



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

DENIS EXPEDITO MARTINS

**Propriedades elétricas de óxidos semicondutores
transparentes obtidos por spray-pirólise**

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO

São Paulo
2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

DENIS EXPEDITO MARTINS

**Propriedades elétricas de óxidos semicondutores transparentes
obtidos por *spray-pirólise***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro – SP
2018

537.622 Martins, Denis Expedito
M386p Propriedades elétricas de óxidos semicondutores
transparentes obtidos por spray - pirólise / Denis Expedito
Martins. - Rio Claro, 2018
80 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Lucas Fugikawa Santos

1. Semicondutores 2. Filmes finos. 3. Óxidos metálicos.
4. Caracterização elétrica. 5. Spray-pirólise. I. Título.

DENIS EXPEDITO MARTINS

**Propriedades elétricas de óxidos semicondutores transparentes
obtidos por *spray-pirólise***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Comissão Examinadora

Avaliador (a): Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos (Unesp – Rio Claro)

Avaliador (a): Prof. Dr. Giovani Forneretto Gozzi (Unesp – Rio Claro)

Avaliador (a): Prof. Dr. Neri Alves (Unesp – Presidente Prudente)

Rio Claro, 4 de Janeiro de 2018

Resultado: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos, pela sugestão do tema, pelas discussões, pelos conselhos e principalmente pela confiança a mim conferida.

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Denis Leonel por me recepcionar na UNESP e ao Prof. Dr. Giovani Gozzi por me apresentar o Laboratório de Eletrônica Impressa (E-IMP) e tirar as diversas dúvidas minhas em relação aos experimentos.

Agradeço ao Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath por disponibilizar o microscópio óptico e ao Prof. Dr. Francisco José dos Santos por disponibilizar o equipamento de análise térmica.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA) apoiada pelo CNPq/SISNANO/MCTI e a Embrapa/CNPDIÁ - São Carlos pela realização das medidas de difração de raio-X nas amostras .

Agradeço aos técnicos Geraldo Ap. de Lima Sobrinho, Leandro Xavier Moreno e André Paganotti Faber que sempre estiveram disponíveis para eventuais assistências.

Agradeço aos colegas de laboratório Cleber Alexandre Amorim, Alisson Henrique Ferreira Marques, Lucas Augusto Moisés, Flávio Feres, Renan Colucci, Bruno Farias da Silva, Danilo Santos, Guilherme Marino Toso, Luiza Gualter Ramires, Kayo de Oliveira, Matheus Quadros e Rodrigo Cury de Oliveira Perestroika, que sempre que necessário, me ajudaram durante a realização dos experimentos e análise de dados. Em especial gostaria de agradecer aos colegas da UNESP (IBILCE) de São José de Rio Preto, Guilherme Rodrigues de Lima, Renan Pereira Pedro, Thalita Antoniassi Canassa, João Paulo Braga e José Bruno Cantuária que gentilmente me guiaram durante os meus primeiros passos no laboratório.

A minha mãe e irmãos agradeço pelo apoio constante em todas as minhas decisões. Também agradeço pela confiança que depositaram em mim durante o curso.

Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa concedida

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo das propriedades elétricas de filmes finos de óxidos condutores transparentes (TCOs) obtidos por *spray-pirólise*. A fabricação de filmes finos de TCOs depositados por *sputtering* ou laser pulsado (PLD) é atraente para aplicações optoeletrônicas devido à alta condutividade elétrica e transmitância na faixa do visível, porém a dificuldade em cobrir grandes áreas é um fator limitante para o aumento da escala de produção. Por outro lado, a utilização de soluções de precursores orgânicos permite o uso de métodos de deposição relativamente simples (por exemplo, *spin coating*, *spray*, *roll-to-roll*, dentre outros) que permitem a cobertura de áreas extremamente grandes. Particularmente, o processo de *spray-pirólise* é um método de deposição simples, versátil, eficiente e de baixo custo que tem vários parâmetros de fabricação que podem ser variados para alcançar um desempenho ótimo do dispositivo. Desenvolvemos um sistema de deposição de *spray-pirólise* totalmente automatizado utilizando soluções aquosas de precursores de TCOs para obter filmes homogêneos, que foram avaliados para aplicação em dispositivos semicondutores através do desempenho elétrico quantificado pela técnica de caracterização elétrica d.c. corrente-tensão (I-V). Para determinar os melhores parâmetros de fabricação, variou-se a temperatura dos substratos (vidro de borossilicato) durante a deposição de 250 °C a 400 °C, o número de camadas depositadas (1 a 5), o tempo de deposição (de 5 a 150 s), diferentes pressões do ar comprimido utilizado no aerógrafo (0,7 a 2 bar), a concentração da solução (de 0,5 % a 3 % em massa) e a razão molar Al:Zn (de 5 % a 30 %), para os filmes de AZO. Utilizaram-se eletrodos de alumínio evaporados a vácuo com diferentes razões de aspecto (1/18, 2/9, 5/13, 5/9 e 8/9) para determinar a resistência de folha sobre toda a área do filme. Para determinar a condutividade elétrica dos filmes foi necessário fazer análise de microscopia de força atômica (AFM) para descobrir a espessura dos filmes. A análise termogravimétrica (TGA) e a análise por infravermelha (FTIR) foram também utilizadas para verificar a formação da fase de óxido metálico dos compostos e a análise de difração de raio-X (XRD) foi utilizada para identificar qual a estrutura formada nos filmes.

Palavras chaves: óxidos metálicos, caracterização elétrica, *spray-pirólise*

ABSTRACT

This work presents the study of the electrical properties of thin films of transparent conductors oxides (TCOs) obtained by spray-pyrolysis deposition. The fabrication of thin films of TCOs by RF sputtering or pulsed-laser deposition (PLD) is attractive for optoelectronic applications due the high electric conductivity and transmittance in the visible spectrum range. However the difficulty to cover extra-large areas is a limiting factor for upscaling production. On the other hand, the use of organic precursor solutions allow the use of relatively simple deposition methods (e.g. spin-coating, spray, roll-to-roll) that enable the coverage of very large areas. Particularly, spray-pyrolysis is a simple, versatile, efficient and of low cost deposition method wich has several manufacturing parameters that can be varied to achieve optimal device performance. We developed a fully automated spray-pyrolysis deposition system using aqueous solutions of TCOs precursors to obtain very homogeneous films, wich were evaluated for application to semiconductor devices by d.c. current-voltage (I-V) analysis. To determine the optimum manufacturing parameters, we varied the temperature of the substrates (borosilicate glass) during the deposition from 250 °C to 400 °C, the number of deposited layers (from 1 to 5), the deposition time of each layer (from 5 to 150 s), different network pressures (0,7 and 2 bar), the solution concentration (from 0,5 % to 30 % w/w) and the Al:Zn molar ration (from 5 % to 30 %), for AZO fims. Thermally vacuum evaporated aluminum electrodes with different aspect ratios (1/18, 2/9, 5/13, 5/9 and 8/9) were used to determine the sheet resistance over the whole film area. To determine the electrical conductivity of the films it was necessary to perform atomic force microscopy analysis (AFM) to discover the thickness of the films. Thermogravimetric analysis (TGA) and infrared analysis (FTIR) were also used to verify the formation of the metal oxide phase of the compounds and the X-ray diffraction analysis (XRD) was used to identify which structure formed in the films.

