na forma de filmes finos, apresenta tais propriedades potencializadas de acordo com a dopagem de Al na rede do ZnO, tornando-o um excelente candidato a ser utilizado em dispositivos de conversão de energia. Neste trabalho, foram preparados alvos cerâmicos de ZnO dopados com 1,5, 2,5 e 3,5 em % de mol de Al, por reação de estado sólido, sinterizados a 1250°C. Os alvos foram caracterizados por difração e fluorescência de raios X para acompanhamento da fase AZO formada e da composição química e, também, quanto à densidade usando o método de Arquimedes. Os resultados mostraram alvos monofásicos para valores de até 1,5% do dopante Al na rede ZnO. A partir de 2,5% de Al, houve a formação de uma fase secundária de ZnAl₂O₄. A densidade dos alvos variou de 84 a 95% da densidade teórica, de acordo com o percentual do dopante. Os alvos foram utilizados para deposição de filmes finos por sputtering, com tempos variando em 20, 40 e 60 min, que foram caracterizados quanto ao comportamento óptico e elétrico em função da dopagem com Al e do tempo de deposição. Os filmes finos depositados a partir dos alvos produzidos possuem cristalinidade com orientação preferencial da fase AZO, transparência óptica acima de 60% da região do visível e resistividade elétrica de ordem $10^2 - 10^{-1} \Omega\text{cm}$.

Palavras chave: AZO, alvos, filmes finos, sputtering.

RUIZ, C. M. **Aluminum-doped zinc oxide: preparation of targets through solid-state reaction for thin film deposition via sputtering**. Masters Dissertation. 82p (2023). São Paulo State University, Faculty of Science and Technology, Presidente Prudente, SP.

ABSTRACT

Transparent conductive oxides (TCOs) are materials that have important properties to be functionalized as electrodes for applications in optoelectronic devices. Aluminum-doped zinc oxide (AZO) is a TCO, with semiconductor characteristics, widely studied, as it has good optical and electrical properties, in addition to having a low production cost, when compared to others. AZO, when disposed in the form of thin films, presents such potentiated properties, according to the Al doping in the ZnO network, making it an excellent candidate to be used in energy conversion devices. In this work, ZnO ceramic targets doped with 1.5, 2.5 and 3.5 mol% Al were prepared by solid state reaction, sintered at 1250°C. The targets were characterized by X-ray diffraction and fluorescence to monitor the AZO phase formed and the chemical composition, and for density using the Archimedes method. The results showed single-phase targets for values of up to 1.5 mol% of the Al dopant in the ZnO network. From 2.5 mol% Al, there was the secondary phase of ZnAl₂O₄ formation. The target density ranged from 84 to 95% of the theoretical density, according to the dopant percentage. The targets were used for thin films deposition via sputtering, with times varying in 20, 40 and 60 min, which were characterized by optical and electrical properties, as a function of Al doping and deposition time. The thin films deposited from the produced targets have crystallinity with preferential orientation of the AZO phase, exhibit optical transparency above 60% in the visible region and electrical resistivity on the order of $10^2 - 10^{-1} \Omega\text{cm}$.

Keywords: AZO, targets, thin films, sputtering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática das bandas de energia dos materiais sólidos (Fonte: autor).....	3
Figura 2. Representação dos níveis de energia em semicondutores intrínsecos (Fonte: autor).	5
Figura 3. Representação dos níveis de energia em semicondutores dopados do (a) tipo-n e (b) tipo-p (Fonte: autor).	6
Figura 4. Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cúbica <i>rocksalt</i> , (b) estrutura cúbica <i>zinc blend</i> e (c) estrutura wurtzita. Fonte: (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).	8
Figura 5. Representação esquemática de estrutura wurtzita do ZnO. Fonte: (BUNDESMANN et al., 2008).....	9
Figura 6. Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do AZO. Os raios iônicos de cada elemento são: oxigênio 1,40 Å, zinco 0,74 Å e alumínio 0,54 Å. (CHAVES, 2014).	10
Figura 7. Representação esquemática do sistema de deposição de filmes finos por sputtering (Fonte: autor).....	13
Figura 8. Esquema de funcionamento de câmara de deposição pela técnica <i>magnetron sputtering</i> (MELO, 2015).	15
Figura 9. Exemplificação do filme fino depositado a partir do alvo de liga metálica (Fonte: autor).....	17
Figura 10. Exemplificação do filme fino depositado a partir do alvo de cerâmica (Fonte: autor).	18
Figura 11. Fluxograma das etapas realizadas para a produção dos alvos de ZnO e AZO (Fonte: autor).....	20
Figura 12. Esquema de produção dos alvos cerâmicos (KALVANI, 2020 - adaptado).	21
Figura 13. Processo de tratamento térmico a 1250°C dos alvos e das pastilhas (Fonte: autor).	21
Figura 14. Esquema ilustrando o efeito fotoelétrico e os dois processos que podem ocorrer para que o átomo retorne ao seu estado de menor energia: o efeito Auger e a fluorescência (SILVEIRA; FALCADE, 2022).....	24
Figura 15. Esquema ilustrando um equipamento de análise EDXRF. Fonte: (SILVEIRA; FALCADE, 2022).	25
Figura 16. Equipamento de Fluorescência de raios X pertencente ao LCGRS na UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).	25

Figura 17. Ilustração da difração de raios X em uma estrutura cristalina apresentando uma interferência construtiva (CALLISTER, 2008).....	26
Figura 18. Difratorômetro de raios X pertencente ao LCGRS na FCT UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).	28
Figura 19. (a) Esquema de funcionamento da balança hidrostática e (b) esquema de forças que agem no corpo submerso (Fonte: autor).	29
Figura 20. Equipamento sputtering presente no LCGRS na FCT UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).	31
Figura 21. Detalhes da câmara de vácuo do sputtering, vista de fora (à esquerda) e vista de dentro (à direita) (Fonte: autor).	32
Figura 22. Molde utilizado na fabricação dos alvos (Fonte: autor).	32
Figura 23. Alvo posicionado na câmara de vácuo do sputtering (à esquerda) e imagem da deposição dos filmes utilizando os alvos confeccionados (à direita) (Fonte: autor).	33
Figura 24. Esquema de funcionamento do perfilômetro (Fonte: autor).	35
Figura 25. Esquema de um espectrofotômetro UV-VIS de feixe simples (FERNANDES, 2021 - adaptado).	36
Figura 26. Espectrofotômetro UV-Vis presente no LaCOM na FCT UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).	37
Figura 27. Esquema do funcionamento do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica (MELO, 2015 - adaptado).	38
Figura 28. Equipamento usado para medir resistência em folha de 4 pontas, pertencente ao Laboratório de Filmes Finos e Medidas Elétricas do LNANNO, Campinas, SP (Fonte: https://lnnano.cnpem.br/laboratorio-de-filmes-finos-e-medidas-eletricas-2/).....	39
Figura 29. Alvos de sputtering produzidos laboratorialmente (Fonte: autor).	40
Figura 30. Vista lateral do alvo AZO_3 (Fonte: autor).	41
Figura 31. Difratomogramas de raios X dos alvos de ZnO e AZO produzidos (Fonte: autor). ...	42
Figura 32. Difrátograma de raios X do alvo de AZO_3 (Fonte: autor).	43
Figura 33. Célula unitária do Al_2ZnO_4 (gahnita) (Fonte: https://www.mindat.org/show.php?id=1632).	43
Figura 34. Pastilhas de AZO em diferentes concentrações (Fonte: autor).	44
Figura 35. Filmes finos depositados no substrato de vidro utilizando os alvos ZnO e AZO_2 (Fonte: autor).	45

Figura 36. (a) Difractogramas dos filmes finos de ZnO depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente, e (b) detalhe dos picos (Fonte: autor).	47
Figura 37. (a) Difractogramas dos filmes finos de AZO_1 depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente, e (b) detalhe dos picos (Fonte: autor).	47
Figura 38. (a) Difractogramas dos filmes finos de AZO_2 depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente, e (b) detalhe dos picos (Fonte: autor).	48
Figura 39. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente (Fonte: autor).	50
Figura 40. Transmitância óptica dos filmes finos de AZO_1 depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente (Fonte: autor).	50
Figura 41. Transmitância óptica dos filmes finos de AZO_2 depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente (Fonte: autor).	51
Figura 42. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 depositados durante 20 min (Fonte: autor).	52
Figura 43. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 depositados durante 40 min (Fonte: autor).	52
Figura 44. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 depositados durante 60 min (Fonte: autor).	53
Figura 45. Band gap dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 obtidos por extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia (Fonte: autor).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Precursores utilizados para a confecção dos alvos.	19
Tabela 2. Quantidade dos precursores para preparação dos alvos e das pastilhas.	19
Tabela 3. Parâmetros de deposição dos filmes finos por sputtering utilizando os alvos.....	33
Tabela 4. Nomenclatura de cada um dos alvos produzidos e massa de óxido dopante/massa de óxido dopante totais.....	40
Tabela 5. Resultado da análise de fluorescência de raios X.	41
Tabela 6. Densidade dos alvos (DA), a densidade teórica (DT) e o percentual da DA em relação à DT.	45
Tabela 7. Valores da espessura dos filmes ZnO, AZO_1 e AZO_2.....	46
Tabela 8. Tamanho médio de cristalito dos filmes depositados.	49

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Al	Alumínio
AZO	Óxido de zinco dopado com alumínio
DC	Magnetron sputtering por Corrente Contínua
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OLED	Diodo orgânico Emissor de Luz
RF	Magnetron sputtering por Rádio Frequência
TCO	Óxido condutor transparente
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Semicondutor.....	3
2.2. Óxidos condutores transparentes (TCOs).....	6
2.3. Óxido de zinco dopado com alumínio (AZO).....	7
2.4. Preparação de AZO por Reação de Estado Sólido.....	11
2.5. Filmes finos de AZO, aplicações tecnológicas e técnicas de preparação.....	11
2.6. Pulverização catódica.....	12
2.6.1. DC/RF sputtering.....	13
2.6.2. Magnetron sputtering.....	14
2.6.3. Sputtering reativo.....	15
2.7. Alvos de sputtering.....	16
2.7.1. Alvos metálicos.....	17
2.7.2. Alvos cerâmicos.....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1. Preparação dos alvos de AZO.....	19
3.2. Caracterização dos alvos de AZO.....	22
3.2.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	22
3.2.2. Difração de raios X (DRX).....	26
3.2.3. Massa específica aparente (MEA).....	28
3.3. Preparação dos filmes finos AZO.....	31
3.4. Caracterizações dos filmes finos de AZO.....	34
3.4.1. Perfilometria de contato.....	34
3.4.2. Difração de raios X (DRX).....	35
3.4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	35

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1. Caracterização dos alvos de AZO.....	40
4.1.1. Análise de Fluorescência de raios X (FRX).....	41
4.1.2. Análise de Difração de raios X (DRX)	42
4.1.3. Análise da massa específica aparente (MEA)	44
4.2. Caracterização dos filmes finos de AZO	45
4.2.1. Análise de Perfilometria.....	46
4.2.2. Análise de Difração de raios X (DRX).....	46
4.2.3. Análise de Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	50
4.2.4. Análise pelo Método de Quatro Pontas.....	54
5. CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

Um revestimento de óxido condutor transparente (OCT ou TCO, do Inglês *Transparent Conductive Oxide*) com alta qualidade é indispensável como material anódico para dispositivos eletrônicos. Em geral, estes revestimentos são filmes finos com espessura na ordem de $\sim 1\mu\text{m}$ que apresentam resistividade elétrica em torno de $10^{-3} - 10^{-4}\Omega\text{cm}$ e transparência óptica acima de 80% na região do visível do espectro, além de reprodutibilidade e estabilidade físico-química. Os TCOs têm chamado a atenção devido às suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos, painéis luminosos, células solares, entre outros (PARK et al., 2001; ALIA et al., 2005). Além disso, apresentam gap óptico com valores superiores a 3,2 eV, podendo atuar como semicondutores do tipo p ou n, dependendo de seus defeitos intrínsecos ou dopagens controladas. Apresentam boa estabilidade química, baixa resistência elétrica e propriedade ópticas, como, absorção da radiação ultravioleta e reflexão do infravermelho (LOPES, 2016).

Nos últimos anos, o óxido de índio dopado com estanho (ITO) é comercialmente utilizado devido às suas propriedades eletro-ópticas como eletrodo transparente. Entretanto, certas questões como a escassez e a toxicidade do índio levam à busca por TCO alternativo (SIM, 2010). O óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) é conhecido pela baixa toxicidade e alta estabilidade (KO, 2005). Além disso, a transparência óptica de uma única camada de AZO é significativamente maior em comparação com filmes finos multicamadas (YUE, 2011) e possui baixa toxicidade, abundância de material, baixo custo de produção, estabilidade em plasmas de hidrogênio e a ciclos térmicos utilizados na produção de dispositivos (SAHU & HUANG, 2006). Filmes finos AZO estáveis e baratos podem ser um melhor candidato como camada transparente e condutora para células solares e tecnologia de exibição em substituição ao ITO (MINAMI, 2008).

Frequentemente, materiais cerâmicos de grande importância tecnológica, como os usados nos diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) têm sido depositados em forma de filmes por várias técnicas existentes. As propriedades dos filmes finos dependem, fortemente, do método de deposição e de outros fatores, dentre eles, do material a ser depositado, sua temperatura, a taxa de deposição e a pressão ambiente. Conhecer esses métodos nos permite obter as propriedades que satisfazem a funcionalidade desejada. Entre as propriedades exigidas para as aplicações na tecnologia moderna estão a adesão, estabilidade térmica, baixa porosidade e espessura (SARKAR, 2010).

A deposição de filmes finos pode ser classificada em deposição física (PVD) ou deposição química (CVD). No método de deposição física, temos a condensação do vapor do material desejado em um substrato, entre eles temos: deposição térmica por feixe de elétrons, feixe molecular, laser e sputtering (SARKAR, 2010).

Dentre estes métodos de preparação de filmes finos de AZO, o mais utilizado é a deposição por sputtering. Nesta técnica, ocorre um bombardeamento de um alvo de AZO por átomos ou íons positivos (geralmente de um gás inerte) fazendo com que os átomos de AZO sejam ejetados da sua forma em substrato condensado. As propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos de AZO são influenciadas pelos parâmetros de deposição e, também pelas características dos alvos de pulverização, especialmente pela variação da composição nos alvos, quando são feitos por essa técnica (HUANG et al, 2010).

Os filmes finos de AZO possuem excelentes propriedades elétricas e ópticas, com baixa resistividade elétrica, em torno de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$, e alta transmitância na região da luz visível acima de 80 % quando comparados a outros filmes como o ITO (SINGH, 2023). As propriedades elétricas e ópticas dos filmes de AZO geralmente, não apresentam discrepância, mesmo utilizando alvos com características distintas (ASEMI, AHMADI e GHANAATSHOAR, 2018). Assim, entende-se que o comportamento de filmes finos de AZO ainda não é satisfatoriamente explicado pelo ponto de vista científico.

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a produção e caracterização por fluorescência de raios X, difração de raios X e massa específica pelo método de Arquimedes de alvos de AZO produzidos por reação de estado sólido. Os alvos de AZO produzidos foram utilizados para depositar filmes finos via sputtering, os quais foram caracterizados quanto à microestrutura e ao comportamento elétrico e óptico, usando técnicas como fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia na região do ultravioleta e visível, espectroscopia de impedância. Estas caracterizações permitiram correlacionar o comportamento elétrico e óptico dos filmes em função da dopagem de Al na matriz ZnO e a influência dos parâmetros de deposição nas características gerais dos filmes finos de AZO.

Assim sendo, foram obtidos alvos de AZO com densidades maiores que 80% em percentual em relação à densidade teórica com a estequiometria desejada, além de filmes finos utilizando os alvos produzidos com transparência óptica acima de 60% da região do visível e resistividade elétrica de ordem $10^2 - 10^{-1} \Omega \text{ cm}$.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Semicondutor

A teoria das bandas é um modelo que descreve os níveis de energia dos elétrons em um sólido, classificando-os em bandas de valência e banda de condução. A banda de valência representa a faixa de maior energia ocupada pelos elétrons, enquanto a banda de condução refere-se à região de menor energia em que os elétrons têm a capacidade de se movimentar.

Entre essas duas regiões existe uma faixa de energia proibida denominada band gap (E_g). Essa região impede que os elétrons permaneçam nela. Para que os elétrons possam mover-se da banda de valência para a banda de condução, é necessário que eles possuam energia suficiente para superar a faixa de energia proibida. A energia associada a cada banda é expressa em elétrons-volts (eV).

Materiais sólidos cristalinos, no geral, são classificados como condutores, isolantes ou semicondutores. Assim, a condutividade, bem como, as propriedades elétricas de um material são determinadas pela configuração e largura dessas bandas de energia, como mostra a Figura 1.

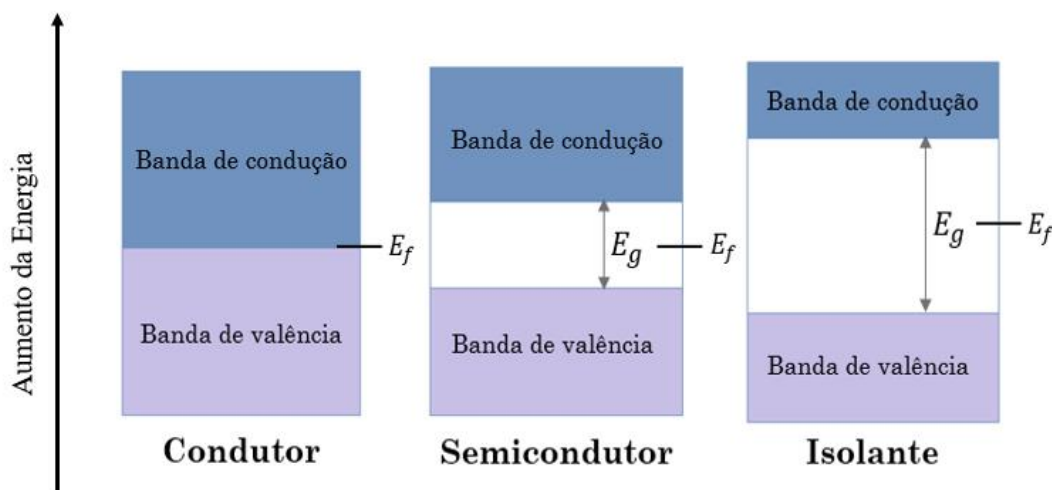


Figura 1. Representação esquemática das bandas de energia dos materiais sólidos (Fonte: autor).

Os materiais classificados como condutores não possuem valor de band gap, pois nesse material a banda de valência e a banda de condução se sobrepõem. Assim, pequenas quantidades de energia são suficientes para um elétron fluir da banda de valência para a banda de condução, ou seja, estes materiais possuem alta condutividade elétrica.

Os isolantes são materiais em que a largura da sua banda proibida possui valores muito altos (acima de 5 eV), fazendo com que a probabilidade seja muito baixa para um elétron ocupar a banda de condução.

Segundo a teoria de bandas, um material semiconductor é aquele que possui uma lacuna relativamente estreita entre a banda de valência e a banda de condução, possuindo valor de band gap entre 0 a 3 eV.

Entre as bandas de valência e condução existe um nível de energia denominado nível de Fermi (E_f). Quando os elétrons da banda de valência adquirem energia maior do que a energia do nível de Fermi, ocorre seu transporte para a banda de condução, resultando num fenômeno denominado excitação eletrônica. A energia do nível de Fermi é a energia da estrutura de banda que corresponde ao nível de energia mais alto a 0K.

Nos materiais semicondutores e isolantes, a transferência de elétrons pode ocorrer por diferentes mecanismos, como, por exemplo: excitação térmica (acontece em semicondutores com pequena banda proibida), foto-excitação (manifesta-se quando um fóton atinge o material e sua energia é igual ou superior ao da banda proibida do material semiconductor, assim um elétron da banda de valência migra para a banda de condução) e dopagem (ocorre com a introdução pequenas quantidades de outro elemento que fornece a matriz um excesso de elétrons ou buracos).

Os semicondutores podem ser classificados em dois tipos: os intrínsecos e os extrínsecos.

Os semicondutores intrínsecos são aqueles que não passaram por processos de dopagem para aumentar sua condutividade elétrica. Nestes, o número de buracos livres na banda de valência é igual ao número de elétrons livres, já que os portadores livres se formam, quando há ruptura nas camadas de valência com a quebra de uma ligação, obtendo-se um elétron livre na banda de condução e um buraco livre na banda de valência (CALLISTER, 2000), como mostrado na Figura 2.

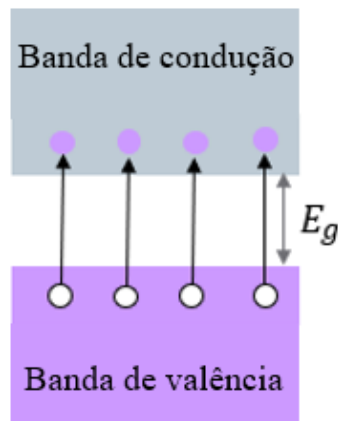


Figura 2. Representação dos níveis de energia em semicondutores intrínsecos (Fonte: autor).

As impurezas doadoras são elementos que possuem configuração eletrônica na camada de valência com um ou mais elétrons em excesso em relação ao átomo matriz do material semicondutor. Essas impurezas são capazes de doar elétrons para a estrutura cristalina do semicondutor. Quando um semicondutor é dopado com impurezas doadoras, ele é classificado como um semicondutor do tipo-n, no qual os portadores majoritários de carga são os elétrons.

Os elétrons excedentes, que não conseguem ocupar os níveis da banda de valência já preenchidos, localizam-se no topo da barreira energética do material, próximo à banda de condução. Nesse contexto, o nível de Fermi se aproxima da banda de condução, situando-se em um patamar conhecido como nível doador (E_d). Nesse nível, os elétrons adicionais possuem maior probabilidade de transitar para a banda de condução, contribuindo significativamente para a corrente de elétrons e atuando como portadores de carga predominantes no semicondutor do tipo-n, como mostrado na Figura 3(a) (SZE, 2021).

As impurezas aceitadoras são substâncias que, em comparação com o material semicondutor, possuem um elétron a menos em sua camada de valência. Essas impurezas têm a propriedade de aceitar elétrons da rede do semicondutor. Quando os semicondutores são dopados com impurezas aceitadoras, são chamados de semicondutores do tipo-p, nos quais os portadores de carga são buracos.

A ausência de um elétron na camada de valência da impureza forma uma lacuna que não está localizada na banda de valência, uma vez que um elétron dessa banda precisa receber uma quantidade específica de energia para ocupar esse estado. Portanto, as lacunas das impurezas ocupam um nível de energia acima da banda de valência, dentro do band gap. Esse

nível é denominado nível receptor (E_r) (SZE, 2021). Deste modo, o nível de Fermi aproxima-se da borda da banda de valência, como mostrado na Figura 3(b).

Tanto o elétron, como a lacuna (ou buraco) transportam uma quantidade de carga igual a $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

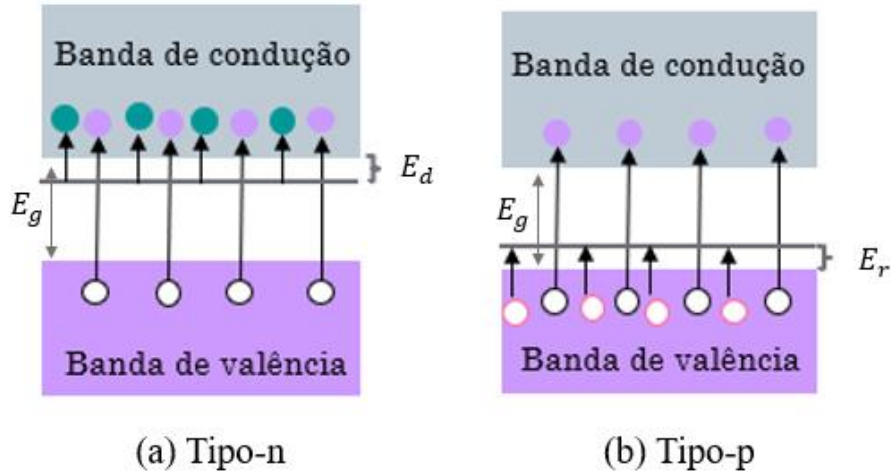


Figura 3. Representação dos níveis de energia em semicondutores dopados do (a) tipo-n e (b) tipo-p (Fonte: autor).

2.2. Óxidos condutores transparentes (TCOs)

Os TCOs como ZnO, TiO₂ e IO₅ ganharam muita atenção por serem materiais de alta transparência na região do espectro visível e baixa resistência elétrica (MEYER, 2012). Essas características podem oferecer novas funcionalidades e melhorar o desempenho de vários dispositivos optoeletrônicos convencionais, como OLEDs, células solares e fotodetectores (WU, 2016). Células fotovoltaicas, telas sensíveis ao toque, dentre outros dispositivos, utilizam TCOs como eletrodos para as superfícies que recebem ou emitem luz (SAHU, 2006).

Para que um material seja classificado como um TCO sua transmitância óptica deve ser maior que 80% na região do espectro visível e baixa resistividade elétrica, geralmente em torno de $10^{-4} - 10^{-3} \Omega\text{cm}$, além de possuir estabilidade física e química (JIANG et al., 2009). Entre os óxidos mais estudados, estão o óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO).

Atualmente, o TCO mais estudado e amplamente utilizado na indústria de dispositivos optoeletrônicos é o ITO por apresentar resistividade na ordem de $10^{-4} \Omega\text{cm}$ e alta transmitância óptica, superior a 80% (JIANG et al.,2009).

Entretanto, o ITO apresenta algumas desvantagens, como baixa estabilidade térmica, pouca flexibilidade e fragilidade, além do fato que o índio, que é seu principal elemento, possui natureza tóxica tanto para o ser humano, como para o meio ambiente. Além disso, o índio possui um custo elevado devido à escassez do elemento, podendo se tornar insuficiente para a demanda das indústrias em poucos anos (G-BERASATEGUI, E. et al., 2015).

Esses problemas têm levado pesquisadores a uma busca intensa de materiais alternativos, candidatos a substituir o ITO.

É neste contexto de demanda, custos e funcionalidade que o óxido de zinco (ZnO) tem chamado a atenção e tem sido amplamente utilizado em vários dispositivos eletrônicos, em substituição ao ITO. O band gap direto (3,3 eV em temperatura ambiente) oferece ao ZnO a característica de semicondutor, grande energia de ligação de éxciton (60 meV) (NOMOTO, 2010) com estabilidade mecânica e térmica (WANG, 2004), apresentando boas propriedades ópticas e elétricas (CHOI, 2014). O AZO é considerado um excelente material de substituição ao ITO, pois, além das características citadas acima, possui baixo custo, não toxicidade e maior abundância de recursos em comparação ao ITO. O AZO é um semicondutor tipo-n e apresenta facilidade em incorporar impurezas em sua rede gerando defeitos e obtendo menores resistividades elétricas (SILVA, 2014).

2.3. Óxido de zinco dopado com alumínio (AZO)

O ZnO é um material cerâmico semicondutor do tipo n e é considerado um excelente TCO devido a sua alta condutividade elétrica, quando dopado, transparência, quando exposto à luz visível, abundância na natureza, energia de band gap na faixa de 3,1 a 3,5 eV, ponto de fusão de, aproximadamente, 1975°C e baixa toxicidade. Em sua forma cristalina mais estável, possui densidade em torno de $5,6 \text{ g/cm}^3$ (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

Esse material cerâmico pode se cristalizar em estruturas cristalinas diferentes: wurtzita hexagonal fechada, zinc blende cúbico ou rock salt, como disposto na Figura 4. A fase wurtzita é a mais encontrada, geralmente devido à sua estabilidade térmica à temperatura ambiente. Nessa fase, cada ânion é rodeado por quatro cátions que se localizam nos vértices de um

tetraedro, cuja configuração é típica de ligações covalentes sp^3 . Porém, esses materiais também possuem caráter iônico. A estrutura zinc blende pode se tornar estável termodinamicamente mediante crescimento em substratos cúbicos e a estrutura rock salt pode ser obtida somente sob pressões e temperaturas específicas. (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

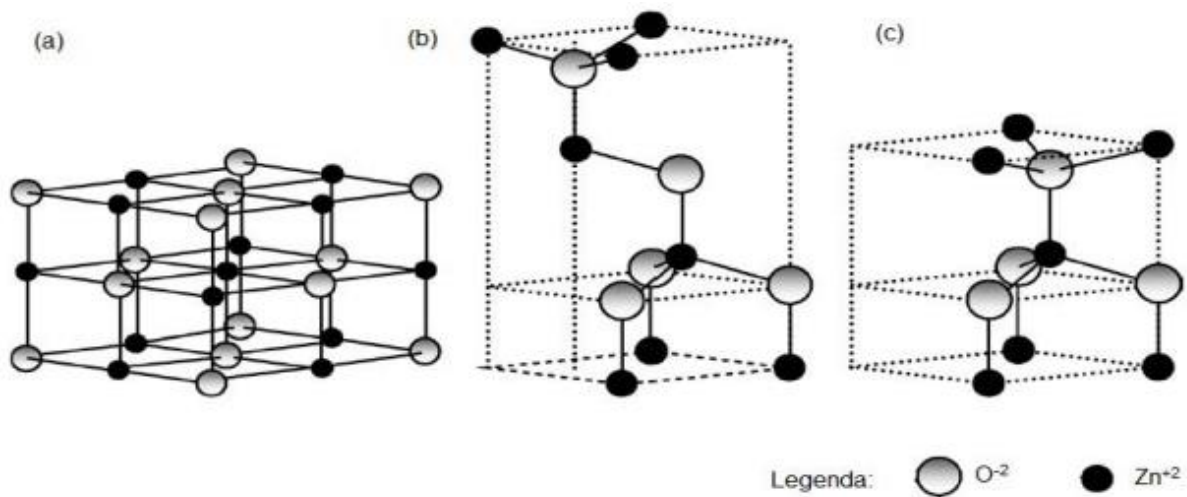


Figura 4. Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cúbica *rock salt*, (b) estrutura cúbica *zinc blend* e (c) estrutura wurtzita. Fonte: (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

A fase cristalina de ZnO de estrutura wurtzita faz parte do grupo espacial $P6_3mc$, que é formada por duas redes hexagonais compactas de Zn e O, que estão ligadas de maneira mútua, conforme apresentada em mais detalhes na Figura 5. Essa estrutura é formada por íons de O^{2-} e Zn^{2+} e forma um grande número de planos coordenados de maneira tetraédrica e orientado em apenas uma direção de modo alternado (WANG, 2004). A coordenação tetraédrica faz com que o ZnO apresente uma configuração assimétrica e central, resultando em um único óxido dentre todos a obter propriedades duais de piezoelectricidade e piroelectricidade (FERREIRA, 2008; VANDEPOL, 1990).

Na Figura 5, os parâmetros de rede da estrutura cristalina wurtzita são $a = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm, com razão $c/a = 1,633$, que é um valor próximo de uma célula hexagonal, a qual apresenta valor teórico de 1,60 (BUNDESMANN et al., 2008).

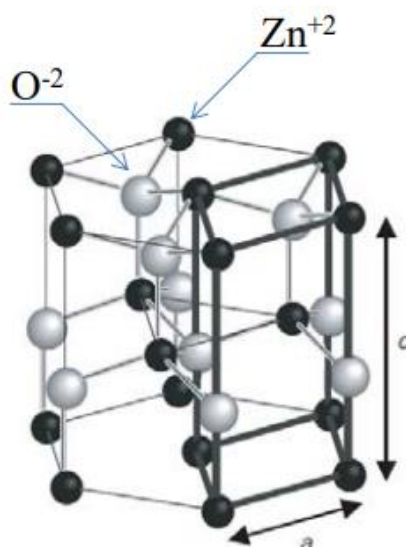


Figura 5. Representação esquemática de estrutura wurtzita do ZnO. Fonte: (BUNDESMANN et al., 2008).

Por possuir uma estrutura de rede aberta, há a facilidade em se introduzir impurezas, e principalmente, elementos dopantes, resultando em defeitos em seu reticulado cristalino que podem ser formados através de um processo chamado de defeitos intrínsecos. Estes podem se originar através do deslocamento de átomos do próprio composto para os interstícios da estrutura cristalina. Dependendo das condições de crescimento este tipo de defeito faz com que filmes finos de ZnO exibam condutividade no tipo-n (ÖZGÜR et al., 2005).

A existência de defeitos intrínsecos na rede cristalina pode causar uma relação não estequiométrica do ZnO, posto que são causados pela perda de oxigênio, originando vacância de oxigênio (V°) ou através da migração de átomos de zinco (Zn_i) para o interstício do retículo cristalino. A Figura 6 ilustra os defeitos intersticiais e vacância que ocorrem na estrutura cristalina do ZnO. Contudo, não há uma conclusão na literatura sobre qual defeito é mais predominante (LOOK, 2001).

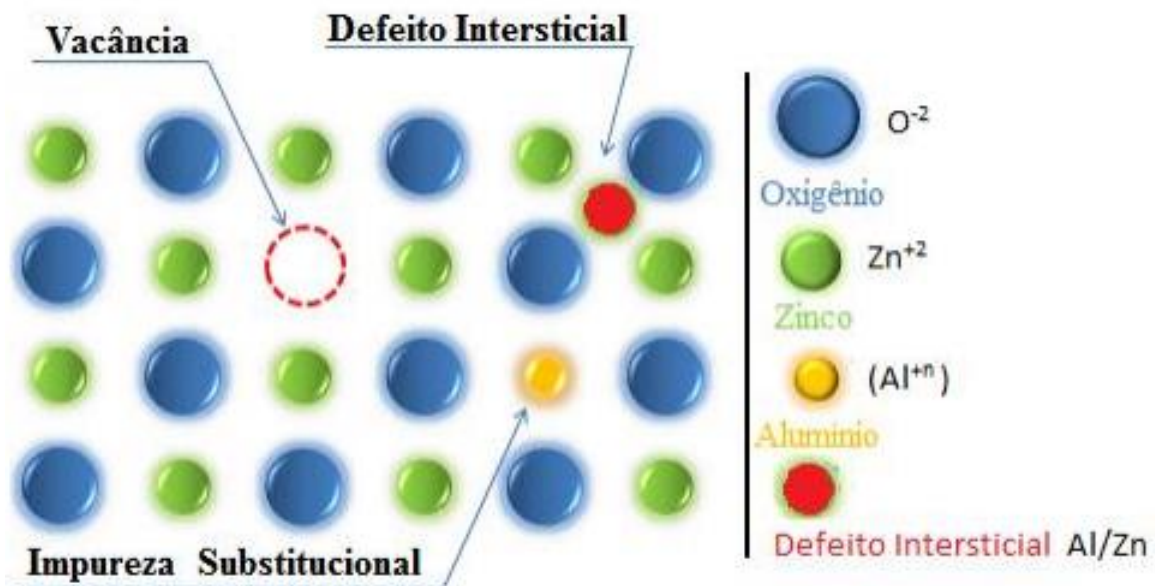


Figura 6. Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do AZO. Os raios iônicos de cada elemento são: oxigênio 1,40 Å, zinco 0,74 Å e alumínio 0,54 Å. (CHAVES, 2014).

Para o caso da dopagem do ZnO com Al, acontece a substituição de átomos de Zn por átomos de Al na rede hexagonal ou pelo desmembramento para uma região não cristalina no contorno de grão formando ligações entre Al-O. Grande parte dos átomos de Al ioniza-se até íons de Al^{3+} e é capaz de substituir íons de Zn^{2+} . Dessa forma, os átomos de Al participam da rede como íons substitutivos, formando, assim, o material conhecido como AZO. Com a dopagem extrínseca, é possível obter filmes de ZnO com resistividades na ordem de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (YU et al., 2005).

Nos últimos anos, filmes de ZnO dopados com impurezas foram muito estudados para uso como TCOs. Em particular, na forma de filmes finos, o AZO mostrou ser um material com baixa resistividade elétrica com valores na ordem de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$, semelhante aos valores de resistividade do ITO (CORNELLIUS, 2009). Assim, podem ser usados em dispositivos optoeletrônicos como displays de tela plana (CHEN, M. et al, 2001), materiais transparentes de blindagem eletromagnética (JEONG e BOO, 2004), sensores de gás (NERI, 2006), detectores UV (GHOSH e BASAK, 2009) e diodos emissores de luz (SHIH, 2010). Os filmes AZO têm outras vantagens, como baixo custo e boa estabilidade, tornando-se uma alternativa promissora aos populares filmes de ITO (TONDARE, 2018).

2.4. Preparação de AZO por Reação de Estado Sólido

O método de reação do estado sólido tem sido muito utilizado para o preparo de materiais policristalinos a partir de uma mistura de materiais sólidos.

A técnica consiste na mistura dos óxidos precursores e, em seguida, sua sinterização em altas temperaturas. Em função da simplicidade, é uma das técnicas mais utilizadas e mais antigas na preparação de óxidos mistos. Há parâmetros que devem ser considerados para a execução desse tipo de síntese, que são: a escolha dos óxidos de partida, tendo em vista o composto que se deseja obter, a pesagem do material respeitando a estequiometria, homogeneização da mistura, compactação seguida de prensagem e tratamento térmico, geralmente em altas temperaturas.

Os fatores nos quais há viabilidade e taxa de uma reação de estado sólido são as condições de reação, as propriedades estruturais dos reagentes, a área superficial dos sólidos, sua reatividade e a mudança de energia livre termodinâmica associada à reação (WEST, 2014).

No processo de mistura dos materiais para a produção de alvos de sputtering por reação do estado-sólido, é comum utilizar um aglutinante para melhorar a coesão das partículas, facilitar a sua compactação e obter alvos de maior densidade e resistência mecânica. O aglutinante é um material adicional que é misturado com os materiais constituintes do alvo. No entanto, a seleção do aglutinante e as proporções utilizadas devem ser cuidadosamente ajustadas para garantir que não afetem negativamente as propriedades e a qualidade do alvo final.

Um dos aglutinantes comumente utilizados é o polímero conhecido como álcool polivinílico (PVA). O PVA é dissolvido em água para formar uma solução, que é então misturada com os materiais do alvo. Essa mistura ajuda a aderir as partículas e proporciona uma certa plasticidade, facilitando, também, a compactação do pó.

2.5. Filmes finos de AZO, aplicações tecnológicas e técnicas de preparação

Um filme fino é um material com espessura de aproximadamente 1 μm , que cresce sobre outro material, podendo ser vidro, silício, safira, entre outros, chamado de substrato. Para a obtenção de um filme fino de TCO de alta qualidade é de extrema importância a escolha do tipo de técnica adequada e parâmetros de deposição otimizados.

Existem muitas técnicas para o crescimento de filmes finos como, por exemplo, spray pyrolysis (NUNES et al, 1999), pulsed laser deposition (NARASIMHAN et al, 1997), sol-gel

(ALAM e CAMERON, 2001), metal organic chemical-vapor deposition (NATSUME et al, 1992) e sputtering (FORTUNATO et al, 2002; HONG et al, 2003).

Devido às muitas vantagens, como uniformidade do filme e controle facilitado de parâmetros de deposição, o método de pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante (do inglês RF magnetron sputtering) tem sido amplamente utilizado para a deposição de filmes finos de AZO (ZHU et al, 2014). Além das vantagens já citadas, o magnetron sputtering possui uma alta taxa de deposição, deposição em baixas temperaturas e em grande área, não há emissão de gases tóxicos e há a possibilidade de inserção de gases reativos durante o processo de crescimento dos filmes (ZHU et al, 2014).

2.6. Pulverização catódica

O método de pulverização catódica de partículas, também conhecido como sputtering, teve sua primeira aplicação em 1877 como processo de deposição de filmes finos. Com o passar do tempo, a técnica foi modificada a fim de aumentar sua eficiência, tornando-se uma das técnicas mais utilizadas na deposição de filmes finos. A utilização de campos magnéticos buscando o aumento da eficiência de ionização e a utilização de fontes de radiofrequência foram as mudanças mais significativas que ocorreram para aperfeiçoar a técnica (FERREIRA, 2008).

A técnica consiste no bombardeamento de uma superfície com átomos ou íons positivos (geralmente íons de um gás inerte) em alta velocidade, causando a ejeção dos átomos da superfície do material desejado para compor o filme fino. Os átomos ejetados são condensados em um substrato rotativo localizado a uma distância considerável do alvo para a formação do filme. O rendimento do processo depende do material que compõe o alvo, da energia de ligação entre os átomos do alvo e do gás de pulverização, qualidade do vácuo da câmara, fluxo de gás de pulverização e a tensão e corrente em que a pulverização ocorre (SARKAR, 2010). A Figura 7 ilustra o processo de sputtering contendo um alvo e um substrato. É importante ressaltar que a disposição dos alvos e substrato podem variar entre os modelos de equipamento.