Keywords: transparent metal oxides, electrical characterization, spray-pyrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da estrutura hexagonal do ZnO	20
Figura 2.2: Vacância e inserção de átomos de alumínio na estrutura hexagonal do filme de AZO.	22
Figura 2.3: Bandas de energia dos materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	23
Figura 2.4: Bandas de energia de um semicondutor intrínseco	24
Figura 2.5: Bandas de energia dos semicondutores extrínsecos do tipo -n e do tipo- p.....	25
Figura 2.6: Representação da técnica <i>spray-pirólise</i>	26
Figura 3.1: (a) <i>Spray-pirólise</i> automatizado e (b) máscara mecânica de alumínio utilizada durante o processo de deposição das soluções precursoras.....	33
Figura 3.3: (a) Máscara usada para a produção de eletrodos de alumínio (b) figura de uma amostra com a suas razões de aspectos	34
Figura 3.4: (a) Estrutura molecular do acetato dihidratado de zinco e (b) estrutura molecular do acetato dibásico de alumínio	37
Figura 3.5: Difração de um feixe de raios-X em um material cristalino	38
Figura 3.6: Representação de um equipamento de microscopia de força atômica (AFM)	40
Figura 3.7: Representação de um sistema de caracterização elétrica em regime d.c. ($I \times V$).....	41
Figura 4.1: Espectros de FTIR do filme de acetato dihidratado de zinco tratado com temperaturas de 150 °C, 200 °C, 300 °C e 400 °C	45
Figura 4.3: Espectros de FTIR do filme de acetato dibásico de alumínio tratado com temperaturas de 150 °C, 200 °C, 300 °C e 400 °C	48
Figura 4.5: (a) TGA do acetato dihidratado de zinco e (b) TGA da solução de acetato dihidratado de zinco.....	50
Figura 4.7: (a) TGA do acetato dibásico de alumínio e (b) TGA da solução de acetato dibásico de alumínio	51
Figura 4.9: Difractogramas dos filmes de ZnO preparados em substratos com temperaturas de 350 °C e 450 °C	53

Figura 4.10: (a) Imagem tridimensional da morfologia do filme de ZnO obtido por AFM, (b) gráfico de medida de espessura do filme de ZnO fabricado com 3 camadas de 5 s obtido por AFM e (c) gráfico de medida de espessura do filme de ZnO fabricado com 4 camadas de 10 s obtido por AFM	55
Figura 4.11 Condutividade elétrica vs. temperatura dos substratos dos filmes de ZnO e (b) resistência de folha vs. temperatura dos substratos dos filmes de ZnO.....	57
Figura 4.12: (a): Condutividade elétrica vs. número de camadas depositadas, (b) resistência de folha vs. número de camadas depositadas e (c) resistência de folha vs. concentração de soluto utilizada na fabricação dos filmes de ZnO.....	58
Figura 4.13: (a) Condutividade elétrica vs. proporção molar de Al. nos filmes de AZO e (b) resistência de folha vs. proporção molar de Al. nos filmes de AZO.....	59
Figura 4.14: (a) Gráfico 3D da condutividade elétrica vs. camadas dos filmes de ZnO e AZO (5% Al) e (b) gráfico 3D da resistência de folha vs. camadas dos filmes de ZnO e AZO (5% Al).	61
Figura 4.17: (a) I vs V do filme de AZO mais condutivo e (b) resistência elétrica em função das razões de aspecto do filme de AZO mais condutivo	63
Figura 4.18: Condutividade elétrica em função da variação dos parâmetros de fabricação da técnica de <i>spray-pirólise</i>	64
Figura 4.19: (a) Ln condutividade vs 1000/temperatura do filme de ZnO e (b) Ln condutividade vs 1000/temperatura do filme de AZO (5% Al).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2: Parâmetros de trabalho empregados na fabricação dos filmes de ZnO e AZO.....	33
Tabela 4.2: Bandas de absorção das moléculas que compõe o filme de acetato dihidratado de zinco tratado a diferentes temperaturas	47
Tabela 4.4: Bandas de absorção das moléculas que compõe o filme de acetato dibásico de alumínio tratado a diferentes temperaturas.....	49
Tabela 4.6: Porcentagem de massa experimental e porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato dihidratado de zinco.....	51
Tabela 4.8: Porcentagem de massa experimental e porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato dibásico de alumínio	52
Tabela 4.15: Aumento relativo da condutividade elétrica dos filmes fabricados de modo intermitente em relação aos filmes fabricados com uma camada.....	62
Tabela 4.16: Valores de condutividade elétrica e resistência de folha dos filmes de ZnO e AZO (após o recozimento) em função das variáveis dos parâmetros de fabricação.....	62
Tabela 4.20: Valores de energia de ativação (meV) da condutividade elétrica dos filmes de ZnO e AZO (5% Al) nas regiões TS e TI.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

TCO	<i>Transparent conductor oxide</i> (óxido condutor transparente)
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i> (deposição por laser pulsado)
d.c.	Corrente continua
°C	Grau Celsius
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> (microscopia de força atômica)
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (transformada de Fourier na região do infravermelho)
XRD	<i>X-ray diffraction</i> (difração de raios-X)
TFT	<i>Thin film transistor</i> (transistor de filme fino)
LCD	<i>Liquid crystal display</i> (display de cristal líquido)
OLED	<i>Organic electroluminescent diodes</i> (diodos eletroluminescentes orgânicos)
ZnO	Óxido de zinco
AZO	Óxido de zinco dopado com alumínio
Sn ₂ O ₃	Óxido de estanho
RF <i>sputtering</i>	Pulverização por rádio frequência
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (deposição química por vapor)
In ₂ O ₃	Óxido de índio