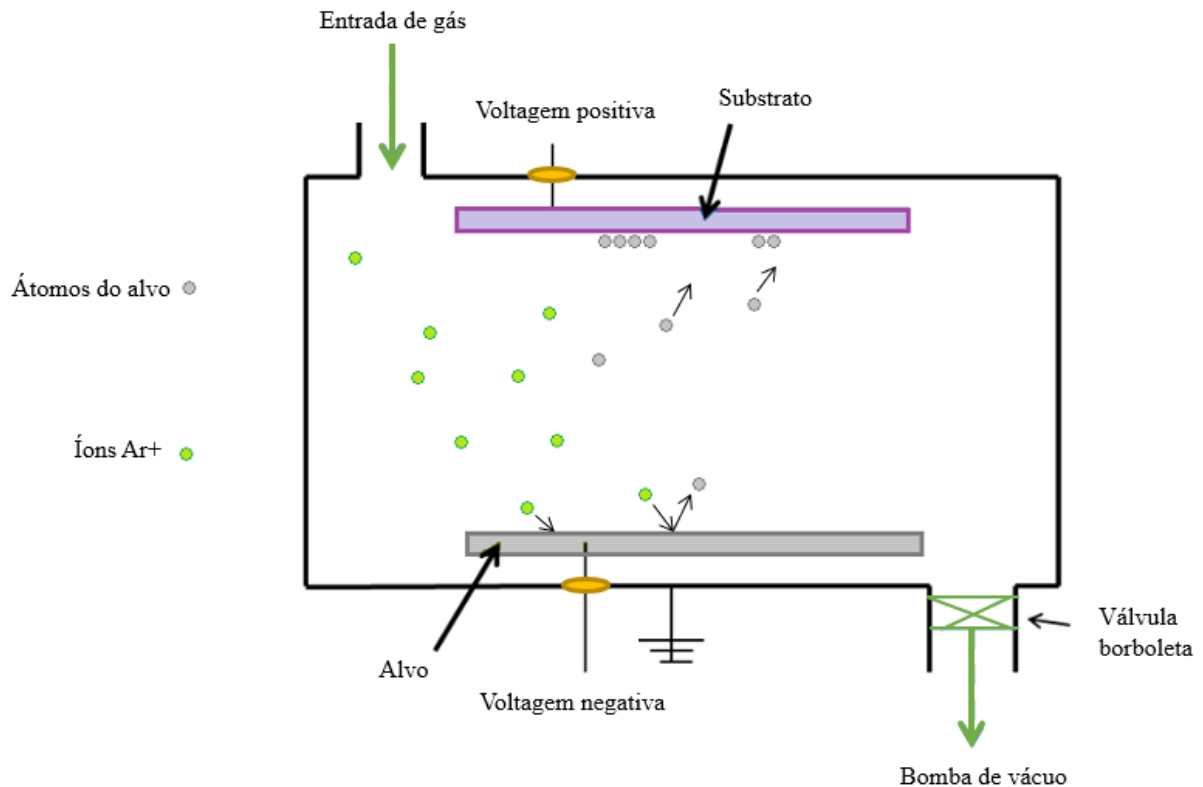


Figura 7. Representação esquemática do sistema de deposição de filmes finos por sputtering (Fonte: autor).

No esquema do processo, mostrado na Figura 7, o alvo é conectado a uma fonte de tensão negativa (cátodo) e o suporte do substrato conectado a um potencial de aterramento que atua como o ânodo e fica voltado para o alvo durante o processo. O plasma é mantido entre o alvo e o substrato. O processo lida com energia de poucas dezenas de eV e, portanto, a adesão do filme no substrato é melhor (SARKAR, 2010).

A técnica sputtering envolve muitos parâmetros que afetam o processo de deposição, tais como: pressão da câmara, pressão de gás de pulverização durante a deposição (comumente o argônio), temperatura do alvo e substrato etc. A contribuição de um número grande de parâmetros torna o processo complexo, mas também fornece um alto grau de controle sobre o processo de crescimento do filme (SARKAR, 2010).

Apesar de existirem diversas variantes de parâmetros e equipamentos, a técnica sputtering pode ser dividida em DC/RF sputtering e magnetron sputtering (SARKAR, 2010).

2.6.1. DC/RF sputtering

O processo é classificado como DC ou RF dependendo do tipo de fonte utilizada para a pulverização do substrato. O DC é mais utilizado para a deposição de metais, enquanto o RF,

para a deposição de materiais isolantes, pois bombardeando o alvo isolante com íons positivos e elétrons simultaneamente, faz com que a carga dos íons do alvo se dissipe ao atingirem a superfície do substrato, impedindo que esses íons se acumulem na superfície do próprio alvo. A diferença mais importante entre os sistemas RF e DC é que o primeiro requer uma rede de correspondência de impedância entre a fonte de alimentação e a câmara de pulverização. O principal trabalho desta rede é fornecer a correspondência ideal da carga ao gerador de RF, de modo que a energia suficiente possa ser entregue à câmara de pulverização (SARKAR, 2010).

No sputtering, toda a superfície do alvo é a fonte, ao contrário do processo de evaporação por feixe de elétrons, onde um ponto (onde o feixe de elétrons atinge) no alvo é a fonte. A fonte da superfície implica uma maior área de cobertura durante a deposição, em comparação com outras técnicas de deposição. As principais vantagens do sputtering como técnica de deposição de filmes finos são devidas à alta energia cinética dos átomos pulverizados, causando sua redistribuição no substrato. Isso leva à alta uniformidade, densidade e rugosidade da interface do filme depositado e deposição sobre grande área de superfície. Incorporando um sistema de aquecimento do alvo no sputtering, materiais com ponto de fusão mais altos podem ser depositados. Com uma melhor compreensão dos processos de sputtering, tornou-se um dos métodos versáteis para a preparação de filmes sólidos finos de alta qualidade de um grande número de materiais (SARKAR, 2010).

2.6.2. Magnetron sputtering

A técnica sputtering tem seu sistema aprimorado no início da década de 70 com a adaptação de um magnetron próximo ao alvo, com a finalidade de gerar campos magnéticos, fazendo com que a técnica tenha vantagem em comparação a outras técnicas de deposição de filmes finos e, conseqüentemente, um aumento em sua utilização (FILHO, 1991).

O magnetron sputtering, nome pelo qual a técnica ficou conhecida, tem o uso de ímãs colocados estrategicamente em relação ao alvo, gerando um campo magnético que faz com que o plasma permaneça próximo à sua superfície. Os elétrons ejetados da superfície do alvo são acelerados por um campo magnético descrevendo orbitais helicoidais. Com isso, o percurso ocorre de forma espiralada aumentando o livre caminho médio e fazendo com que a probabilidade do número de colisões entre os elétrons e os átomos do gás aumente, conseqüentemente, fazendo com que a eficiência da ionização aumente também. Durante as colisões, a velocidade média dos elétrons é reduzida, entretanto, pouco antes de atingirem a

superfície do alvo, o mesmo é acelerado novamente devido à presença do campo magnético e retornam à trajetória helicoidal resultando em um processo mais eficaz (OHRING, 1992; FILHO, 1991). A Figura 8 ilustra este processo de magnetron sputtering.

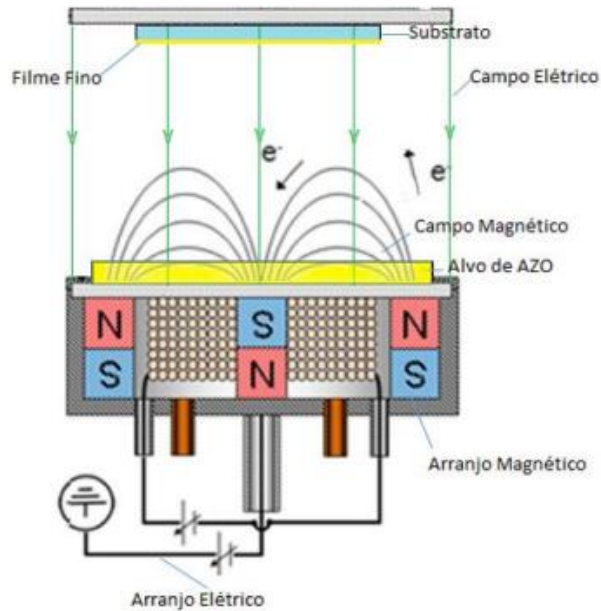


Figura 8. Esquema de funcionamento de câmara de deposição pela técnica *magnetron sputtering* (MELO, 2015).

O método magnetron sputtering possui vantagens como: a boa aderência dos filmes depositados sobre os substratos; filmes finos de alta densidade; deposição de filmes dos mais diversos materiais, mesmo os isolantes ou refratários; e também é uma técnica em que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos) (FILHO, 1991).

Além disso, destaca-se pela melhora no processo de ionização e, conseqüentemente, aumento da taxa de deposição. No processo convencional, a ionização dos átomos do gás é prejudicada pela perda de elétrons energéticos durante o processo. Isso ocorre por meio de vários eventos como, choques com o substrato, choques com a câmara e recombinações químicas, entre outros. Especificamente, as taxas de deposição dos filmes atingem valores em torno de 1000 a 10000 vezes maior se comparado ao sputtering convencional (FILHO, 1991).

2.6.3. Sputtering reativo

O sputtering reativo é o processo de retirada de átomos da superfície de um alvo metálico utilizando uma combinação de um gás inerte (na maioria dos sistemas é usado o Argônio) e um gás reativo como precursor para a formação do filme fino. Nesse método, além

de alvos metálicos, pode-se utilizar ligas metálicas em diversas concentrações e alvos cerâmicos a fim de compensar ou variar a estequiometria do filme fino produzido.

Ao utilizar esse método com alvos metálicos, pode-se verificar a obtenção de altas taxas de deposição, redução de custo e a possibilidade da variação da estequiometria do filme fino. Entretanto, esse processo exige o monitoramento do plasma para obtenção de filmes estequiométricos e controle da estabilidade da descarga elétrica, características que se mostram não vantajosas (SAFI, 2000).

Na técnica sputtering reativo com alvos cerâmicos, os filmes finos produzidos podem apresentar decomposição química fazendo com que exista a deficiência de um ou mais constituintes do alvo, assim, o gás reativo compensa o constituinte que não aderiu. Há uma gama de gases que podem ser empregados como gás reativo no processo de sputtering de alvos metálicos, como: O_2 ou H_2O na formação de filmes óxidos, N_2 ou NH_3 para filmes de nitretos, mistura de O_2 e N_2 para a formação de filmes oxi-nitretos, entre outros para sulfetos, carbonetos, silicetos e fluoretos (FILHO, 1991).

Para o caso de filmes finos de AZO, é utilizada uma liga metálica de Al e Zn associados a um fluxo gasoso de oxigênio que tem a função de oxidar os metais Al e Zn, obtendo-se, assim, o filme fino de AZO no substrato. A falta de oxigênio durante o processo, pode levar ao crescimento de filmes com características metálicas, que possuem como propriedades baixa transparência e alta refletância resultando em um filme sem aplicação para TCO. Já com o excesso do gás, obtém-se filmes transparentes e de baixa condutividade elétrica (MELO, 2015).

2.7. Alvos de sputtering

Para a deposição de filmes finos de AZO por sputtering visando à obtenção de um TCO é necessário um material chamado de alvo que deve possuir estequiometria previamente estudada e calculada. Além disso, deve possuir elementos químicos específicos, além de formato adequado que favoreça o desprendimento de seus átomos, de forma homogênea, transferindo-os para o substrato. Atualmente, são utilizados dois tipos de alvos, o alvo metálico ou alvo cerâmico.

2.7.1. Alvos metálicos

Os alvos metálicos podem ser fabricados a partir de diversas ligas metálicas em processo facilitado devido à melhor compactação em diferentes formatos. Em um alvo de alta qualidade pode-se observar os átomos metálicos se desprenderem do alvo de forma estequiométrica durante a deposição em filmes finos. Assim, estes vêm sendo amplamente utilizados para deposições com elementos reativos, como um gás, diferentes daqueles que o alvo é composto, denominando o processo já mencionado de sputtering reativo. Neste processo, o filme fino poderá crescer com elementos presentes, tanto do alvo quanto do gás reativo.

Atualmente, no processo de sputtering reativo, são utilizados alvos de liga metálica de Al e Zn associados com gás oxigênio. Nesse caso, quando o gás preenche o interior da câmara de sputtering há a oxidação do material do alvo e, então, ocorre o crescimento de filme fino de AZO no substrato. Contudo, o emprego da técnica de sputtering reativo possui desvantagens, como o controle do gás dentro da câmara de sputtering. A falta de oxigênio durante o processo faz os filmes crescerem com alto teor metálico, ou seja, possuindo baixa transparência e alta refletância, não podendo, assim, desempenhar uma aplicação de qualidade, quando utilizado como TCO. Por outro lado, oxigênio em excesso leva a obtenção filmes transparentes, entretanto com baixa condutividade elétrica. A Figura 9 mostra, de forma simplificada, a deposição de filmes utilizando o alvo metálico.

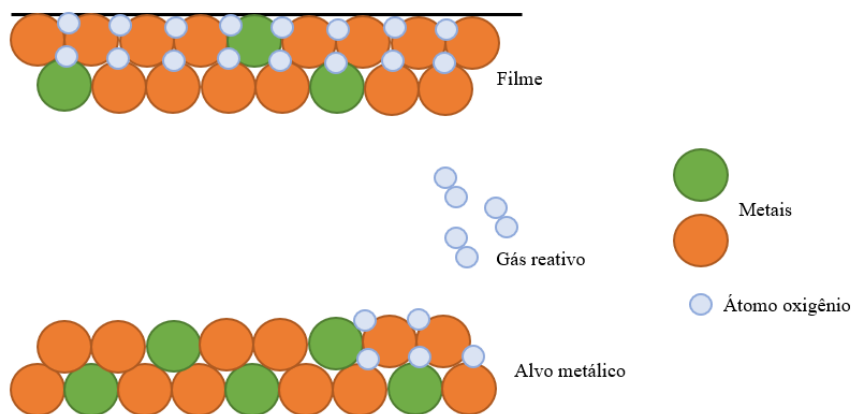


Figura 9. Exemplificação do filme fino depositado a partir do alvo de liga metálica (Fonte: autor).

2.7.2. Alvos cerâmicos

Os alvos cerâmicos são utilizados no crescimento de filmes finos de óxidos dopados por magnetron sputtering. Neste caso, não é necessária a incorporação de elementos externos, já que o próprio alvo possui todos os materiais para a composição dos filmes desejados.

Esse tipo de alvo é amplamente utilizado para a obtenção de filmes finos de AZO. Neste caso, os alvos são produzidos pela mistura estequiométrica de dois óxidos, ZnO e Al_2O_3 . Estes óxidos, em forma de pó, são prensados e sinterizados em temperaturas relativamente elevadas, os óxidos sofrem difusão e formam um alvo sólido (OMATA, 2006).

Os alvos cerâmicos são mais vendidos comercialmente por possuírem vantagens ao se comparar com os alvos metálicos. Para a fabricação desses alvos, são utilizados pós de ZnO e Al_2O_3 com granulometria nanoestruturada, permitindo, assim, a produção de alvos com alta densidade e concentração uniforme. Ao se reduzir o tamanho do grão, o alvo terá melhores propriedades para deposição de filmes de alto desempenho para aplicações como TCO. Além disso, a fim de evitar a formação de fases secundárias e minimizar custos de produção, há o uso de temperatura de sinterização um pouco mais baixa (NEVES, et al.;2014). A Figura 10 mostra, de forma simplificada, a deposição de filmes utilizando o alvo cerâmico.

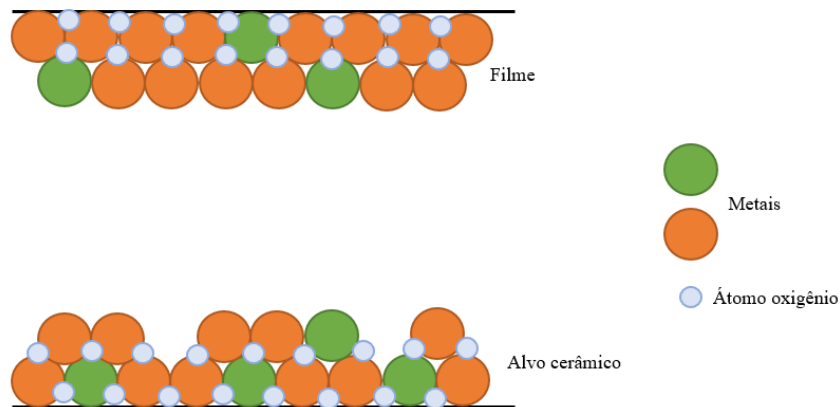


Figura 10. Exemplificação do filme fino depositado a partir do alvo de cerâmica (Fonte: autor).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação dos alvos de AZO

Os alvos de AZO foram preparados pelo método de reação do estado sólido. Para isso, foram utilizados, como precursores, o ZnO e Al₂O₃ comerciais, como mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Precursores utilizados para a confecção dos alvos.

Material	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Óxido de Zinco	ZnO	Synth	99,5
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	Alfa Aesar	98,0

Para o método de reação do estado sólido, há a necessidade de pesar os óxidos de partida % de massa (Tabela 2), que são estáveis e não sofrem variação alguma em contato com o ambiente. O ZnO e Al₂O₃ comerciais foram pesados em balança analítica, em proporções de 100:0 (referência para as caracterizações), 98,5:1,5; 97,5:2,5 e 96,5:3,5 (totalizando 4 alvos).

Tabela 2. Quantidade dos precursores para preparação dos alvos e das pastilhas.

Amostra	Nomenclatura	ZnO (g)	Al ₂ O ₃ (g)
ZnO	ZnO	60,0	-
ZnO + 1,5% Al	AZO_1	59,1	0,9
ZnO + 2,5% Al	AZO_2	58,5	1,5
ZnO + 3,5% Al	AZO_3	57,9	2,1

Inicialmente, os precursores foram misturados e moídos à temperatura ambiente por 24h em um moinho de bolas adaptado, usando esferas de zircônia de 10 mm de diâmetro e 400 ml álcool etílico, com rotação de 50 RPM, a fim de se garantir uma distribuição uniforme dos pós constituintes.

Em seguida, a mistura foi retirada do recipiente e seca em estufa a 100°C por 24h.

O pó obtido foi desaglomerado em almofariz e pistilo de ágata e misturado com 10% de aglutinante (álcool polivinil – PVA), diluído em 100 ml de água deionizada a 80°C. Durante o processo de sinterização, o aglutinante se decompõe e evapora, deixando para trás o material do alvo compactado. Esse processo de sinterização, geralmente, ocorre em etapas de

aquecimento gradual para garantir a remoção completa do aglutinante sem causar danos à estrutura do alvo.

Cada amostra foi colocada em molde de 3 polegadas de diâmetro, prensada em prensa hidráulica manual (uniaxial), com pressão de compactação da ordem de 60MPa. O fluxograma mostrado na Figura 11 e o esquema mostrado na Figura 12, ilustram o processo de preparação dos alvos cerâmicos.

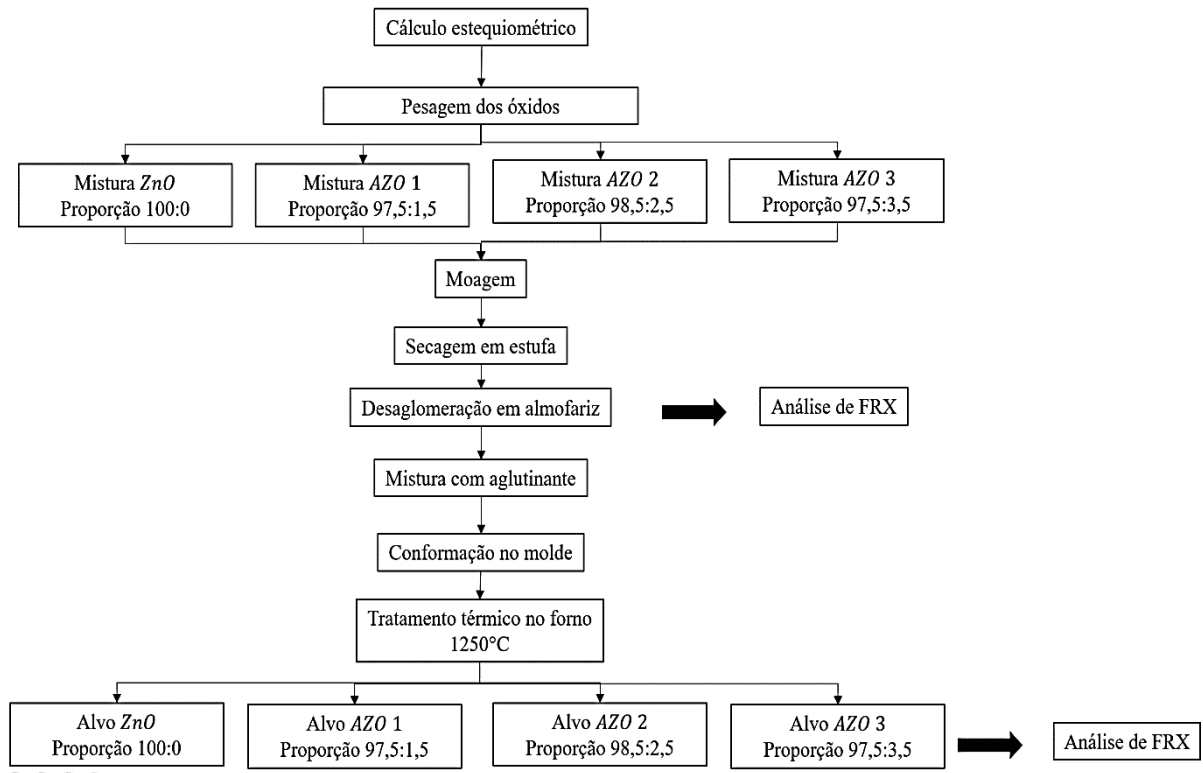


Figura 11. Fluxograma das etapas realizadas para a produção dos alvos de ZnO e AZO (Fonte: autor).

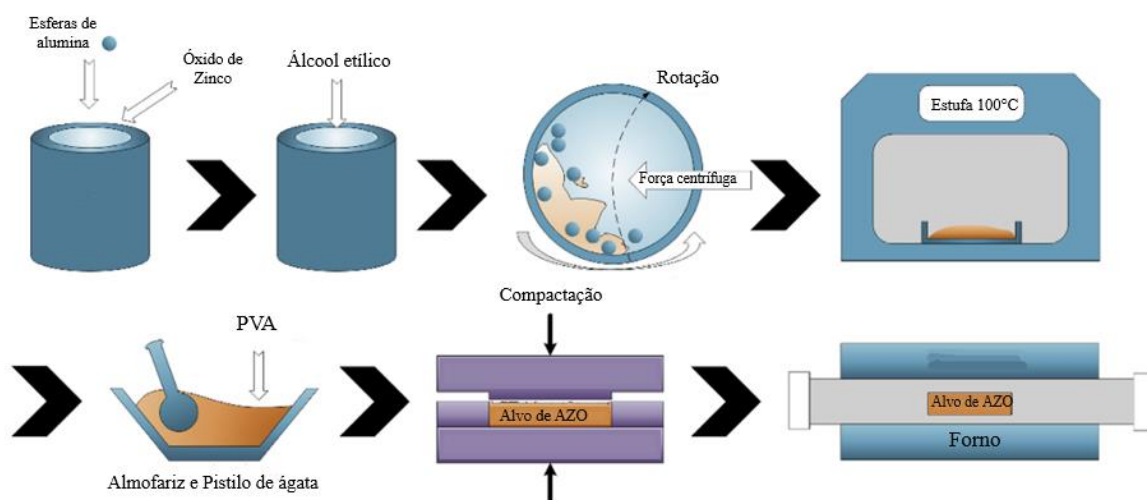


Figura 12. Esquema de produção dos alvos cerâmicos (KALVANI, 2020 - adaptado).

Seguidamente, os alvos foram tratados termicamente usando taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 100°C , mantidos nesta temperatura por uma hora, aquecidas novamente a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 500°C , mantidos nesta temperatura por uma hora e, por fim, aquecidas novamente a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de patamar de aproximadamente 1250°C , por seis horas, utilizando um forno Selvifor, Fornos Industriais Ltda. SF-M220605– 1600°C . A Figura 13 mostra o processo usado durante o tratamento térmico dos alvos cerâmicos.

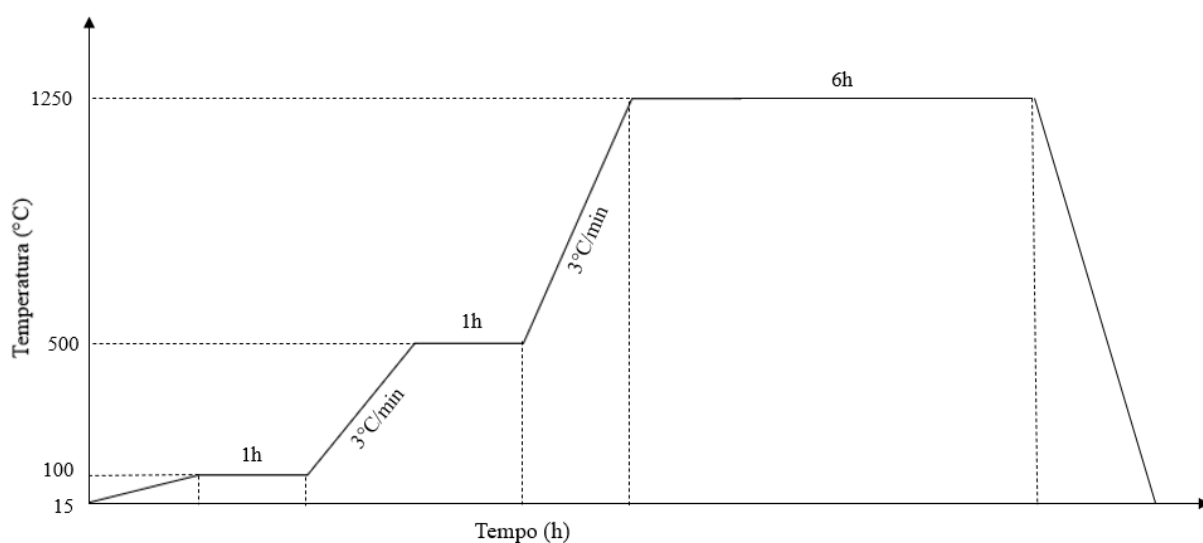


Figura 13. Processo de tratamento térmico a 1250°C dos alvos e das pastilhas (Fonte: autor).

Juntamente com a produção dos alvos, foram feitas três pastilhas com 10 mm de diâmetro de cada uma das proporções, nas mesmas condições de prensagem usadas para os alvos. Estas pastilhas foram utilizadas para determinação da propriedade física de massa específica aparente, usando o método de Arquimedes. Procedimento similar ao adotado neste trabalho foi utilizado por Zhang et al. (2011), pelo qual obteve alvos de AZO de alta densidade (acima de 90% em relação à densidade teórica), que é um dos objetivos deste trabalho.

3.2. Caracterização dos alvos de AZO

3.2.1. Fluorescência de raios X (FRX)

Para determinação da composição química dos pós precursores e dos alvos de ZnO e AZO em todas as proporções foi utilizada a técnica fluorescência de raios X (FRX). Essa técnica consiste de um procedimento quali-quantitativo multielementar que faz a leitura dos raios X emitidos pelos elementos que compõem a amostra estudada.

No equipamento utilizado para esta caracterização, a emissão dos raios X característicos é provocada por tubos com fonte de radiação primária com cátodo de Ródio (Rh). Esta radiação excita os átomos constituintes da amostra, que, por sua vez, irradiam linhas espectrais com energias características do elemento, cuja intensidade se relaciona com a concentração do elemento.

Esse método cobre uma faixa de energia de 1,5 keV até 100 keV, aproximadamente, sendo aplicável a quase todos os elementos presentes na tabela periódica. a (MANTLER; SCHREINER, 2000).

O princípio físico da técnica envolve a incidência de radiação de comprimento de onda na faixa dos raios X em uma amostra. Quando o feixe de radiação interage com os átomos da amostra ocorre transferência de energia para os elétrons dos orbitais internos desses átomos. Isso resulta na ejeção dos elétrons, criando lacunas nos orbitais, desde que a energia da radiação incidente seja maior do que a energia de ligação do elétron no núcleo. O elétron ejetado é chamado de fotoelétron, e essa interação é conhecida como efeito fotoelétrico.

O átomo, nesse estado instável, pode passar por dois processos nos quais ele retorna ao seu estado de menor energia. Um desses processos, chamado de fluorescência, ocorre quando um elétron de um orbital de maior energia decai para preencher a lacuna deixada em um orbital de menor energia. Isso leva à emissão de fótons com energia proporcional à transição eletrônica

específica de cada elemento presente na amostra. O outro efeito é conhecida como efeito Auger, que é provocado pela emissão de elétrons adicionais, denominados elétrons Auger, como mostrado na Figura 14. (CULLITY, 1978).

A relação entre o comprimento de onda (λ) de um fóton de raios X característico e o número atômico (Z) de um elemento é descrita pela lei de Moseley, dada pela Equação 1. Essa lei estabelece que existe uma relação proporcional entre o comprimento de onda e o número atômico, sendo influenciada por uma constante (K) específica para cada série espectral e uma constante de blindagem (σ).

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma)^2 \quad (1)$$

Os raios X característicos detectados são convertidos em corrente elétrica, que é então convertida em tensão e registrada. O resultado obtido por meio dessa técnica é um espectro de energia (em keV) em relação à intensidade dos picos.

A intensidade, ou seja, o número de fótons de raios X característicos observados, é influenciada pela composição e espessura da amostra. Por exemplo, o número de fótons da série K (transições da camada L ou M para a camada K) emitidos por um átomo ionizado é uma proporção fixa em relação ao número de fótons absorvidos, chamada de rendimento quântico de fluorescência. Esse rendimento se aproxima de 1 (unidade) para elementos com números atômicos maiores, enquanto que para elementos com números atômicos menores, os valores de rendimento são significativamente menores. Portanto, elementos leves (com número atômico menor ou igual a 13) são mais difíceis de serem detectados (CULLITY, 1978).

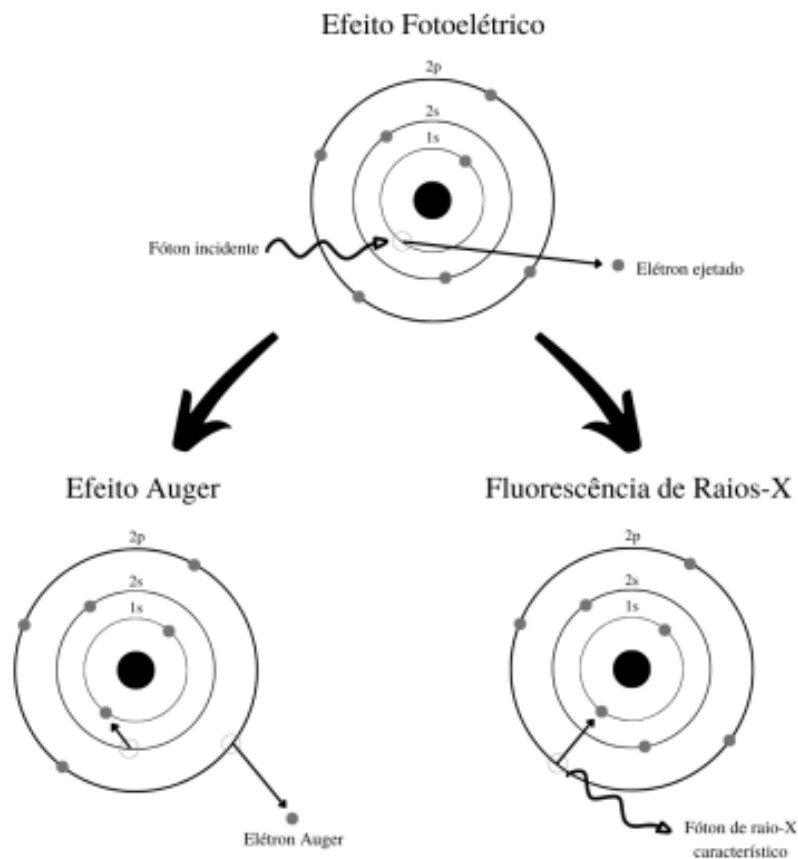


Figura 14. Esquema ilustrando o efeito fotoelétrico e os dois processos que podem ocorrer para que o átomo retorne ao seu estado de menor energia: o efeito Auger e a fluorescência (SILVEIRA; FALCADE, 2022).

Atualmente, existem duas principais abordagens da técnica de fluorescência de raios X: a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e por dispersão de energia (EDXRF). Normalmente, a maioria dos sistemas disponíveis comercialmente é composta por uma fonte primária de raios X, um analisador (digital ou multicanal), um sistema de detecção e um computador para registro dos dados, como esquematizado na Figura 15.

Na técnica de EDXRF há a interação entre os raios X característicos e o material do qual o detector de estado sólido é feito resultando na geração de uma corrente elétrica. Essa corrente é então convertida em tensão e registrada. O resultado obtido por essa técnica é apresentado em um gráfico que relaciona a energia (em keV) com a intensidade (ou contagem) dos picos (VANHOOF et al.; 2021).

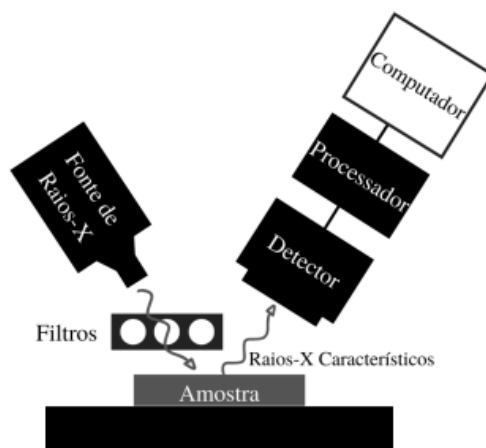


Figura 15. Esquema ilustrando um equipamento de análise EDXRF. Fonte: (SILVEIRA; FALCADE, 2022).



Figura 16. Equipamento de Fluorescência de raios X pertencente ao LCGRS na UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).

Os alvos produzidos foram caracterizados diretamente, usando um equipamento Shimadzu, EDX-6000 pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) na FCT Unesp de Presidente Prudente, mostrado na Figura 16. As análises foram feitas em vácuo, no modo quantitativo, com quantificação química na forma de óxidos, em uma faixa de detecção do sódio o urânio.

3.2.2. Difração de raios X (DRX)

Uma das técnicas para a determinação da estrutura cristalina é difração de raios X (DRX). A técnica consiste em incidir um feixe de raios X de comprimento de onda conhecido sobre a amostra a ser analisada. Quando isso ocorre, uma fração desse feixe é espalhada devido aos elétrons e íons presentes na estrutura do material, pois cada átomo atua como um centro espalhador, capaz de espalhar a radiação eletromagnética para todas as direções. O difratômetro possui um detector que varre os ângulos em torno da amostra, observando aqueles que tiveram uma interferência construtiva e se ocorreu difração do feixe. Tendo conhecimento das medidas dos ângulos de difração, é possível conhecer a estrutura cristalina do material e a distância interplanar d_{hkl} (DELGADO, 2007). Para uma estrutura cristalina, quando as distâncias entre os átomos estiverem próximas ao comprimento de onda do feixe incidente, é possível observar a periodicidade da estrutura atômica que compõem as fases, e, o resultado da difração de raios X poderá ser examinado sob vários ângulos (CULLITY, 1978).

A Figura 17 mostra um esquema da interação da radiação X com a rede cristalina hipotética de um material. Essa rede atua como uma grade de difração, cujos atos são separados por uma distância interplanar denominada d_{hkl} .

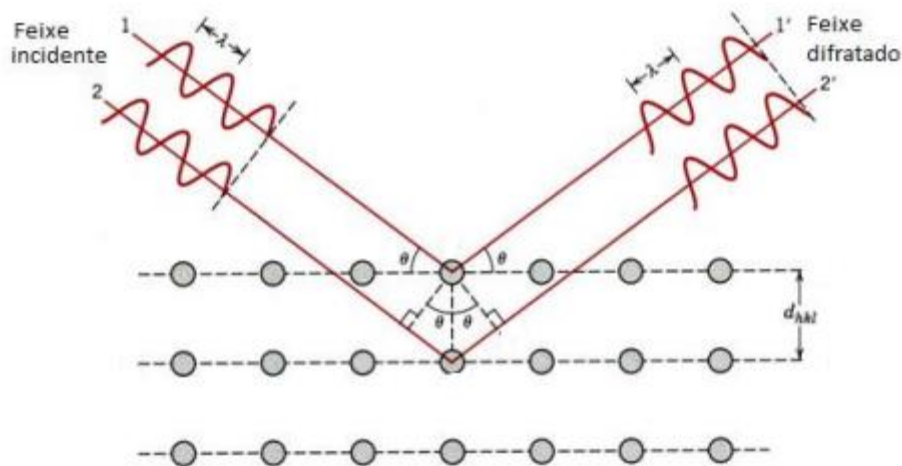


Figura 17. Ilustração da difração de raios X em uma estrutura cristalina apresentando uma interferência construtiva (CALLISTER, 2008).

A Lei de Bragg, mostrada na Equação 2, estabelece a condição para que ocorra a difração de raios X, ou seja, para que uma interferência construtiva ocorra. Assim, a difração

de raios X dependente do comprimento de onda do feixe incidente (λ) e da diferença de caminho percorrida pelos raios X (CULLITY, 1978).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2)$$

Nessa equação há o comprimento de onda do raio incidente (λ), um número inteiro (n) representando a ordem de difração, a distância interplanar (d_{hkl}) e o ângulo de incidência dos raios X com o plano cristalino (θ).

Os tamanhos médios de cristalitos (τ) das fases formadas em cada alvo analisado são calculados pela equação de Scherrer, sendo a Equação 3, utilizando-se um pico de difração de raios X (LANGFORD, 1978):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

e

$$\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_p^2 \quad (4)$$

Na equação de Scherrer há o comprimento de onda do raio X (λ), o ângulo de Bragg (θ), a largura à meia altura do pico de difração de raio X (β) e o fator de forma (K), geralmente com valor de 0,9 (CULLITY, 1978). Além disso, é comum utilizar uma amostra de referência, como o silício, para calibrar a largura à meia altura do pico β_a da amostra em relação à largura a meia altura do pico β_p , sendo a Equação 4.

As fases cristalinas AZO formadas nos alvos foram analisadas pela técnica de DRX realizada no LCGRS da FCT UNESP de Presidente Prudente, utilizando um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, como mostrado na Figura 18. O equipamento opera à tensão de 40kV e corrente de 30 mA, a radiação utilizada para as medidas foram Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e Cu $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$), com a taxa de varredura empregada de $2^\circ/\text{min}$ em um intervalo de ângulos 2θ de 10° a 80° , usando fendas de divergência e de recepção de 1° , em modo de varredura contínua, com passo de $0,02^\circ$.



Figura 18. Difratorômetro de raios X pertencente ao LCGRS na FCT UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).

3.2.3. Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente (MEA) ou densidade aparente de um corpo, é a massa por unidade de volume. A análise foi realizada nas pastilhas de AZO (em triplicata), podendo ser ampliada para cada um dos alvos correspondentes, tendo em vista que foram produzidas nas mesmas condições utilizadas na produção dos alvos. Esse ensaio é dividido em duas etapas: na primeira delas, o volume é chamado de aparente, pois inclui espaços vazios no material. Nesta etapa, o volume (V_a) é determinado pelo método geométrico, ou seja, pela multiplicação de suas dimensões (comprimento, largura e altura) e, por isso é chamado de volume aparente, medido em centímetros cúbicos. A massa (m_s) é aquela do corpo de prova após secagem em estufa de unidade dimensional grama. Logo, a massa específica aparente (MEA) é obtida por intermédio da Equação 5:

$$MEA = \frac{m_s}{V_a} \quad (5)$$

Para a determinação da densidade aparente, utilizou-se o método de Arquimedes. Nesse método, as pastilhas foram imersas em água destilada em ebulição por 2 horas. Depois, foram deixadas a esfriarem por 22 horas, completando 24 horas de saturação.

Após o resfriamento, as pastilhas foram pesadas na balança hidrostática a fim de obter-se o valor da massa imersa (m_i) e, posteriormente, sem um excesso de água em sua superfície, as pastilhas foram pesadas na balança analítica para obtenção da massa úmida (m_u). Subtraindo os valores, obtém-se o volume aparente (V_a), segundo a Equação 6:

$$V_a = m_u - m_i \quad (6)$$

Sabendo que densidade da água é igual a 1 g/cm^3 , pode-se usar a Equação 5 para o cálculo do volume aparente.