ITO	Óxido de estanho dopado com índio
meV	Milielétron – Volts
$\underline{a}$	Parâmetro de rede (plano da base)
$\underline{c}$	Parâmetro de rede (plano uniaxial)
$\underline{u}$	Parâmetro de rede interno
V	Volume, Tensão
$\underline{U}$	Parâmetro de rede (constante interna)
B	Boro
Ga	Gálio
In	Índio
Al	Alumínio
Å	Angstrom
MBE	<i>Molecular beam epitaxy</i> (epitaxia de feixe molecular)
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
IR	<i>Infra-red</i> (infravermelho)
IZO	Óxido de zinco dopado com Índio
mm	Milímetro
%	Porcentagem
(m [ac.Al])	Massa de acetato dibásico de alumínio

(m [ac.Zn])	Massa de acetato dihidratado de zinco
(% n [ac.Al])	Proporção molar de alumínio
(% n [ac.Zn])	Proporção molar de zinco
PID	Proporcional, Integral e Derivativo
cm	Centímetro
mBar	MiliBar
nm	Nanômetro
DTG	Derivada termogravimétrica
OM_{sl}	Óxido metálico na solução
m_{st}	Massa de soluto na solução
$OM_{e.m}$	Óxido metálico na estrutura do acetato
mg	Miligrama
ml	Mililitro
min	Minuto
d_{hkl}	Distância interplanar e índices de Miller
λ	Comprimento de onda
$\sin \theta$	Seno do ângulo do feixe difratado
Cu	Cobre
K	Kilo, Kelvin e Constante de Boltzmann.

$\leq$	Menor igual
μm	Micrometros
Hz	Hertz
N	Newton
mA	Miliampére
R, R_F	Resistência elétrica
I	Corrente elétrica
R_s	Resistência de folha
sq	<i>Square</i> (quadrado)
w	Largura do filme
ρ	Resistividade elétrica
s	Distância entre os eletrodos de alumínio, segundos
t	Espessura do filme
σ	Condutividade elétrica
T	Temperatura
Ln	Logaritmo
E_a	Energia de ativação
C	Carbono
O	Oxigênio

H	Hidrogênio
$(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$	Acetato de zinco anidro
H_2O	Água
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de alumínio
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	Boemita
MΩ	MegaOhm
mS	MiliSiemens
TT	Temperatura de transição
TI	Temperatura inferior
TS	Temperatura superior

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Filmes finos de TCOs.....	18
2.1.1. Óxido de zinco (ZnO).	19
2.1.2. Óxido de zinco dopado com alumínio (AZO).....	21
2.2. Teoria de bandas dos sólidos.....	22
2.2.1. Semicondutores intrínsecos.....	24
2.2.2. Semicondutores extrínsecos.....	24
2.3. Técnica de deposição <i>spray-pirólise</i>	26
2.3.1. Influência da distância do substrato até o bocal do atomizador...	27
2.3.2. Influência da pressão do gás de arraste	27
2.3.3. Influência da variação da concentração de soluto.....	28
2.3.4. Influência do tempo de deposição.....	28
2.3.5. Influência do número de camadas.	29
2.3.6. Influência da temperatura.....	29
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.1. Métodos experimentais.....	30
3.1.1. Produção de filmes finos de TCOs (ZnO e AZO).....	30
3.1.2. Deposição das soluções precursoras por <i>casting</i>	35
3.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	35
3.1.4. Caracterização térmica (TGA).....	36
3.1.5. Difração de raio – X (XRD).....	38
3.1.6. Microscopia de força atômica (AFM).....	39
3.1.7. Caracterização elétrica em regime d.c. (I vs V).....	41
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	45

4.2.	Caracterização térmica (TGA).....	49
4.3.	Difração de raio-X (XRD).....	53
4.4.	Microscopia de força atômica (AFM).....	54
4.5.	Caracterização elétrica em regime d.c. (I vs V).....	56
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....		67
REFERÊNCIAS.....		69

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Recentemente têm-se observado um crescente interesse no desenvolvimento de dispositivos e componentes eletrônicos constituídos de filmes finos de TCOs produzidos por *spray-pirólise*, devido ao seu baixo custo e facilidade de fabricação.

Os TCOs são muito usados na produção de transistores de filmes finos (TFT's), displays de cristal líquido (LCD), células solares orgânicas (OPVs), diodos eletroluminescentes orgânicos (OLEDs), entre outros.

Os minerais fontes do elemento zinco e do elemento alumínio são respectivamente a zincita e a bauxita. Esses elementos não são tóxicos, são abundantes na natureza e baratos. O zinco e o alumínio são utilizados na formação dos TCOs, como o óxido de zinco (ZnO) e óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), que por sua vez são muito empregados em dispositivos optoeletrônicos, células solares orgânicas, monitores de tela plana, displays, entre outros. [1,2]

Para a fabricação de filmes finos de TCOs existem diversas técnicas de deposição e bem elaboradas que podem produzir esses filmes com excelentes características elétricas e ópticas. Entre essas técnicas de deposição pode-se citar o *sputtering*, que é uma técnica que necessita do controle de recursos como espessura, pressão, câmara de alto vácuo, fluxo de gás, fonte de geração de plasma e taxa de deposição. Além do *sputtering* existe a deposição por laser pulsado (PLD), que apresenta uma complexidade ainda maior para deposição dos filmes. Apesar de essas duas técnicas serem atualmente as mais estabelecidas para a produção de filmes com ótimas características elétricas e ópticas, ambas não são tão boas para cobertura de grandes áreas. [3,4]. Por outro lado, nos últimos anos tem crescido o número de trabalhos relatando a fabricação de filmes finos de TCOs pela técnica de *spray-pirólise*. Esse interesse se deve ao fato dessa técnica utilizar soluções de precursores orgânicos que são facilmente preparados e depositados em grandes áreas. Entretanto essa técnica de deposição por solução via precursor orgânico apresenta maior susceptibilidade a atmosfera ambiente, pois o oxigênio do ar pode dar origem a defeitos que afetam as propriedades elétricas dos filmes. Entretanto, o método de *spray-pirólise* apresenta vantagens com relação aos outros processos de deposição, pois utiliza um processo simples, econômico (referente aos custos de equipamentos), facilidade na preparação de filmes de qualquer composição, não

requer substratos ou produtos químicos sofisticados, produção de multicamadas, entre outros. [5]

Tendo em vista a versatilidade desse método de deposição, construiu-se um sistema de deposição de *spray-pirólise* automatizado, que foi utilizado para fabricação de filmes finos de TCOs. Foram estudadas as propriedades elétricas dos filmes finos de TCOs fabricados em função dos parâmetros de fabricação como a pressão do gás de arraste, o tempo de deposição, o número de camadas depositadas, a temperatura do substrato, a concentração de soluto na solução e a variação da proporção de alumínio nos filmes de AZO. Após a deposição variando os parâmetros de fabricação, também foi analisada a influência do recozimento nos filmes. Foi realizada a caracterização elétrica nos filmes produzidos por *spray-pirólise* para identificar os parâmetros de fabricação que mais influenciaram no aumento da condução elétrica dos filmes.