Em seguida, as pastilhas foram secas em estufa a 100°C por 24 horas e pesadas novamente em balança analítica para obtenção da massa seca (m_s). Em posse dos valores de volume aparente e massa seca em estufa, pode-se obter a massa específica aparente (MEA) por meio da Equação 5.

A obtenção da massa imersa (m_i), pelo processo da balança hidrostática, baseia-se no princípio de Arquimedes sobre o empuxo (E). Para isso, acopla-se à balança analítica alguns acessórios, conforme o esquema da Figura 19 (a):

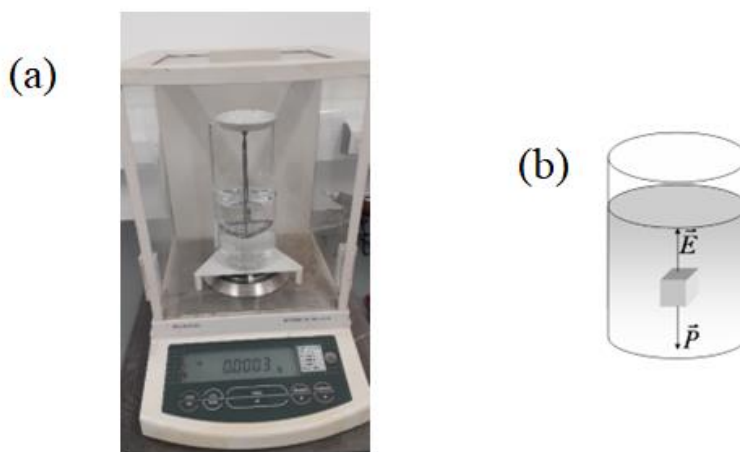


Figura 19. (a) Esquema de funcionamento da balança hidrostática e (b) esquema de forças que agem no corpo submerso (Fonte: autor).

Segundo o princípio de Arquimedes, todo corpo, total ou parcialmente, imerso em um fluido em equilíbrio, recebe desse fluido uma força vertical direcionada para cima, com intensidade igual ao peso do fluido deslocado devido à imersão do corpo em seu interior, como mostra a Figura 19 (b) (HALLIDAY, 2003).

O empuxo (E) é dado pela Equação 7:

$$E = P_u - P_i \quad (7)$$

Sendo peso úmido (P_u) e peso imerso (P_i). Nota-se, além disso, que $(m_u - m_i)$ da Equação 6 corresponde ao volume aparente (V_a). Esse volume aparente do corpo de prova em estudo, foi obtido de forma indireta, com base no princípio de Arquimedes:

$$E = \mu_f \cdot V_{fd} \cdot g \quad (8)$$

Considerando as variáveis densidade do fluido (μ_f em g/cm^3), volume aparente do corpo de prova (V_{fd}), que é igual ao volume do fluido deslocado pelo corpo de prova saturado e submerso (em cm^3), e aceleração local devido à gravidade onde o experimento foi realizado (g).

Rearranjando a Equação 8, obtém-se a Equação 9:

$$V_{fd} = \frac{E}{\mu_f \cdot g} \quad (9)$$

Mas, o P_u e P_i da amostra, são obtidos pelas Equações 9 e 10:

$$P_u = m_u \cdot g \quad (10)$$

$$P_i = m_i \cdot g \quad (11)$$

Usando a Equação 9 e substituindo as Equações 10 e 11 para o empuxo (E) da Equação 8, obtém-se a Equação 12:

$$V_{fd} = \frac{P_u - P_i}{\mu_f \cdot g} \quad (12)$$

Conseqüentemente:

$$V_{fd} = \frac{m_u - m_i}{\mu_f} \quad (13)$$

Assim, novamente, como a densidade da água é igual a 1 g/cm^3 , tem-se:

$$V_{fd} = V_a \quad (14)$$

Sendo assim, a massa específica aparente (MEA) pôde ser calculada mediante a Equação 5, descrita anteriormente.

3.3. Preparação dos filmes finos AZO

Os alvos de AZO foram utilizados para a deposição de filmes finos utilizando o método magnetron sputtering devido ao maior controle dos parâmetros de deposição que esse método oferece, além de maior controle sobre a estequiometria dos filmes em comparação ao sputtering reativo.

Foi utilizado um sistema de sputtering ORION 5 AJA International com dois alvos de 2" colocados numa configuração confocal e alimentados por duas fontes, uma DC de 500 W e outra RF de 100 W. Esta configuração permite a deposição de metais e/ou materiais cerâmicos em múltiplas camadas. A Figura 20 mostra este equipamento utilizado, disponível no LCGRS na FCT UNESP de Presidente Prudente. A Figura 21 mostra os detalhes da câmara de vácuo, onde são alocados os alvos cerâmicos de AZO utilizados.

A deposição dos filmes cerâmicos foi realizada em substrato de vidro. Os filmes finos de AZO foram depositados utilizando RF com potência de até 300W, com pressão de trabalho controlada da ordem de 3 mTorr (0,3 Pa), sem aquecimento da câmara e utilizando argônio como gás inerte de pulverização. Todos os filmes foram preparados em monocamada.

A Figura 22 mostra o molde utilizado na compactação de todos os alvos e a Figura 23 mostra um dos alvos montado no suporte da câmara de vácuo do equipamento de sputtering.



Figura 20. Equipamento sputtering presente no LCGRS na FCT UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).



Figura 21. Detalhes da câmara de vácuo do sputtering, vista de fora (à esquerda) e vista de dentro (à direita) (Fonte: autor).



Figura 22. Molde utilizado na fabricação dos alvos (Fonte: autor).

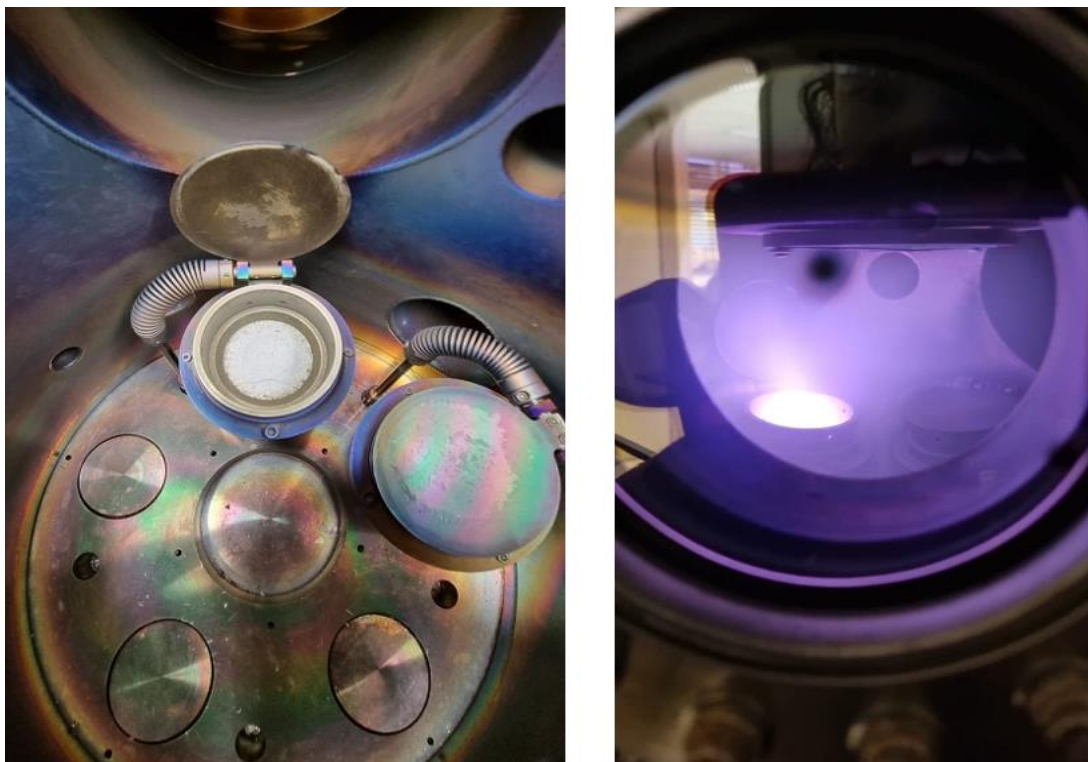


Figura 23. Alvo posicionado na câmara de vácuo do sputtering (à esquerda) e imagem da deposição dos filmes utilizando os alvos confeccionados (à direita) (Fonte: autor).

Os filmes depositados foram caracterizados sem passarem por tratamento térmico. A Tabela 3 apresenta cada parâmetro de deposição dos filmes obtidos neste trabalho, alguns parâmetros são definidos pelo próprio equipamento, outros foram escolhidos com base em trabalhos semelhantes da literatura. Devido a falta de tempo para conclusão do trabalho, o alvo AZO_3 não foi utilizado para a deposição dos filmes.

Tabela 3. Parâmetros de deposição dos filmes finos por sputtering utilizando os alvos.

	ZnO	AZO_1	AZO_2
Fluxo de gás	15 sccm	15 sccm	15 sccm
Distância substrato-alvo	18 cm	18 cm	18 cm
Potência	100W	100W	100W
Rotação	60 RPM	60 RPM	60 RPM
Pressão de trabalho	3mTorr	3mTorr	3mTorr
Tempo de deposição	20 min	20 min	20 min
	40 min	40 min	40 min
	60 min	60 min	60 min
Temperatura do substrato	Ambiente	Ambiente	Ambiente

Os filmes foram depositados em atmosfera de Ar. Antes das deposições, a câmara foi evacuada até atingir a pressão de 6 mTorr (0,6 Pa), a fim de minimizar a presença de contaminantes no sistema. Em seguida, o fluxo de Ar é ligado e mantido em 15 sccm em todas deposições, pois isso permite um plasma estável.

Ajusta-se o valor da pressão de trabalho e, então, a potência de RF é ligada e aumentada lentamente de 0 W até atingir o desejado de 100W, evitando, assim, danificar o alvo. Fixou-se a distância do alvo-substrato em 18 cm com rotação de 60 RPM. A seguir, abre-se o obturador onde está o alvo, iniciando o processo de deposição.

Após passado o tempo de deposição do filme em questão, fecha-se o obturador e inicia-se o processo de desligamento do sistema, retornando à potência até 0W lentamente. Fecha-se, então, o fluxo de gás e abre-se uma válvula acoplada a bomba de vácuo para a entrada de ar até que a pressão no interior da câmara se iguale a pressão atmosférica.

Verifica-se que o tempo de deposição é o parâmetro a ser alterado uma vez que o trabalho se tornaria extenso se todos os parâmetros variassem.

3.4. Caracterizações dos filmes finos de AZO

3.4.1. Perfilometria de contato

A técnica de perfilometria envolve a exploração da superfície dos filmes utilizando uma ponteira de diamante que se movimenta sobre a superfície e mede as variações de altura entre a região do substrato protegida pela ponta e a região recoberta pelo filme. Foram realizadas cinco medições da espessura em diferentes regiões do degrau e calculada a média aritmética desses valores para obter a espessura média do filme.

Para obter as medidas de espessura, foi necessário criar um degrau entre o filme a ser analisado e o substrato. O perfilômetro realiza a medição da altura desse degrau presente na amostra depositada. Neste estudo, o degrau foi criado durante o processo de deposição ao fazer um ponto no substrato de vidro, como ilustrado na Figura 22. A determinação da espessura é de extrema importância, pois muitas propriedades dos filmes estão diretamente relacionadas à essas medidas, como a resistividade, entre outras.

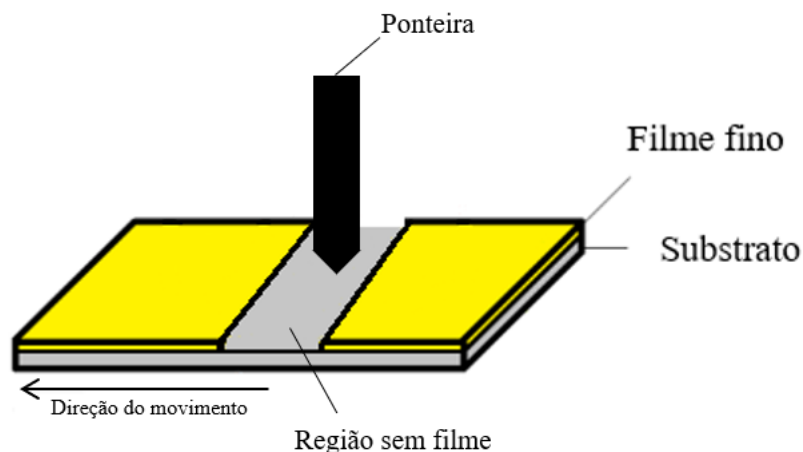


Figura 24. Esquema de funcionamento do perfilômetro (Fonte: autor).

As medidas de espessura do filme com alta precisão foram realizadas percorrendo caminho retilíneo sob as amostras de aproximadamente 800 μm , utilizando um perfilômetro Bruker DekTakXT, pertencente ao Laboratório de Dispositivos e Sensores Orgânicos (LaDSOr) na FCT UNESP de Presidente Prudente.

3.4.2. Difração de raios X (DRX)

Os filmes foram caracterizados por DRX utilizando um equipamento Shimadzu, XRD-6000, nas mesmas condições utilizadas para caracterizar os alvos de AZO. Esta caracterização é importante para verificar se o crescimento dos filmes ocorre de forma cristalina e, se houve um crescimento orientado (em um plano preferencial).

3.4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Para medir a transmitância de um filme fino ou de amostras no geral, é feita a espectroscopia na região do ultravioleta e visível, ou também espectroscopia UV-Vis. A amostra é colocada no caminho óptico do espectrômetro e, quando a luz UV e/ou visível incide na amostra, interagindo com o material, parte dessa radiação pode ser transmitida pelo meio ou absorvida e parte pode ser refletida na interface entre os dois meios.

Esse equipamento deve ser fechado para evitar a interferência da luz ambiente e é composto por uma fonte de radiação eletromagnética (luz), um sistema óptico (que leva a radiação até a amostra) e um compartimento de amostra e detectores que medem a intensidade da radiação, como mostrado na Figura 23.

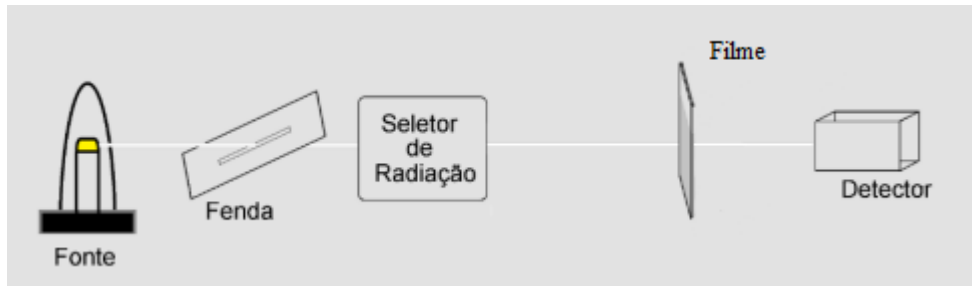


Figura 25. Esquema de um espectrofotômetro UV-VIS de feixe simples (FERNANDES, 2021 - adaptado).

A transmitância da amostra é definida pela razão entre a intensidade da luz transmitida (I) e a intensidade da luz incidente (I_0), como mostra a Equação 15:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

Os valores da transmitância variam entre 0 e 1, mas normalmente é expressa em porcentagem, assim os valores variam entre 0 a 100.

Além de medir a transmitância, esta técnica de caracterização foi utilizada para estimar a energia do band gap óptico dos materiais, aplicando o método proposto por Wood-Tauc (WOOD, 1972). Nesse método, a energia do band gap está relacionada com a absorbância pela seguinte Equação 16:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (17)$$

Nesta equação, há a constante de Planck (h), o coeficiente de absorção de radiação (α), a frequência da radiação (ν), o gap óptico da banda (E_{gap}^{opt}) e a constante que indica o tipo de transição eletrônica entre as bandas de um semiconductor (n).

O band gap óptico dos materiais depositados na forma de filmes foi estimado pela extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente na amostra. Os dados foram analisados de acordo com a Equação 16, na qual α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, A é uma constante, n , o tipo de transição eletrônica ($n = 1/2$ para transição direta característica do ZnO) e E_g é a energia do gap óptico (MBULE, 2018). O coeficiente de absorção α foi obtido pela Equação 17, na qual T é a transmitância e t é a espessura do filme (MBULE, 2018).



Figura 26. Espectrofotômetro UV-Vis presente no LaCOM na FCT UNESP campus de Presidente Prudente (Fonte: autor).

Para a caracterização dos filmes finos, medimos a transmitância óptica, usando um espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV2600, na faixa espectral de 800 a 200 nm, utilizando como referência um substrato de vidro limpo para os filmes finos de AZO, mostrado na Figura 24. O equipamento encontra-se no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) no Departamento de Química e Bioquímica, FCT UNESP de Presidente Prudente.

3.4.4. Método de Quatro Pontas

A medição da resistividade elétrica foi realizada utilizando o método de resistência em folha de quatro pontas. Esse método oferece vantagens como facilidade de medição, rapidez, precisão e não causa danos às amostras durante o processo. Ele permite a análise de diferentes tipos de materiais, como metais, semicondutores e filmes finos depositados em substratos isolantes.

Nessa técnica, há o uso de quatro contatos dispostos de maneira linear e equidistante (S) sobre a amostra. Para determinar a resistência elétrica do material em análise, entre os dois contatos externos é aplicada uma corrente elétrica e a tensão elétrica é medida entre os outros dois contatos internos.

É utilizada uma fonte de tensão contínua (DC). Ao aplicar a tensão da fonte, uma corrente elétrica (i) flui entre as pontas, que é medida por um amperímetro em série com a fonte

de tensão. Ao mesmo tempo, as pontas internas são conectadas a um voltímetro, que mede a tensão (V) gerada entre elas, como mostrado na Figura 25.

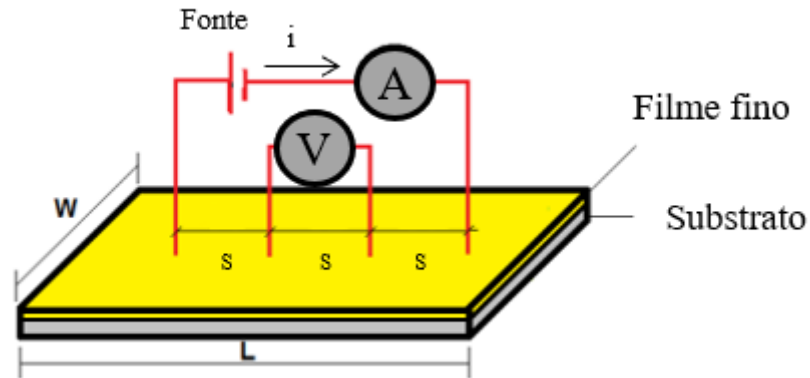


Figura 27. Esquema do funcionamento do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica (MELO, 2015 - adaptado).

A resistividade elétrica representa o quanto um material impõe dificuldade à passagem de corrente elétrica em um circuito DC. Já a condutividade elétrica é uma propriedade oposta a resistividade elétrica, indicando a facilidade com que um material conduz corrente elétrica.

Pela lei de Ohm, a resistividade elétrica do filme é dada por:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (18)$$

Considerando $A = t \cdot W$, obtêm-se:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{t \cdot W} \quad (19)$$

Nessa equação há o comprimento do filme (L), a espessura do filme (t) e a largura do filme (W). Se $L = W$, a resistência de folha (R_{sh}) pode ser determinada pela Equação 20:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad (20)$$

Em que há a resistividade (ρ) e a espessura do filme depositado (t).

A realização de medidas de resistência de folha é amplamente utilizada para caracterizar a uniformidade de revestimentos de condutores ou semicondutores, além de garantir a qualidade dos materiais. Essa medida é expressa em unidades de ohms por quadrado (Ω/sq), pois fornece

a resistência de uma corrente que passa por uma seção transversal quadrada, independentemente do tamanho do quadrado.

A condutividade elétrica dos filmes finos de ZnO está intrinsecamente ligada à sua composição e estrutura, sendo influenciada pelas técnicas de crescimento empregadas e pelos parâmetros utilizados (SZE, 2021).

Para a caracterização de resistência de folha de 4 pontas, foi utilizado um equipamento Keithley-4200, mostrado na Figura 26, pertencente ao Laboratório de Filmes Finos e Medidas Elétricas do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas, SP. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com as pontas dispostas em um único local de cada filme, com máximo de potencial de 10V e de 20 mA de corrente aplicados para cada medida.