A presente dissertação pode ser dividida da seguinte forma:

- O capítulo 2 apresenta uma revisão sobre os aspectos básicos da estrutura morfológica, eletrônica e óptica dos TCOs e sobre a técnica de *spray-pirólise*.
- O capítulo 3 apresenta os materiais que foram usados durante a realização do estudo, assim como os meios de produção e de caracterização dos TCOs.
- O capítulo 4 mostra os resultados obtidos durante a realização desse estudo e as discussões dos resultados a partir da caracterização óptica dos acetatos, caracterização térmica dos acetatos e soluções utilizadas na preparação dos TCOs, caracterização estrutural e morfológica do filme de ZnO e por último a caracterização elétrica dos TCOs.
- No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras obtidas a partir do estudo proposto.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Filmes finos de TCOs

Filmes finos de TCOs podem ser obtidos a partir de partículas manométricas (10^{-9} m), que por sua vez são construídas através da união de átomos individuais [6]. Os TCOs podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos, devido às suas características físicas como as propriedades elétrica e óptica [7], além da aplicação para o desenvolvimento de novos materiais [6], em tecnologia da informação [8], em biotecnologia [9], em medicina [10], entre outros. [11]

Os TCOs apresentam uma condutividade elétrica que varia entre valores da ordem de 10^{-8} S.cm⁻¹ até 10^4 S.cm⁻¹, dependendo do processamento e/ou dopagem [12]. Os TCOs também apresentam diversas características físicas devido à sua morfologia e composição, o que possibilita diversas aplicações [13]. Por exemplo, os TCOs podem ser do tipo-n ou do tipo-p, como o óxido de estanho (Sn₂O₃) que é do tipo-p e o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), do tipo-n [14]. Também é possível produzir filmes finos de TCOs binários, que resultam da combinação estequiométrica de dois precursores diferentes. Essa combinação proporciona ao material binário características diversas como propriedades elétricas e ópticas. [15]

Existem diversas técnicas de deposição de filmes finos [16], como evaporação térmica, pulverização por radio frequência (RF *sputtering*), *spray-pirólise*, deposição química por vapor (CVD), entre outras, que podem empregar o precursor do óxido metálico em diferentes estados físicos, como sólido, líquido ou gasoso. [17]

Os TCOs como o óxido de índio (In₂O₃) e o óxido de estanho dopado com índio (ITO) foram desenvolvidos na década de 1960 e passaram a ser intensamente estudados devido à sua alta condutividade elétrica e transparência óptica na região do visível. Essas características tornam esses materiais atrativos para aplicações na área de optoeletrônicos [18,19], como LCDs [20] e eletrodos transparentes [21]. As diversas aplicações em dispositivos eletrônicos alavancaram o desenvolvimento e o estudo das propriedades elétricas e ópticas de diversos outros óxidos secundários como o ZnO e o AZO, que são objetos de estudo do presente trabalho.

2.1.1. Óxido de zinco (ZnO)

O filme fino de ZnO é considerado um TCO promissor, por ser possível obtê-lo com baixo custo, ser quimicamente estável, apresentar boas propriedades optoeletrônicas e ser fabricado em larga escala sobre uma variedade de substratos por meio de diversas técnicas de deposição como evaporação por feixe de elétrons, *spray-pirólise*, ablação a laser [22], deposição de vapor químico [23], etc.

O ZnO é um semicondutor intrinsecamente tipo n, apresenta energia de banda proibida de aproximadamente 3,37 eV, elevada transmitância óptica na região do espectro visível [24] e energia de ligação de éxcitons de 60 meV (em temperatura ambiente). Os filmes de ZnO preparados por *spray-pirólise* apresentam uma condutividade elétrica entre 10^2 S.cm^{-1} e 10^3 S.cm^{-1} , após passarem por recozimento de 400 °C sob vácuo. A condutividade elétrica desse material está principalmente relacionada a vacâncias de oxigênio. [23,25–27]

Independente da técnica de deposição, o controle de parâmetros de fabricação como: pressão atmosférica, temperatura do substrato, uso de catalisadores, fluxo do gás de arraste, adição de dopantes, etc, pode-se obter filmes de ZnO com diferentes morfologias [28], como por exemplo, nanobastões, nanotubos, nanofitas e nanofios, que proporcionam um impacto direto sobre as características químicas e físicas dos filmes. Essa diversidade morfológica advém do fato de que o ZnO se cristaliza facilmente e suas propriedades físicas alteram-se quando se encontra em diferentes formas. O ZnO pode ser empregado em diversas aplicações eletrônicas, como por exemplo: sensores orgânicos, por apresentar estruturas porosas em grandes superfícies. [29]

O ZnO, em condições ambientais, apresenta ligação covalente sp^3 e se cristaliza na fase *wurtzita*, com estrutura hexagonal, onde tem-se cada átomo de zinco (cátion) no centro de um tetraedro de uma célula unitária coordenado e distorcida por quatro átomos de oxigênio (ânions), conforme a figura 2.1.