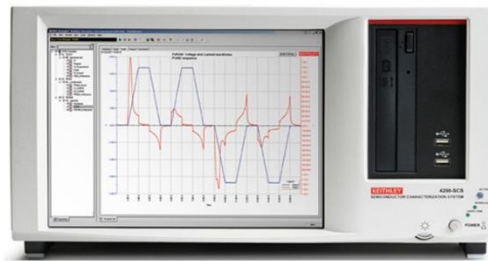


Figura 28. Equipamento usado para medir resistência em folha de 4 pontas, pertencente ao Laboratório de Filmes Finos e Medidas Elétricas do LNANNO, Campinas, SP (Fonte: <https://lnnano.cnpem.br/laboratorio-de-filmes-finos-e-medidas-eletricas-2/>).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos alvos de AZO

Neste trabalho foram produzidos quatro alvos, sendo três de AZO com dopagens em diferentes proporções e um alvo de ZnO, sem dopagem. A Tabela 4 mostra a nomenclatura de cada um dos alvos, bem como as proporções de dopagem.

Tabela 4. Nomenclatura de cada um dos alvos produzidos e massa de óxido dopante/massa de óxido dopante totais.

Nomenclatura	Materiais (% massa)	
	Al	Zn
ZnO	0,0	100,0
AZO_1	1,5	98,5
AZO_2	2,5	97,5
AZO_3	3,5	96,5

A Figura 27 mostra os quatro alvos. O alvo de ZnO possui coloração cinza escuro por não possuir Al em sua composição. Nota-se que, à medida que há um aumento da concentração de Al na composição dos pós precursores, pode-se observar uma variação de coloração dos alvos. O alvo AZO_3 possui coloração mais clara, quase branca, com alguns pequenos pontos cinza, que pode ser relacionado a alta concentração de Zn nessas regiões.

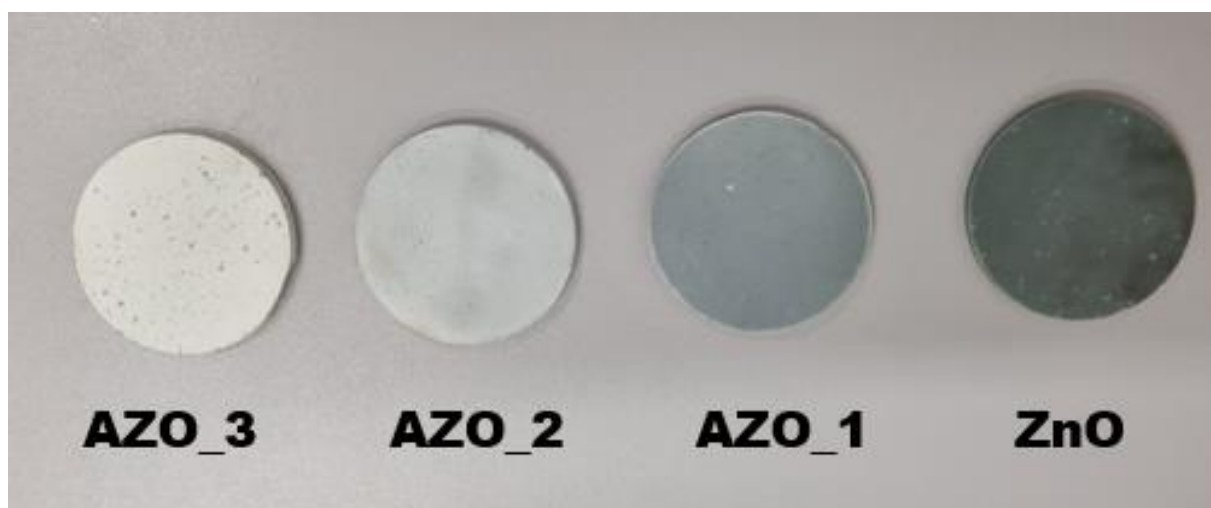


Figura 29. Alvos de sputtering produzidos laboratorialmente (Fonte: autor).

A Figura 28 mostra a espessura de um dos alvos produzidos. Todos os alvos confeccionados têm espessura semelhante de aproximadamente 3mm.

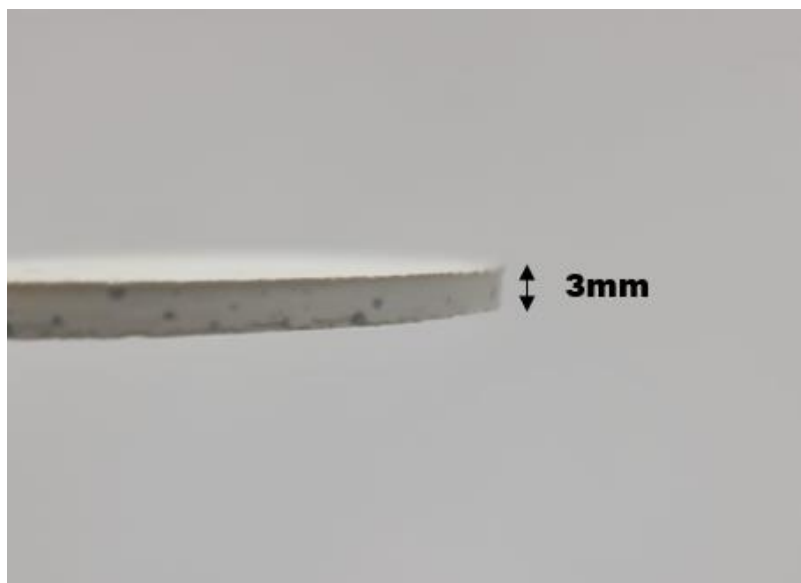


Figura 30. Vista lateral do alvo AZO_3 (Fonte: autor).

4.1.1. Análise de Fluorescência de raios X (FRX)

A análise de FRX foi realizada para avaliar a composição química dos alvos produzidos. Na Tabela 5, que contém os resultados da caracterização, pode-se ver que as proporções esperadas de Zn e Al foram atingidas em cada alvo produzido.

Tabela 5. Resultado da análise de fluorescência de raios X.

	ZnO	AZO_1	AZO_2	AZO_3
Zn	99,258%	98,202%	96,992%	96,049%
Al	0,267%	1,300%	2,490%	3,568%
Outros elementos	0,475%	0,498%	0,518%	0,384%
Soma	100,000%	100,000%	100,000%	100,000%

A quantidade de Al mostrada para o alvo ZnO e a quantidade de “outros elementos” encontrada para todos os alvos pode estar relacionada a elementos que já existiam na composição dos pós precursores ou à alguma contaminação durante o processo de fabricação dos alvos.

4.1.2. Análise de Difração de raios X (DRX)

A Figura 31 mostra os resultados de DRX dos alvos. Todos os espectros de DRX exibem picos característicos da estrutura hexagonal wurtzita (KUCHIYAMA et al., 2011). Observa-se que os alvos ZnO e AZO_1 apresentam picos correspondentes apenas à fase wurtzita, identificada pela ficha cristalográfica PDF 89-511. Entretanto, com o aumento da concentração de Al para 2,5 e 3,5% (alvos AZO_2 e AZO_3, respectivamente) há o aparecimento dos picos característicos da fase aluminato de zinco (Al_2ZnO_4) com estrutura cúbica, identificada pela ficha PDF 65-3104. A Figura 32 mostra o difratograma da amostra AZO_3 que evidencia os picos correspondentes a esta fase secundária.

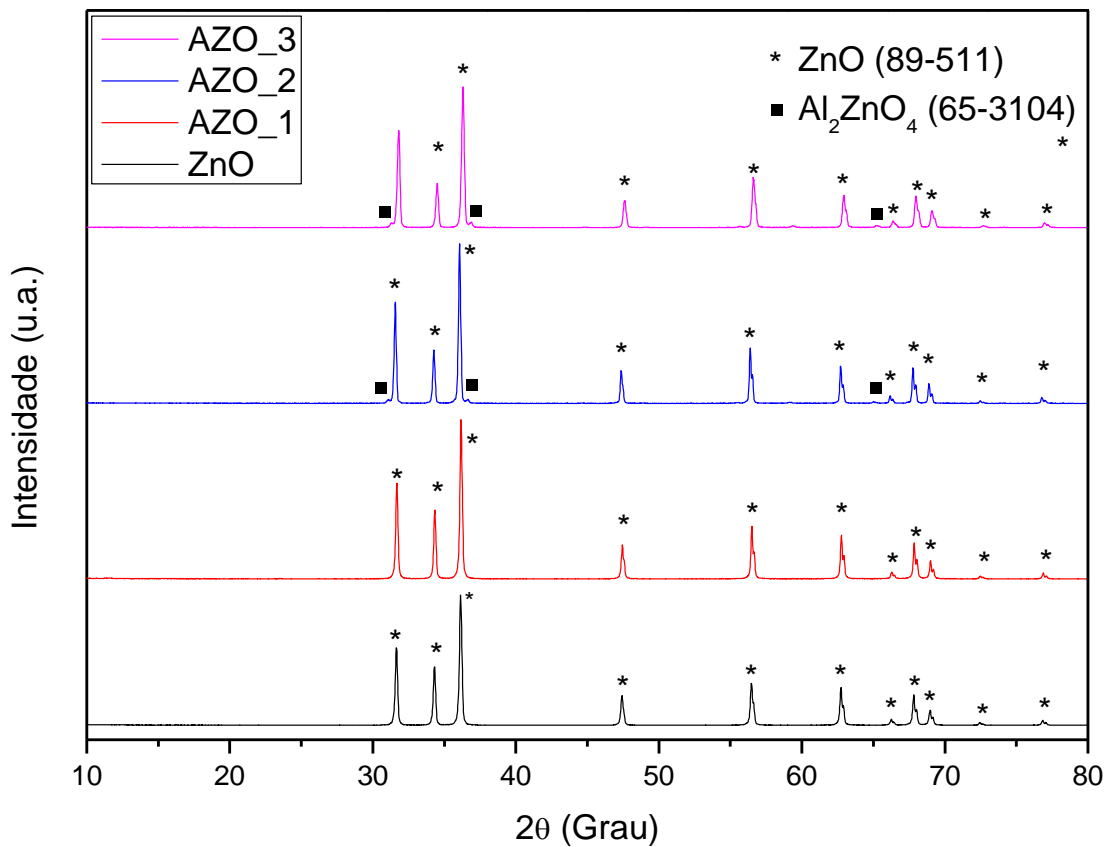


Figura 31. Difratogramas de raios X dos alvos de ZnO e AZO produzidos (Fonte: autor).

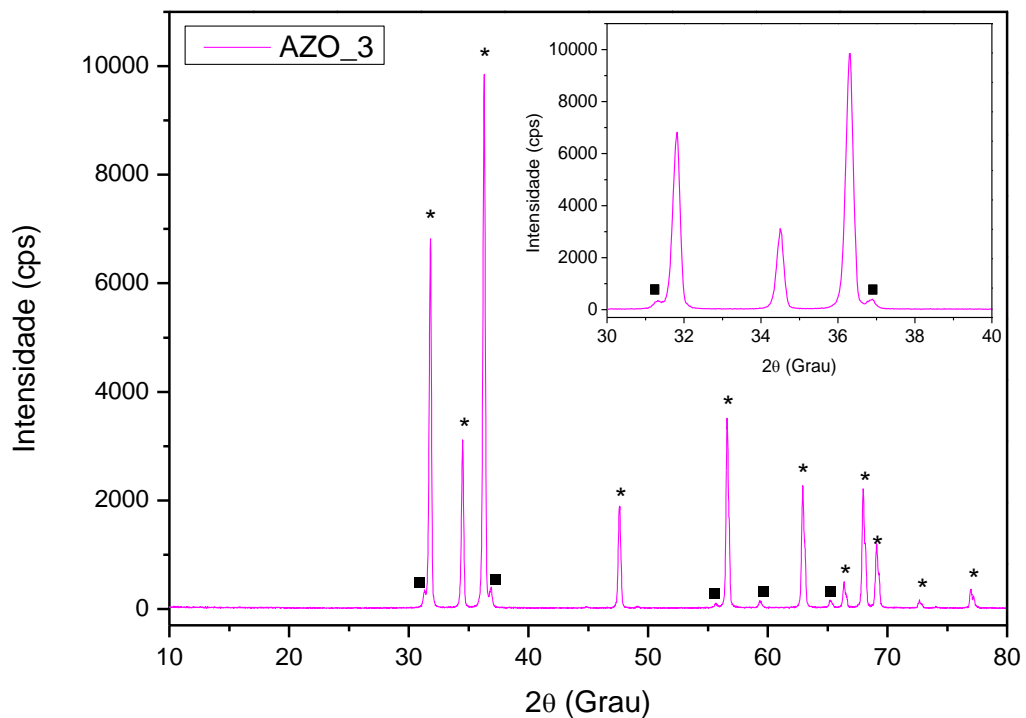


Figura 32. Difratoograma de raios X do alvo de AZO_3 (Fonte: autor).

A forma natural do Al_2ZnO_4 é conhecida como gahnita, em que os átomos de Zn apresentam uma configuração tetraédrica, enquanto os átomos de Al ficam em sítios octaédricos em uma rede CFC de átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 33. (MOHANTY, 2021).

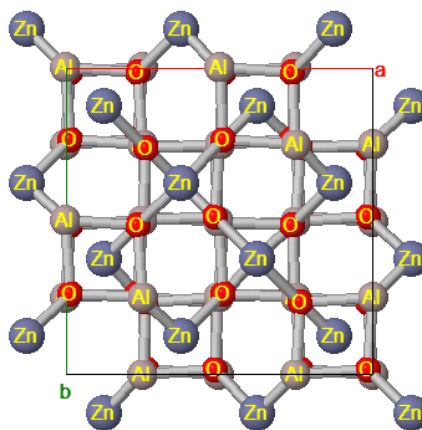


Figura 33. Célula unitária do Al_2ZnO_4 (gahnita) (Fonte: <https://www.mindat.org/show.php?id=1632>).

O Al_2ZnO_4 é uma fase de interesse, dependendo das aplicações, pois apresenta amplo band gap ($\sim 3,8$ eV) que lhe atribui propriedades foto-eletrônicas, ópticas e dielétricas, além de possuir alta estabilidade térmica e química. Com essas propriedades, materiais contendo Al_2ZnO_4 são amplamente aplicados à fotocatalise, sensores, cerâmicas de altas temperaturas,

dielétricos, dispositivos optoeletrônicos, dentre outras (SRINATHA, 2022; JIN, 2023). Fang et al (2003) já haviam observado a formação da fase Al_2ZnO_4 em alvos de AZO preparados por reação do estado sólido entre ZnO e Al_2O_3 à 1300°C . Apesar da precipitação do Al_2ZnO_4 nos alvos, os filmes de AZO depositados por sputtering não mostraram a presença desta fase. Mallick et al (2014) também observaram a fase espinel Al_2ZnO_4 em alvos de AZO à partir de 900°C . Entretanto, picos de DRX referentes a esta fase não foram observados nos filmes depositados com os alvos, embora os autores tenham observado indícios de uma fase secundária mediante medidas de XPS. Liu et al. (2022) também observaram a presença da fase Al_2ZnO_4 em regiões específicas de alvos de AZO preparados sob alta pressão e sinterizados em temperaturas entre 900 e 1300°C .

De acordo com a literatura, presença da fase Al_2ZnO_4 em alvos de AZO podem influenciar nas características elétricas dos alvos, por exemplo. Porém, os filmes oriundos destes alvos, geralmente, não mostram variações de suas propriedades em função desta fase, já que, na maioria dos casos, ela não é formada durante o processo de deposição por sputtering (MALLICK, 2014).

4.1.3. Análise da massa específica aparente (MEA)

As caracterizações de massa específica aparente (MEA) foram feitas a partir de pastilhas produzidas nas mesmas condições dos alvos, como mostra a Figura 34. Os resultados foram obtidos a partir da média de três amostras. A Tabela 6 indica quais são os alvos correspondentes para cada uma das pastilhas.

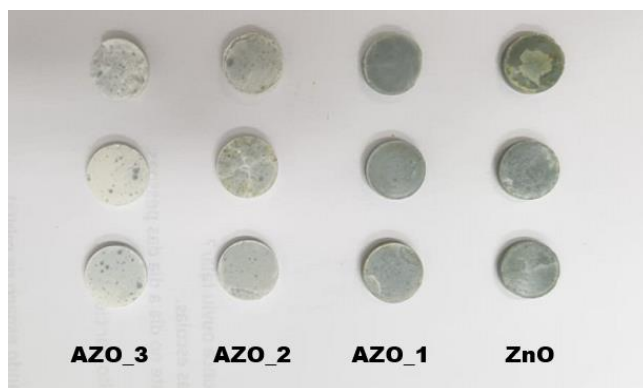


Figura 34. Pastilhas de AZO em diferentes concentrações (Fonte: autor).

A Tabela 6 mostra os resultados da MEA das pastilhas preparadas e o percentual relativo às densidades teóricas (DT) de cada composto. A densidade teórica do ZnO e do Al_2O_3 são $5,67$

g/cm^3 e $3,98 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. No trabalho de Asemi, et al., o alvo de AZO na proporção 98:2 ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ficou em torno de 98% da densidade teórica calculada ($5,63 \text{ g/cm}^3$). Os valores encontrados por Asemi et al (2018) atingiram valores da ordem de 98,9% da densidade teórica, porém, o processamento dos alvos preparados pelos autores com 2% de dopagem de Al difere do trabalho apresentado, ou seja, foram sinterizados sob pressão em baixo e alto vácuo. Pode-se notar que os alvos ZnO e AZO_1 atingiram valores mais próximos da densidade teórica, enquanto que os alvos AZO_2 e AZO_3 apresentaram valores de densidade menores, porém, considerados próximos ao teórico.

Tabela 6. Densidade dos alvos (DA), a densidade teórica (DT) e o percentual da DA em relação à DT.

	ZnO	AZO_1	AZO_2	AZO_3
DA (g/cm^3)	5,42	5,31	5,04	4,70
DT (g/cm^3)	5,67	5,64	5,62	5,61
DA em relação à DT (%)	95,50	94,20	89,50	83,80

4.2. Caracterização dos filmes finos de AZO

A Figura 35 mostra os filmes que foram depositados utilizando os alvos ZnO e AZO_2.

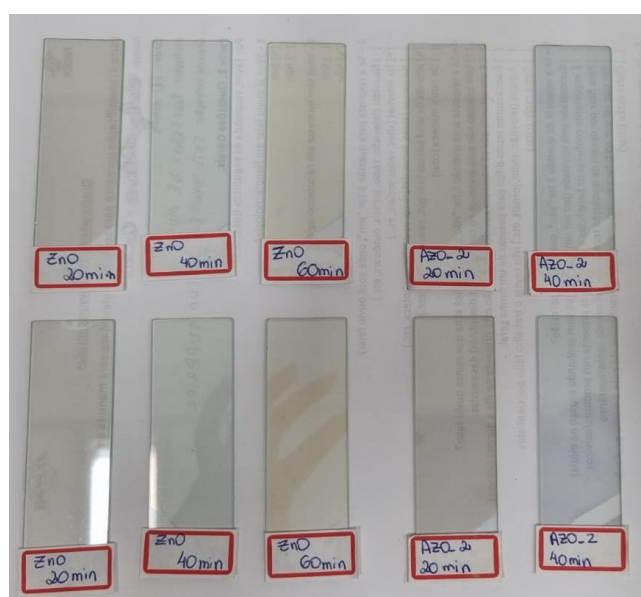


Figura 35. Filmes finos depositados no substrato de vidro utilizando os alvos ZnO e AZO_2 (Fonte: autor).

4.2.1. Análise de Perfilometria

As medidas de espessuras para os filmes ZnO, AZO_1 e AZO_2 variando o tempo de deposição em 20, 40 e 60 min estão apresentados na tabela X a seguir.

Tabela 7. Valores da espessura dos filmes ZnO, AZO_1 e AZO_2.

	ZnO	AZO_1	AZO_2
20 min	137,9 nm	96,0 nm	117,3 nm
40 min	227,8 nm	112,0 nm	205,7 nm
60 min	393,2 nm	323,0 nm	194,2 nm

Para todos os filmes depositados pode-se observar o aumento da espessura dos filmes com o aumento do tempo de deposição, conforme previsto, entretanto não há taxa de deposição linear. Para os filmes de AZO_1 e AZO_2, verifica-se uma menor espessura, que pode estar relacionado a presença de Al. O filme de AZO_2 com deposição durante 60 min apresenta valor destoante na espessura, devido algum erro durante a deposição do filme, assim, sendo necessário a deposição de novos filmes dessa composição (AZO_2 por 60 min).

4.2.2. Análise de Difração de raios X (DRX)

As Figuras 36, 37 e 38 mostram os difratogramas para os filmes ZnO, AZO_1 e AZO_2 variando o tempo de deposição em 20, 40 e 60 min para cada um dos filmes finos depositados.

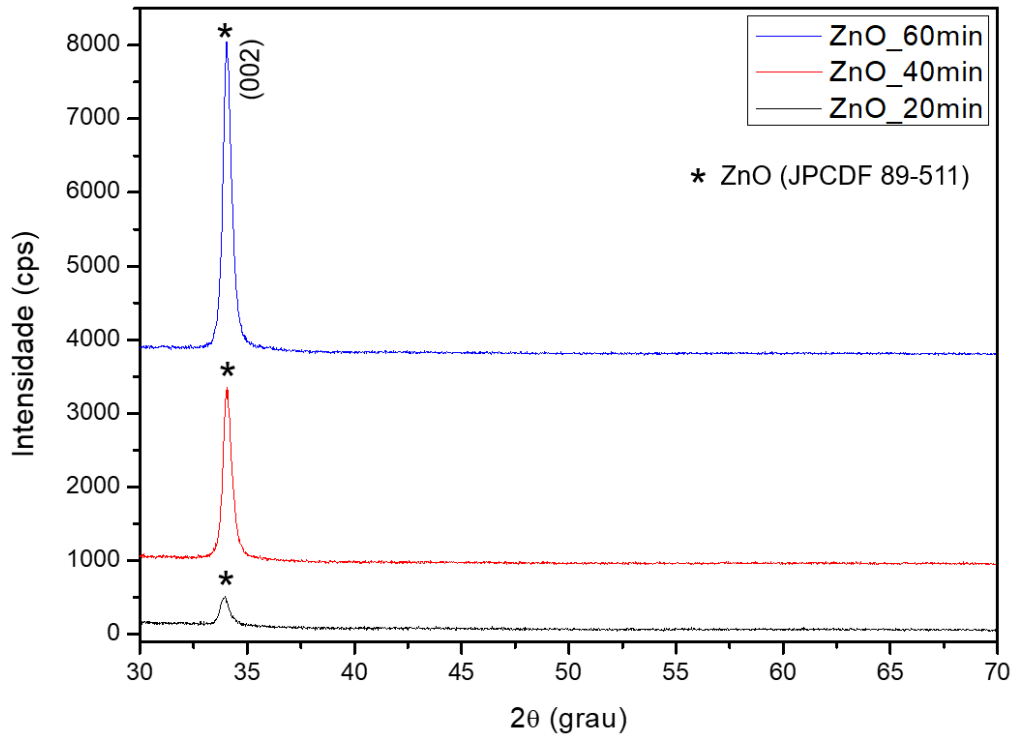


Figura 36. (a) Difrátogramas dos filmes finos de ZnO depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente, e (b) detalhe dos picos (Fonte: autor).

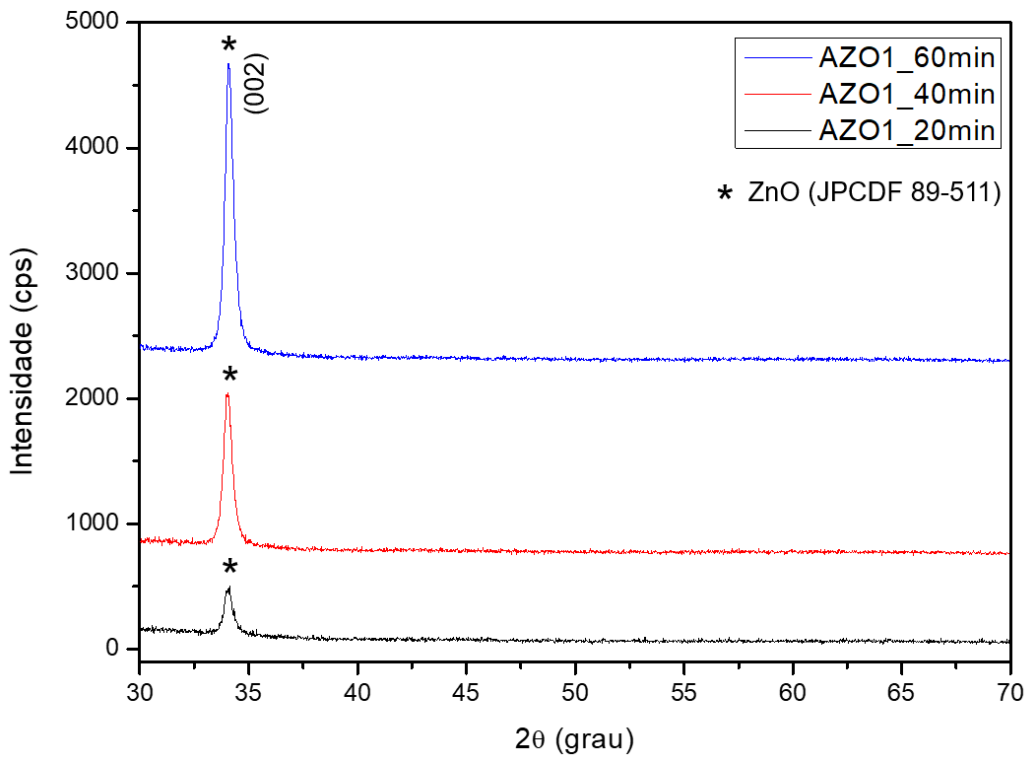


Figura 37. (a) Difrátogramas dos filmes finos de AZO₁ depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente, e (b) detalhe dos picos (Fonte: autor).

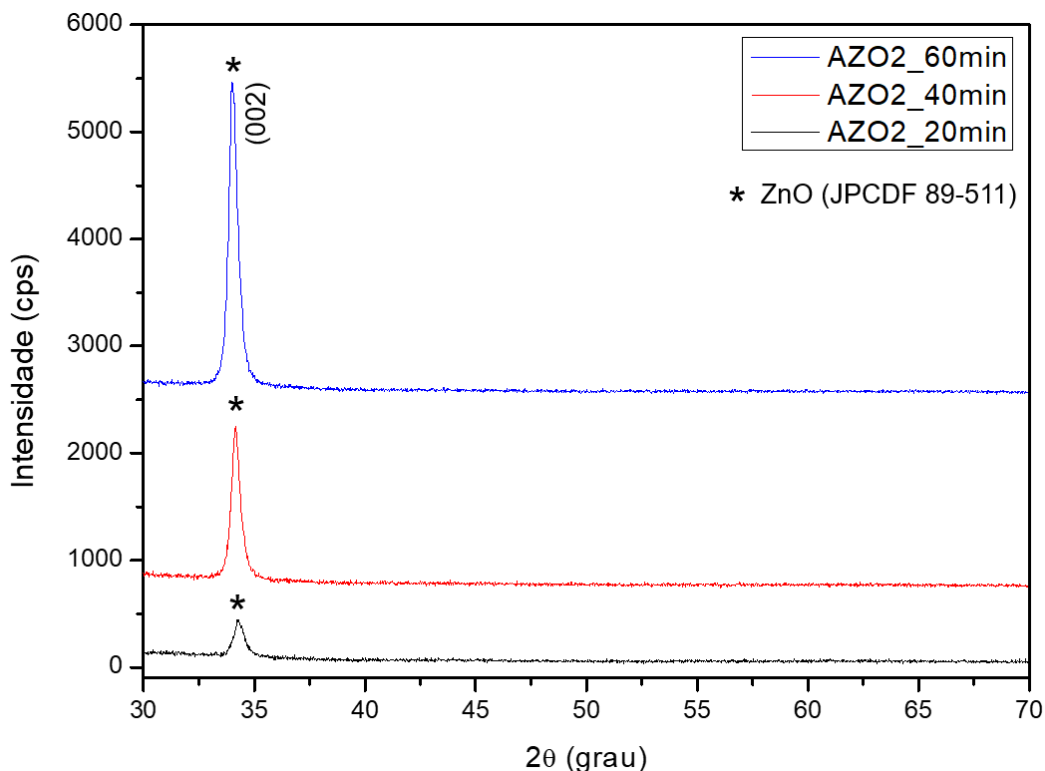


Figura 38. (a) Difratogramas dos filmes finos de AZO_2 depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente, e (b) detalhe dos picos (Fonte: autor).

De acordo com os picos evidentes observados nos difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios X, pode-se observar que os filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 obtidos variando o tempo de deposição apresentam estrutura hexagonal do tipo wurtzita, possuindo uma orientação preferencial no plano (002) ao longo do eixo-c perpendicular à superfície do substrato. Estes picos característicos do plano (002) estão localizados na posição 2θ em torno de 34° . É possível observar também que a intensidade do pico aumenta com a espessura dos filmes finos, sugerindo maior ordenamento estrutural, ou seja, maior cristalinidade.

A orientação preferencial dos cristalitos no plano (002) também foi observada por Chen (2014), Rahmane (2010) e Ri (2011). Esta orientação preferencial é geralmente observada nos filmes de ZnO independentemente da técnica de deposição, uma vez que este plano (002) requer menos energia para ser formado (RAHMANE, 2010), o que pode ser atribuído à temperatura ambiente utilizada durante as deposições. Esse crescimento orientado resulta da formação ordenada de cristais de AZO durante o processo de deposição via sputtering (PANDEY, 2022).

Com base nos picos de DRX observados nas Figuras 36, 37 e 38 e, usando a equação de Scherrer (Equação 3), foram determinados os tamanhos médios dos cristalitos da fase wurtzita

em cada filme. Os resultados são mostrados na Tabela 8. Observa-se que os tamanhos médios dos cristalitos não possuem uma variação significativa com o aumento de tempo de deposição. Com relação ao aumento de Al na rede ZnO, observa-se que os tamanhos médios dos cristalitos dos filmes ZnO são ligeiramente menores que aqueles apresentados nos filmes de AZO_2, para os respectivos tempos de deposição. Essa regularidade não acontece quando se compara os filmes de ZnO com os de AZO_1.

Um estudo realizado por Liu e Lian (2007) mostrou que filmes de ZnO com diferentes concentrações de Al, depositados sem variar parâmetros de deposição, apresentam uma variação crescente do tamanho médio de cristalito, ou seja, quanto maior a concentração de Al, maior o tamanho dos cristalitos depositados nos filmes. Segundo os autores, os átomos de Al irão substituir os átomos de Zn na rede cristalina de ZnO. Devido à diferença no raio atômico entre Zn e Al, é possível que uma quantidade de átomos de Al se posicione nas regiões de fronteira de grão ou próximos a elas, o que impediria o crescimento dos grãos. Para os autores, o tamanho dos cristalitos tende a diminuir com o aumento da concentração de Al nos filmes AZO. Este comportamento foi, portanto, observado comparando-se os filmes de ZnO e AZO_2, como mostra os resultados na Tabela 2. Para o caso dos filmes de AZO_1, a presença do Al na rede de ZnO pode ter ocorrido nos interstícios, além de substituir o ZnO, o que pode ter expandido a rede e aumentado o tamanho médio de cristalito em alguns casos, como para as amostras AZO_1 com tempos de deposição de 20 e 60 min.

Tabela 8. Tamanho médio de cristalito dos filmes depositados.

Filme	Tempo de deposição (min)	Tamanho médio de cristalito (nm)
ZnO	20	27,8
	40	31,0
	60	31,5
AZO_1	20	31,5
	40	30,6
	60	32,6
AZO_2	20	25,2
	40	31,7
	60	30,9

4.2.3. Análise de Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os valores para transmitância óptica dos filmes ZnO, AZO_1 e AZO_2 variando o tempo de deposição em 20, 40 e 60 min estão apresentados nas Figuras 39, 40 e 41.

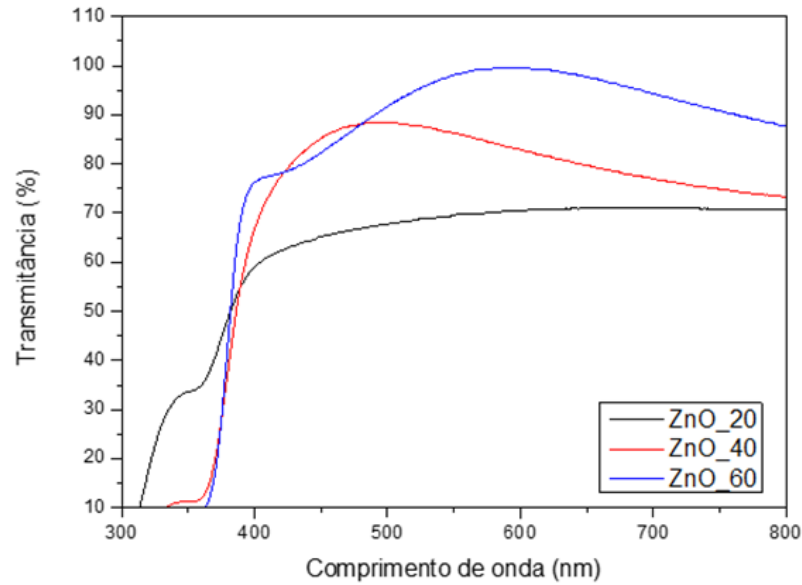


Figura 39. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente (Fonte: autor).

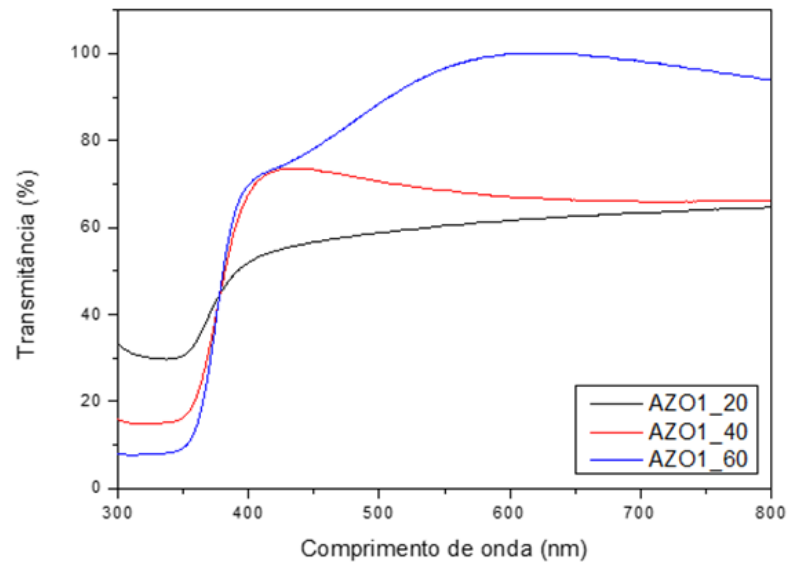


Figura 40. Transmitância óptica dos filmes finos de AZO_1 depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente (Fonte: autor).

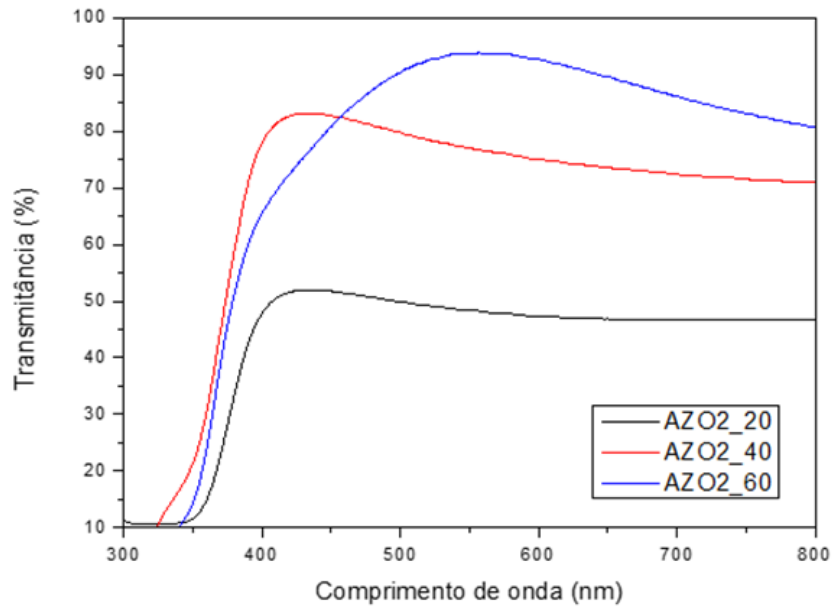


Figura 41. Transmittância óptica dos filmes finos de AZO_2 depositados durante 20, 40 e 60 minutos, respectivamente (Fonte: autor).

Todos os espectros representam os filmes com diferentes tempos de deposição, em uma região do espectro visível de 300 a 800nm. De uma maneira geral, é observado que a transparência dos filmes aumenta com o tempo de deposição, ou seja, aumenta com o incremento da espessura dos filmes.

Para o filme de ZnO depositado em 20min, a transparência varia de 60 a 70% para valores de comprimento de onda acima de 400nm. Já para o filme depositado em 40min, a transparência atinge 80% em um comprimento de onda de 500nm e aquele depositado durante 60min, chega a 99% de transparência em ~600nm.

Para os filmes de AZO_1, depositado em 20min, a transparência varia de 54 a 64% a partir de 400nm, enquanto aquele depositado durante 40 min, apresenta um máximo de transparência de ~74% em torno de 435nm, diminuindo para 66% com o aumento do comprimento de onda, até 800nm. O filme de AZO_1 depositado durante 60 min atinge transparência de 99% em comprimento de onda em torno de 600 nm.

O filme de AZO_2, depositado por 20 min apresenta uma transparência em torno de 50% a partir de 400 nm. Já o filme depositado em 40 min apresenta transparência da ordem de 83%, diminuindo suavemente para ~70% a partir dos 400nm. Para o AZO_2, o melhor resultado foi o filme depositado em 60min, cujo máximo de transparência foi de 94% em torno de 560 nm, também diminuindo para ~80% com o aumento do comprimento de onda visível.

Comparando-se os filmes no mesmo tempo de deposição, observa-se uma redução na transparência com o aumento de Al na rede ZnO, como pode-se observar nas Figuras 42, 43 e 44. O melhor resultado observado foi para o filme de ZnO depositado em 60min, cuja transparência atingiu 99%.

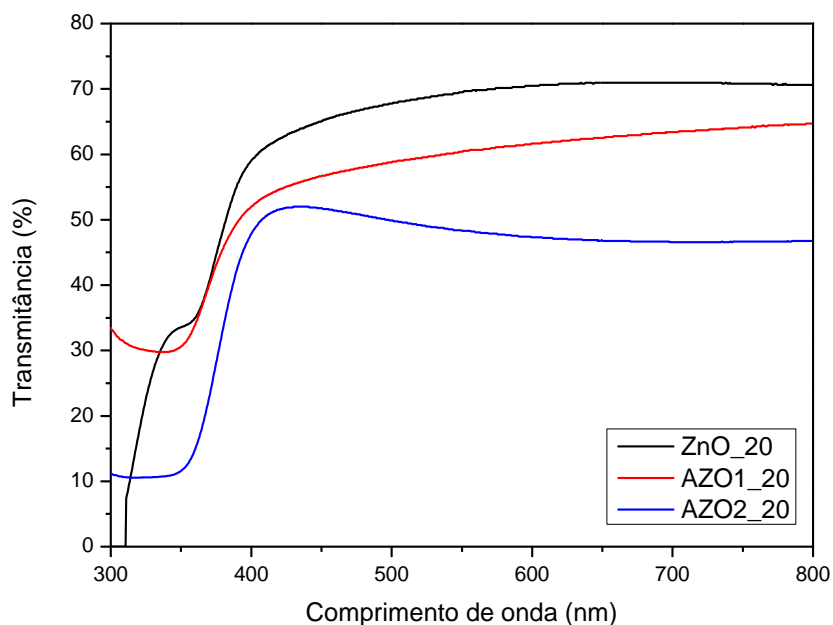


Figura 42. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 depositados durante 20 min (Fonte: autor).