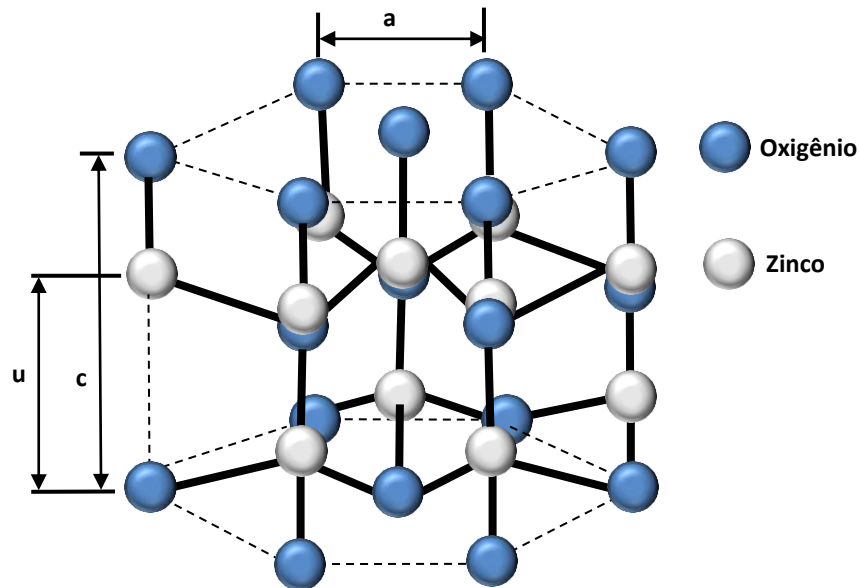


Figura 2.1: Representação da estrutura hexagonal do ZnO

A *wurtzita* tem uma densidade de $5,6 \text{ g/cm}^3$, e as dimensões representadas na figura 2.1., são expressas conforme a equação (2.1.) e a equação (2.2.):

$$u = \frac{1}{4} + \left(\frac{c^2}{3a^2} \right) \quad (2.1.)$$

$$V = \left(\frac{3^{1/2}}{2} \right) a^2 c \quad (2.2.)$$

Onde $\underline{a}$ é o plano da base e $\underline{c}$ é o plano uniaxial, em que ambos representam parâmetros de rede externos, além de $\underline{u}$ que representa um parâmetro de rede interno que mostra a posição do cátion e do ânion no eixo Z. O volume V, e a constante interna $\underline{u}$, podem ser representados em função dos parâmetros externos.

Com aproximadamente 66 % do volume vazio na estrutura hexagonal, devido aos arranjos espaciais dos tetraedros, têm-se uma estrutura pouco compacta, facilitando a incorporação de dopantes ou impurezas que possibilitam propriedades como semicondutividade, fotocondutividade e luminescência ao material. [22,30–33]

Os defeitos na estrutura hexagonal do ZnO é devida a não estequiometria ocasionada pela perda de oxigênio resultando na formação de vacâncias de oxigênio e também ao posicionamento de átomos de zinco nos interstícios do retículo deixando em seu lugar vacâncias de zinco. [31]

No processo de recozimento, quanto maior a temperatura, maior a condutividade elétrica nos filmes [34]. O fato de a condutividade aumentar com o aumento da temperatura acontece basicamente porque os átomos passam a ocupar posições de menor energia na estrutura cristalina além da formação de grãos maiores diminuindo a região de contorno, como consequência ocorre um crescimento ordenado dos grãos e melhoria na cristalinidade do filme de ZnO. [27]

2.1.2. Óxido de zinco dopado com alumínio (AZO)

O ZnO, quando dopado com elementos químicos do grupo III A como boro (B), gálio (Ga), índio (In) e alumínio (Al), passa a ser um semicondutor extrínseco do tipo – n, apresentando alta estabilidade térmica e baixa resistividade elétrica. Entretanto, os melhores elementos químicos para dopagem são os que possuem raio próximo ao do íon de Zn^{2+} , de aproximadamente 0,74 Å. Os íons de Al^{3+} com raio de 0,54 Å e os íons de Ga^{3+} com raio de 0,62 Å são elementos químicos ideais para dopagem no ZnO. [35]

O AZO é um TCO considerado promissor para a substituição do óxido de estanho dopado com índio (ITO), devido o elemento químico In (índio) ser escasso na natureza e consequentemente caro em comparação aos elementos químicos Zn e Al. O filme de AZO apresenta forte emissão violeta, alta transparência para a luz visível, baixa resistividade elétrica e alta estabilidade térmica [36,37]. Este TCO pode ser aplicado em dispositivos optoeletrônicos, como telas planas, células solares e dispositivos orgânicos de emissão de luz. [2]

Existem várias técnicas de deposição para a fabricação de filmes finos de AZO como o *sputtering*, deposição de vapor químico (CVD), evaporação térmica, deposição por laser pulsado (PLD), *spray-pirólise* e epitaxia de feixe molecular (MBE).

Recentemente, tem-se relatado que filmes finos de AZO fabricados por *sputtering* com alvo de 2 % de Al_2O_3 adicionado ao ZnO apresentam uma resistividade elétrica abaixo de $5,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. A diminuição da resistividade elétrica é resultante do aumento da concentração de portadores de cargas livres nos filmes de ZnO. No entanto, esse aumento na concentração de portadores de cargas livres resultou em uma diminuição da mobilidade e transmitância óptica na faixa do infravermelho (IR). [38]

A dopagem no ZnO com átomos de alumínio se dá pela substituição de Zn^{2+} por Al^{3+} em sua rede hexagonal. A cada substituição de Zn por Al origina-se um elétron livre que contribui para o aumento da condução elétrica [35]. Entretanto nem todos os átomos de alumínio contribuem como doadores de elétrons [39]. Quando há um excesso de átomos de alumínio, estando acima de um determinado valor crítico, alguns átomos de alumínio sofrem desmembramento para uma região não cristalina, no contorno de grão, formando *clusters* de Al – Al e Al – O entre os grãos. Os átomos de alumínio em excesso atuam como doadores passivos, assim a concentração de elétrons é limitada [35,39]. A seguir a figura 2.2. ilustra a dopagem de átomos de alumínio na estrutura do ZnO.

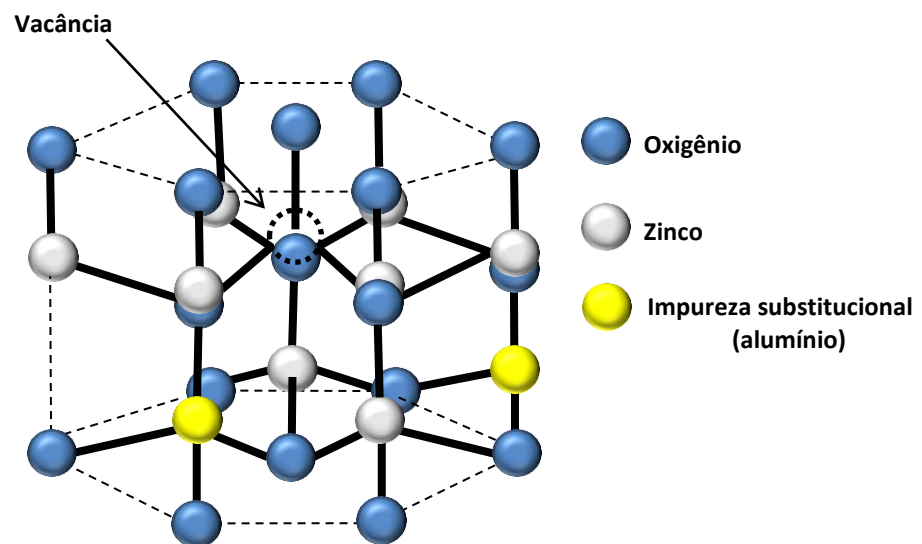


Figura 2.2: Vacância e inserção de átomos de alumínio na estrutura hexagonal do filme de AZO.

2.2. Teoria de bandas dos sólidos

O surgimento das bandas de valência e condução ocorrem quando os átomos estão próximos uns dos outros. Devido a aproximação entre os átomos, os elétrons desses átomos são perturbados e por terem os níveis de energia muito próximos, surgem as bandas de energia [40]. A figura 2.3. apresenta a estrutura de bandas de um material isolante, semiconductor e condutor.

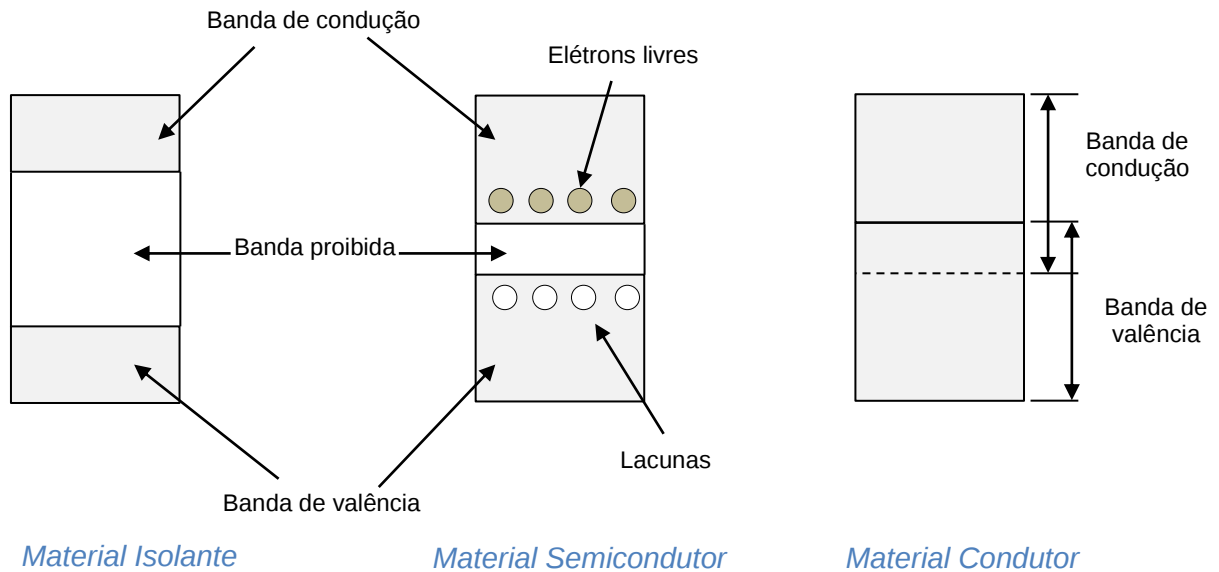


Figura 2.3: Bandas de energia dos materiais isolantes, semicondutores e condutores

O material semicondutor é descrito como um intermediário, entre um material condutor e um material isolante. Os materiais condutores têm a banda de valência e a banda de condução sobrepostas, resultando na ausência da banda proibida, facilitando a condução eletrônica nesses materiais. Os materiais isolantes apresentam uma energia de banda proibida relativamente grande (superior a 3 eV) e uma densidade de portadores de cargas livres na banda de condução extremamente baixa.

Nos materiais semicondutores, a energia da banda proibida é menor que em materiais isolantes (< 3 eV), resultando em uma concentração maior de portadores de cargas livres na banda de condução dos semicondutores e apresentando maior valor de condutividade elétrica. Ao se promover um elétron da banda de valência para a banda de condução, surge uma vacância na banda de valência. Essa vacância, também conhecida como lacuna ou buraco, pode ser facilmente ocupada por outro elétron de um estado próximo, gerando outra lacuna em outro nível de energia. O semicondutor sem a presença de impurezas na sua rede cristalina é chamado de intrínseco e com a presença de impurezas é chamado de extrínseco.

[41]

2.2.1. Semicondutores intrínsecos

Os semicondutores intrínsecos têm a quantidade de elétrons igual a quantidade de lacunas (buracos). Quando um elétron é excitado termicamente, ele adquire energia maior que a banda proibida, indo para a banda de condução, resultando na presença de uma lacuna na banda de valência. A lacuna é denominada portador de carga positivo e o elétron é denominado portador de carga negativo [12]. Ao aplicar-se um campo elétrico em um semiconductor intrínseco, o elétron da camada de valência se desprende de seu orbital atômico e se desloca para a lacuna no orbital mais próximo. Dessa maneira as cargas positivas se movimentam no sentido do campo elétrico e os elétrons se movem no sentido contrário ao campo elétrico. Abaixo a figura 2.4. apresenta as bandas de energia de um semiconductor intrínseco. A banda proibida se situa acima da banda de valência e abaixo da banda de condução e o nível de fermi se situa no meio da banda proibida.