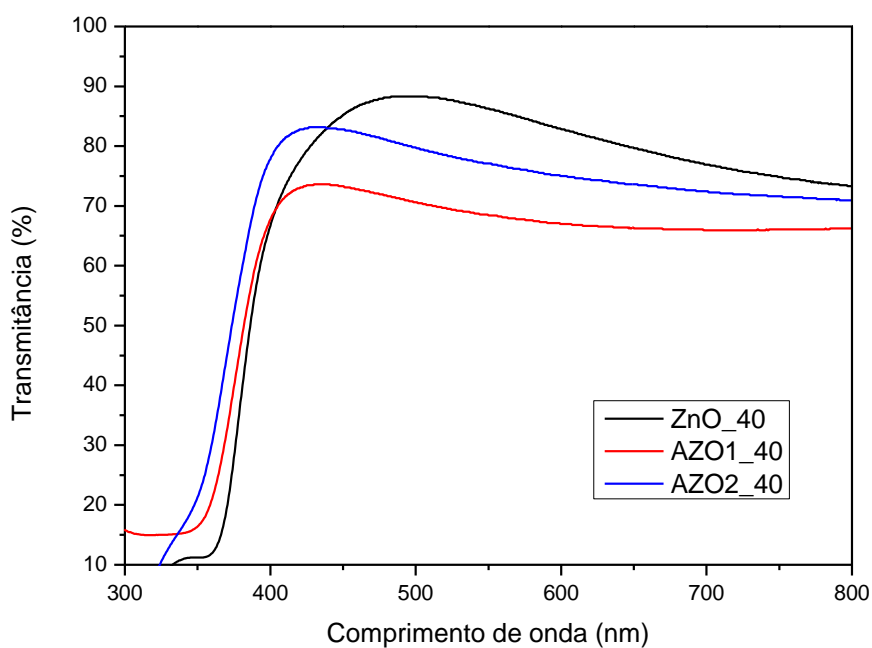


Figura 43. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 depositados durante 40 min (Fonte: autor).

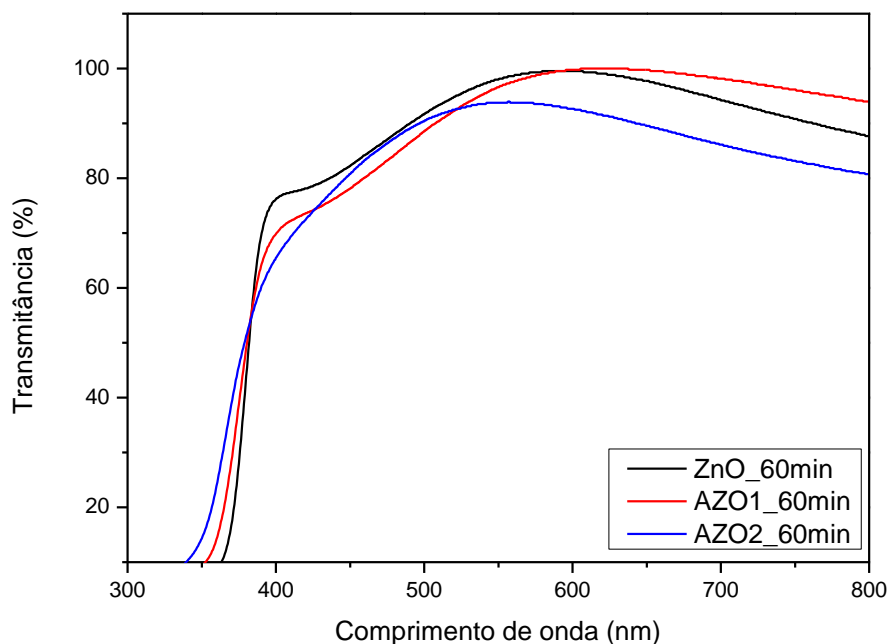


Figura 44. Transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 depositados durante 60 min (Fonte: autor).

Os valores de transmitância encontrados são melhores ou compatíveis com aqueles relatados na literatura. No trabalho de Pat et al. (2017), os valores encontrados para filmes de ZnO e AZO ficam em torno de 80% em regiões acima de 400nm do espectro visível. Para Bose et al. (2018), a transmitância de filmes de AZO (2% de Al) varia de 73 até 80% dependendo do fluxo de oxigênio usado durante a deposição. Para Mbule et al (2018), filmes de AZO (3,3% de Al) apresentaram transmitância entre 80 e 90% do espectro visível, também em regiões acima de 400nm. Para estes autores, filmes de maior espessura tendem a apresentar maior transparência, como foi observado para os filmes de ZnO, AZO_1 e AZO_2 deste trabalho.

Foi observado que o band gap óptico dos materiais que compõem o filme possuem valores de energia em torno de 3,1 eV, mostrado na Figura 45. Com o aumento do Al na rede do ZnO, não foi observada uma variação significativa nos valores do gap. Jazmati et al. (2018) encontraram valores da energia do gap de filmes de ZnO variando de 3,13 a 3,29 eV. Os autores mostraram que o band gap óptico dos filmes de ZnO aumenta com a espessura. Mbule et al. (2018) encontraram o valor de 3,24 eV, enquanto Pawar et al. (2018) encontraram valores entre 3,16 e 3,23 eV para os filmes de ZnO. Outros trabalhos mostram valores de band gap de filmes finos de ZnO e AZO variando de 3,2 a 3,6 eV, dependendo das condições de deposição e do método utilizado para determinação (PATEL, 2022; TANG, 2018, BENHAOUA, 2014).

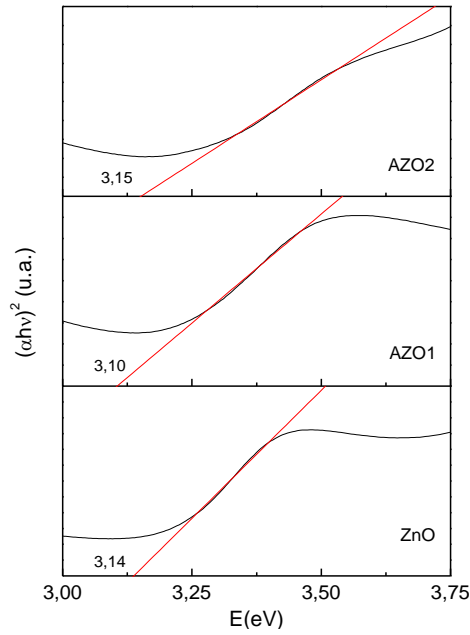


Figura 45. Band gap dos filmes finos de ZnO, AZO_1 e AZO_2 obtidos por extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia (Fonte: autor).

4.2.4. Análise pelo Método de Quatro Pontas

A Tabela 9 apresenta os valores de resistência de folha medida pelo método de quatro pontas, pelos quais foi possível obter a resistividade dos filmes finos depositados. Para isso, foi utilizada a Equação 20 e os valores de espessura dos filmes obtidos por meio da análise de perfilometria já mencionados.

Tabela 9. Valores de resistência de folha, espessura e resistividade dos filmes AZO_1 e AZO_2

AZO_1			
Tempo de deposição	Resistência de folha (Ω/sq)	Espessura (cm)	Resistividade ($\Omega \text{ cm}$)
20 min	$4,61 \cdot 10^7$	$0,96 \cdot 10^{-5}$	$4,42 \cdot 10^2$
40 min	$4,02 \cdot 10^7$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$4,51 \cdot 10^2$
60 min	$2,22 \cdot 10^6$	$3,23 \cdot 10^{-5}$	$7,17 \cdot 10^1$
AZO_2			
20 min	$5,10 \cdot 10^6$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$5,98 \cdot 10^1$
40 min	$9,45 \cdot 10^4$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$
60 min	$1,81 \cdot 10^4$	$1,94 \cdot 10^{-5}$	$3,51 \cdot 10^{-1}$

As resistividades elétricas de todos os filmes, tanto de AZO_1, quanto de AZO_2, independente do tempo de deposição, não apresentam valores adequados para atuar como TCO, conforme mencionado na revisão bibliográfica, pois atingiram ordens muito maiores que $10^{-4} - 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Pode-se observar que quanto maior a espessura do filme, menores são os valores de resistividade, uma vez que há um aumento da condutividade, devido a maior presença de Al nesses filmes.

A redução da resistividade elétrica dos filmes com o aumento do tempo de deposição (que, por sua vez, acarreta em um aumento da espessura) está de acordo com os resultados apresentados por Singh, R., & Mukherjee, S. K. (2023). Entretanto, o mínimo de resistividade elétrica obtida nesse trabalho é de duas ordens de grandeza maior.

Devido à alta resistência elétrica do ZnO, não foi possível realizar as medidas utilizando o método de quatro pontas.

A resistividade de um filme fino de ZnO puro pode variar dependendo das condições de crescimento e das características específicas do filme. No entanto, em geral, a resistividade de filmes finos de ZnO puros tende a exibir valores na faixa de 10^{-3} a $10^2 \Omega \text{ cm}$. Os filmes produzidos nesse trabalho possui até cinco ordens de grandeza menor, comprovando que o processo de dopagem diminui a resistividade dos filmes e que é possível obter filmes finos a partir de um alvo fabricado em laboratório que possui as mesmas características que os filmes finos obtidos a partir de um alvo comercial. Para Singh, R., & Mukherjee, S. K. (2023), o filme fino de AZO que atingiu a melhor condutividade elétrica, obteve a resistividade de $3,25 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ utilizando um alvo comercial.

5. CONCLUSÕES

Os alvos de AZO foram produzidos com % de Zn e Al desejada, utilizando o método de reação de estado sólido. Todos os alvos apresentaram a fase wurtzita, porém, para concentrações de Al acima de 2,5%, ocorreu a formação de uma fase secundária de Al_2ZnO_4 . A densidade dos alvos variou de 84 a 96% da densidade teórica do ZnO dopado com diferentes concentrações de Al.

Os filmes finos de AZO foram depositados sobre substrato de vidro usando da técnica de RF magnetron sputtering em temperatura ambiente utilizando os alvos fabricados.

O tempo de deposição, que está diretamente relacionado a espessura do filme, tem grande influência nas propriedades elétricas dos filmes finos de ZnO e AZO depositados por sputtering. Entretanto, não oferece influência nas propriedades ópticas e estruturais, pois mesmo variando o tempo de deposição todos apresentaram mesma estrutura cristalina e transmitância óptica na região do visível acima de 60%.

Foi possível observar que a transparência aumenta com a espessura dos filmes, sugerindo um maior ordenamento na estrutura cristalina dos filmes, mas deve-se realizar mais estudos para que se comprove essa hipótese. Entretanto, pode-se afirmar com certeza que a dopagem com Al tem um efeito significativo na transparência dos filmes finos ao longo da faixa de comprimento de onda da luz visível.

Filmes finos de AZO mais espessos apresentaram menores resistividades elétricas, e ainda continuaram com alta transmitância na região do visível acima de 80%. A resistividade elétrica dos filmes de ZnO, não foi possível ser medida pelo método de quatro pontas devido ao seu alto valor e o limite de leitura do equipamento utilizado. Apesar disso, é sabido que a resistividade de filmes de AZO é menor do que aquela apresentada por filmes de ZnO. Isso se deve a maior presença de íons de Al na rede cristalina do ZnO para os filmes dopados com o aumento da espessura.

Todos os filmes apresentaram estrutura hexagonal do tipo wurtzita, sendo orientados no plano (002), sendo que a intensidade do mesmo depende da espessura dos filmes e a forte orientação preferencial no plano (002) favorecendo as propriedades elétricas dos filmes finos de AZO. Também, todos os filmes depositados possuem valores de band gap próximos a 3,1 eV, valor próximo ao valor para o ZnO.

Os melhores filmes finos de AZO obtidos foram de 2,5% com os tempos de deposição de 40 e 60 min, possuindo transmitância acima de 80% e resistividade elétrica da ordem 10^{-1} Ω cm.

Os filmes finos de AZO otimizados são adequados para uso em dispositivos eletrônicos. No entanto, é importante realizar um estudo da superfície do filme para compreender como ela afeta as propriedades dos dispositivos, a fim de obter resultados comparáveis com os obtidos em dispositivos que utilizam ITO.

Por fim, podemos concluir que os filmes finos de AZO produzidos nesse trabalho podem ser considerados TCOs de boa qualidade. Além disso, os alvos cerâmicos que originaram estes filmes fino, foram produzidos em laboratório, diminuindo o custo de produção dos filmes em comparação àqueles utilizando de alvos comerciais.

REFERÊNCIAS

ALAM, M. J.; CAMERON, D. C. Preparation and properties of transparent conductive aluminumdoped zinc oxide thin films by sol-gel process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 19, n. 4, p. 1642-1646, 2001.

ALIA, H. M.; MOHAMED, H. A.; MOHAMED, S. H. Enhancement of the optical and electrical properties of ITO thin films deposited by electron beam evaporation technique. *The European Physical Journal Applied Physics*, v. 31, p. 87-93, 2005.

ASEMI, M.; AHMADI, M.; GHANAATSHOAR, M. Preparation of highly conducting Al-doped ZnO target by vacuum heat-treatment for thin film solar cell applications. *Ceramics International*, v. 44, n. 11, p. 12862-12868, 2018.

BENHAOUA, B.; RAHAL, A.; BENRAMACHE, S. The structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO: Al thin films. *Superlattices and Microstructures*, v. 68, p. 38-47, 2014.

BOSE, S. et al. Modification of surface morphology of sputtered AZO films with the variation of the oxygen. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 79, p. 135-143, 2018.

CALLISTER, William. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Grupo Gen-LTC, 2000.

CHAVES, M. Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF magnetron sputtering reativo. 2014. 92f. Dissertação Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2014.

CHEN, J. et al. Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature. *Applied surface science*, v. 317, p. 1000-1003, 2014.

CHEN, M. et al. ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels. *Materials Science and Engineering: B*, v. 85, n. 2-3, p. 212-217, 2001.

CULLITY, B. D. Chemical analysis by fluorescence, chapter 15 in: B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. EUA: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. ISBN 0201011743.

FERNANDES, Giorgio Lúcio. Construção de espectrofotômetro UV-VIS multicanal e aplicações no estudo da cinética de reações químicas: uma proposta de plataforma analítica e educacional. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FERREIRA, N. S. Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio. 2008. Dissertação de mestrado, UFRJ.

FILHO, S. E. magnetron sputtering planar construção e aplicação. 1991. 131 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

FORTUNATO, E. et al. Transparent, conductive ZnO: Al thin film deposited on polymer substrates by RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 151, p. 247-251, 2002.

G-BERASATEGUI, E. et al. Study of the optical, electrical and corrosion resistance properties of AZO layers deposited by DC pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 271, p. 141-147, 2015.

GHOSH, T.; BASAK, D. Highly enhanced ultraviolet photoresponse property in Cu-doped and Cu– Li co-doped ZnO films. *Journal of physics D: applied Physics*, v. 42, n. 14, p. 145304, 2009.

HONG, R. J. et al. Studies on ZnO: Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, v. 207, n. 1-4, p. 341-350, 2003.

HUANG, H. S. et al. Highly conductive alumina-added ZnO ceramic target prepared by reduction sintering and its effects on the properties of deposited thin films by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 21, p. 6071-6075, 2010.

JEONG, S. H.; BOO, J. H. Influence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 447, p. 105-110, 2004.

KALVANI, P. R. et al. Microstructure evolution in high density AZO ceramic sputtering target fabricated via multistep sintering. *Ceramics International*, v. 46, n. 5, p. 5983-5992, 2020.

KIM, D.; YUN, I.; KIM, H. Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells. *Current Applied Physics*, v. 10, n. 3, p. S459-S462, 2010.

KO, H. et al. Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, v. 277, n. 1-4, p. 352-358, 2005.

KUCHIYAMA, T. et al. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. *Applied surface science*, v. 258, n. 4, p. 1488-1490, 2011.

LANGFORD, J. II; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978.

LIU, X. et al. Effects of Al₂O₃ doping on the microstructural evolution and densification process of AZO targets. *Ceramics International*, v. 48, n. 11, p. 16196-16205, 2022.

LUI, Y.; LIAN, J. Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* 253, p. 3727–3730, 2007.

LOPES, B.F.M et al. *Revista Brasileira de Energia Solar*. Ano 7, Vol. VII, N. 2, p.91-97, Dezembro/2016.

MALLICK, A. et al. Zinc aluminate spinel impurity phase in Al doped ZnO ceramic target and pulsed laser ablated films: Curse or blessing? *Solar energy*, v. 108, p. 80-87, 2014.

MANTLER, M.; SCHREINER, M. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrom.*, v. 29, p. 3–17, 2000.

MBULE, P. et al. Aluminum-doped ZnO thin films deposited on flat and nanostructured glass substrates: quality and performance for applications in organic solar cells. *Solar Energy*, v. 172, p. 219-224, 2018.

MELO, Emanuel Benedito de. Síntese e caracterização de alvo de óxido de zinco dopado com alumínio. 2015.

- MINAMI, T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 17, p. 5822-5828, 2008.
- MOHANTY, P. et al. Low cost synthesis route of spinel $ZnAl_2O_4$. *Materials Today: Proceedings*, v. 35, p. 130-132, 2021.
- MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- NARASIMHAN, K. L. et al. High-quality zinc oxide films by pulsed laser ablation. *Thin Solid Films*, v. 295, n. 1-2, p. 104-106, 1997.
- NATSUME, Y. et al. Low-temperature conductivity of ZnO films prepared by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 72, n. 9, p. 4203-4207, 1992.
- NERI, G. et al. Methanol gas-sensing properties of $CeO_2-Fe_2O_3$ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 114, n. 2, p. 687-695, 2006.
- NUNES, P. et al. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, v. 337, n. 1-2, p. 176-179, 1999.
- OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films* Academic Press. San Diego New yourk Boston, 1992.
- OMATA, T. et al. Characterization of indium-tin oxide sputtering targets showing various densities of nodule formation. *Thin Solid Films*, v. 503, n. 1-2, p. 22-28, 2006.
- ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, v. 98, n. 4, p. 11, 2005.
- PANDEY, A. et al. Surface morphological and optical evolution of RF sputtered AZO films for optoelectronic devices. *Physica B: Condensed Matter*, v. 647, p. 414393, 2022.
- PARK, S. H. et al. Effects of oxygen concentration on characteristics of RF-Sputtered In_2O_3-ZnO thin films. *Japanese Journal Applied Physics*, v. 40, p. 1429-1430, 2001.
- PAT, S. et al. The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique. *Vacuum*, v. 141, p. 210-215, 2017.

- PATEL, N. P.; CHAUHAN, K. V. Structural, optical and electrical study of ZnO: Al thin films: A review. *Materials Today: Proceedings*, 2022.
- PAWAR, V. et al. Band-gap engineering in ZnO thin films: a combined experimental and theoretical study. *Physical Review Applied*, v. 9, n. 5, p. 054001, 2018.
- RAHMANE, S. et al. Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 1, p. 5-10, 2010.
- RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; KRANE, K. S. *Física mecânica*. LTC, Rio de Janeiro, 2003.
- RI, K. H. et al. The structural properties of Al doped ZnO films depending on the thickness and their effect on the electrical properties. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 4, p. 1283-1289, 2011.
- SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, v. 127, n. 2-3, p. 203-218, 2000.
- SARKAR, J. *Sputtering materials for VLSI and thin film devices*. William Andrew, 2010.
- SHIH, Y. et al. ZnO-based heterojunction light-emitting diodes on p-SiC (4H) grown by atomic layer deposition. *Applied Physics B*, v. 98, n. 4, p. 767-772, 2010.
- SILVEIRA, P.; FALCADE, T. Applications of energy dispersive X-ray fluorescence technique in metallic cultural heritage studies. *Journal of Cultural Heritage*, v. 57, p. 243–255, 2022.
- SIM, K. et al. Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system. *Current Applied Physics*, v. 10, n. 3, p. S463-S467, 2010.
- SINGH, R.; MUKHERJEE, S. K. RF sputtered AZO thin films: A potential TCO for various opto-electronic applications. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- SRINATHA, N. et al. New fuel governed combustion synthesis and improved luminescence in nanocrystalline Cr³⁺ doped ZnAl₂O₄ particles. *Results in Optics*, v. 8, p. 100242, 2022.
- SZE, S. M.; LI, Y.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & sons, 2021.

TANG, P.; LI, B.; FENG, L. The optical and electrical properties of ZnO: Al thin films deposited at low temperatures by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, v. 44, n. 4, p. 4154-4157, 2018.

TONDARE, R. S. et al. Effect of deposition time on structural, electrical and optical properties of Aluminium doped ZnO thin films by RF magnetron sputtering. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 1, p. 2710-2715, 2018.

VANDEPOL, F. C. M. Thin-Film ZnO - Properties and Applications. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 69, p.1959-1965, 1990.

VANHOOF, C. et al. Atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 36, p. 1797–1812, 2021.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, v. 16, n. 25, p. R829, 2004.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical review B*, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

YUE, H. et al. Structures and properties of the Al-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 16, p. 5577-5581, 2011.

ZHANG, J. et al. Study of high-density AZO ceramic target. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 14, n. 3-4, p. 189-192, 2011.

ZHU, H. et al. Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 566, p. 32-37, 2014.