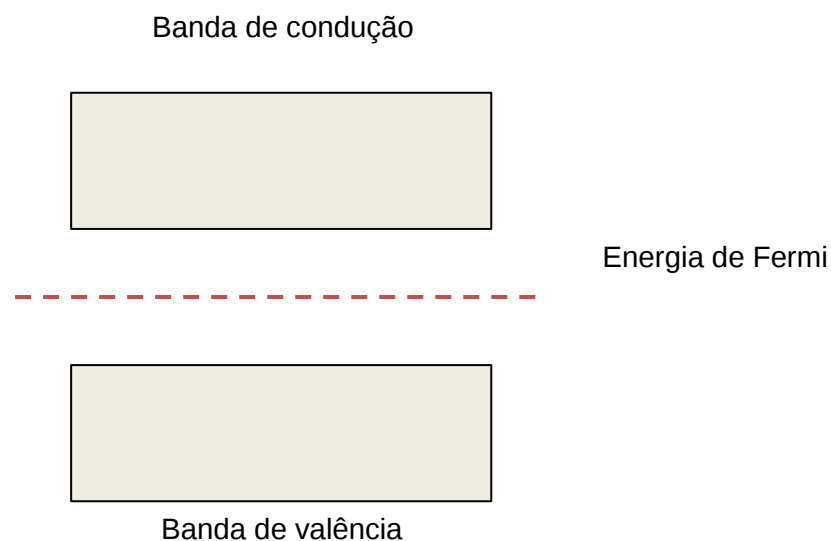


Figura 2.4: Bandas de energia de um semiconductor intrínseco

2.2.2. Semicondutores extrínsecos

Semicondutores extrínsecos são materiais dopados com impurezas (átomos diferentes) em sua rede cristalina. Ao inserir impurezas na rede cristalina, tem-se um aumento do número de portadores de cargas, podendo ser cargas positivas (tipo-p) ou cargas negativas (tipo-n). Devido à dopagem, os semicondutores extrínsecos

apresentam propriedades físicas e químicas distintas dos semicondutores intrínsecos [42]. A figura 2.5 mostra as bandas de energia dos semicondutores extrínsecos tipo-n e tipo-p.

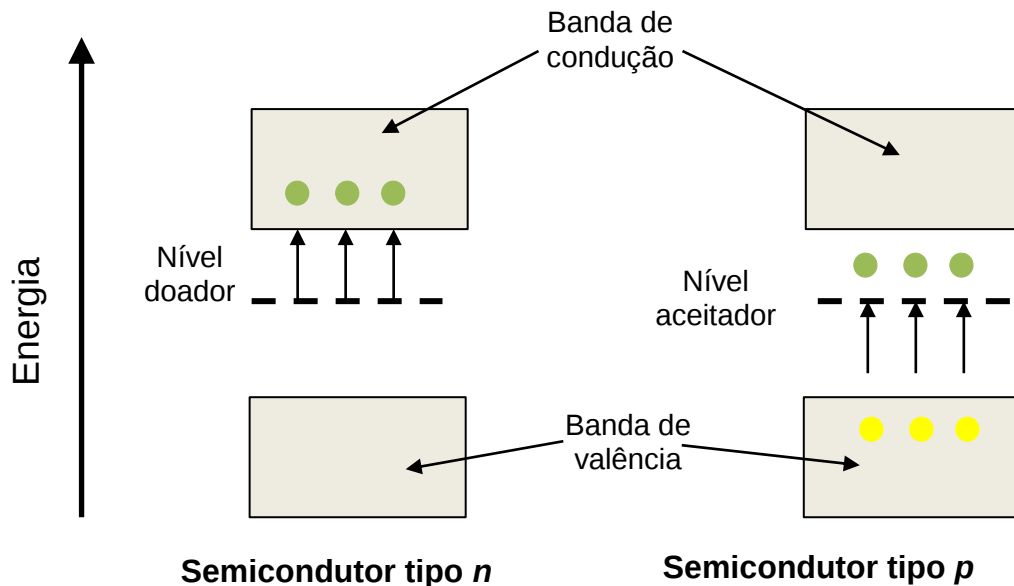


Figura 2.5: Bandas de energia dos semicondutores extrínsecos do tipo -n e do tipo- p.

O ZnO dopado com átomos de alumínio (AZO), material estudado nesta dissertação, é um exemplo de semicondutor extrínseco do tipo-n, uma vez que os principais transportadores de carga são os elétrons. Ao inserir um átomo de alumínio na rede cristalina do ZnO, surge um elétron livre. Esse elétron ocupa um nível de energia abaixo e próximo da banda de condução, conhecido como nível doador. [39]

Um semicondutor extrínseco do tipo-p, comporta-se como um transportador de carga positivo. A dopagem de um semicondutor com um átomo que tem menos elétrons em sua valência, se comparado ao átomo base da estrutura cristalina, resulta na ionização do átomo dopante e consequentemente o surgimento de uma carga positiva. O átomo dopante contribui com o surgimento do nível de energia aceitador, situado acima e próximo da banda de valência. [43]

2.3. Técnica de deposição *spray-pirólise*

A técnica de deposição *spray-pirólise* consiste basicamente na deposição da solução precursora (líquido) por *aerosol* sobre um substrato aquecido com uma temperatura almejada. Durante o processo de deposição ocorre a pirólise na solução precursora. Na pirólise as gotículas da solução precursora absorve calor (processo endotérmico) resultando na evaporação do solvente da solução e decomposição da fase orgânica, quando submetida a temperaturas altas, resultando na formação do filme fino de óxido metálico sobre o substrato [44,45]. Essa técnica de deposição é composta por um atomizador (aerógrafo), uma chapa aquecedora, um controlador de temperatura e um compressor de ar. A figura 2.6. mostra a solução precursora em contato com um gás pressurizado em alta velocidade, podendo ser um gás inerte ou ar comprimido, esse gás faz o transporte das gotículas da solução precursora até o substrato aquecido. [46]

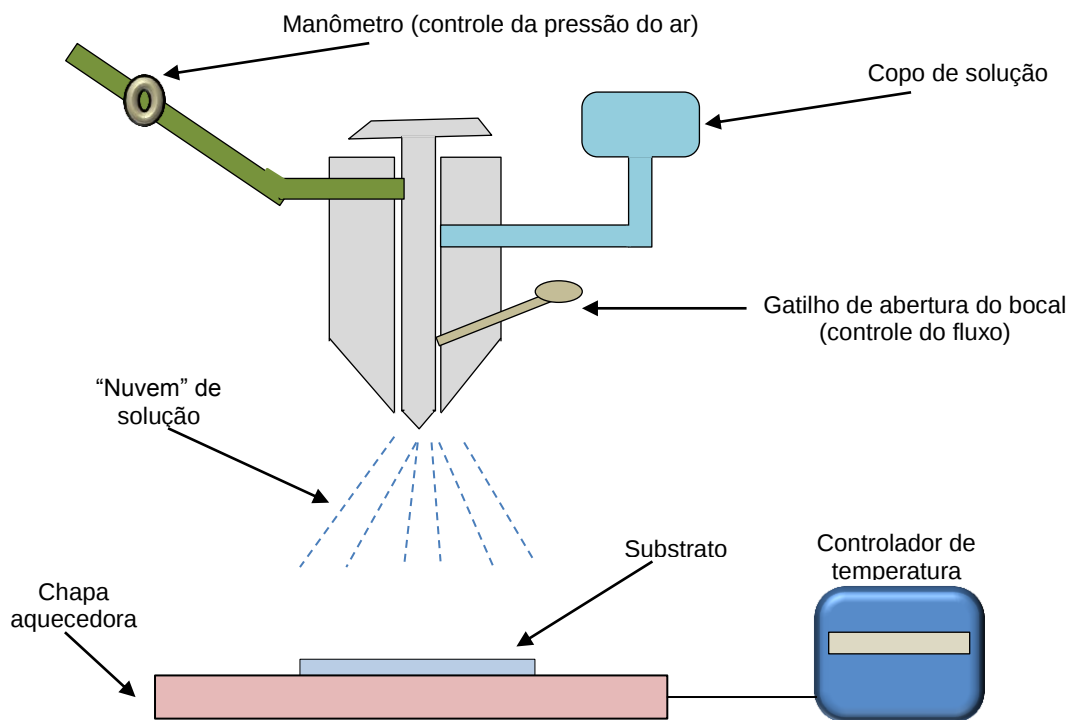


Figura 2.6: Representação da técnica *spray-pirólise*

A técnica de deposição *spray-pirólise* é uma das técnicas de deposição com as configurações experimentais mais simples, [47] segura, de baixo custo para a produção de filmes finos com grandes áreas, [48,49] e versátil possibilitando a variação de diversos parâmetros de fabricação para alcançar um ótimo desempenho do dispositivo [5]. Essa técnica também permite uma boa aderência do filme ao substrato sem a presença de defeitos '*pinholes*' possibilitando a formação de filmes

homogêneos com alta transmissão óptica e boa condutividade elétrica. A alta homogeneidade dos filmes é atribuída a mesma composição de cada gotícula da solução precursora [5,47,50]. Nessa técnica de deposição é possível conseguir um tamanho médio das partículas finais através do tamanho da gota pulverizada inicialmente e da concentração de soluto da solução [50]. Outra característica importante dessa técnica é a obtenção de filmes finos com impurezas, como por exemplo, o AZO, devido a facilidade de preparação da solução precursora com mais de um precursor orgânico [47,48]. Por outro lado essa técnica também apresenta uma desvantagem como baixa eficiência (transporte de gotículas da solução precursora em direção ao substrato) [5]. Em seguida será abordada a influência dos parâmetros de fabricação nas características físicas dos filmes.

2.3.1. Influência da distância do substrato até o bocal do atomizador

Um parâmetro importante que se deve trabalhar com a medida certa é a distância do bocal do aerógrafo até o substrato. Esse parâmetro é usado para formar filme com área grande ou pequena, fino ou espesso, variando somente a distância.

Aumentando a distância do substrato até o bocal do atomizador, aumenta-se a área a ser revestida pelo filme, porém diminui-se a espessura do filme. Ao aumentar gradativamente a distância do bocal do atomizador até o substrato, a maioria das gotículas passam a ser expelidas lateralmente, conseqüentemente uma quantidade menor de solução irá contribuir para a formação do filme, que por sua vez causará a diminuição da taxa de deposição (espessura). Em distâncias muito grandes, mesmo depois de muito tempo sob pulverização, não é possível formar filme sobre o substrato, isto acontece porque o material metálico não chega a atingir o substrato. No entanto em distâncias pequenas as gotículas de solução que saem do bocal do atomizador podem atingir o substrato mesmo antes de passarem pelo processo de pirólise. [51]

2.3.2. Influência da pressão do gás de arraste

A pressão do gás de arraste tem um grande impacto sobre a formação da morfologia e tamanho dos grãos [50]. A diferença de tamanho dos grãos e morfologia pode ser atribuída a diferença de pressão durante o processo de

deposição [50,52]. Em pressões maiores tem-se uma menor taxa de evaporação do solvente da solução precursora em relação a pressões menores. [53] Em baixa pressão o solvente evapora muito rápido, formando rupturas nas gotículas da solução precursora [54]. Devido à evaporação rápida do solvente, o filme permanece um tempo maior sobre a chapa aquecedora implicando na formação de grãos maiores, [53] que conseqüentemente passa a apresentar maior cristalinidade. [52]

2.3.3. Influência da variação da concentração de soluto

A variação da concentração de soluto em uma solução afeta as propriedades físicas de um filme [50]. Concentrações de soluto maiores resultam na formação de filmes mais espessos. Através da análise de difração de raio-X (XRD) relatou-se que a taxa de crescimento dos grãos acontece a medida que aumenta-se a concentração de soluto na solução precursora, conseqüentemente a cristalinidade dos filmes também melhora, além de afetar a orientação dos cristalitos nos filmes. [44]

2.3.4. Influência do tempo de deposição

A técnica de *spray-pirólise* permite a fabricação de filmes finos e espessos variando somente o tempo de deposição. Embora a distância entre o substrato e o bocal do atomizador também influencie na espessura do filme (seção 2.3.1.), o tempo de deposição é o parâmetro de maior influência na espessura [55]. Para os filmes de ZnO e AZO, ao aumentar o tempo de deposição ocorre a formação de grãos maiores devido uma interação eletrostática entre as partículas do material. À medida que a espessura aumenta, o tamanho do grão aumenta e a dispersão dos limites diminuem [56], além do aumento de sua orientação [57] que resulta na melhoria da cristalinidade [55,58] em detrimento de um aumento da rugosidade [56]. Resumindo a condutividade elétrica aumenta com o aumento do tempo de deposição [55,58]. A desvantagem em se aumentar a espessura em filmes de AZO é que a resistividade diminui um pouco [37,59]. Em relação às características ópticas, a transmissão diminui lentamente, com o aumento gradativo da espessura, isso ocorre porque o filme passa a apresentar uma aparência esbranquiçada devido ao espalhamento de luz que resulta em uma diminuição da transmitância na região do visível. [58]

2.3.5. Influência do número de camadas

O número de camadas é um parâmetro que pode ser variado através da técnica de *spray-pirólise*. As propriedades físicas estão relacionadas diretamente com o tempo de deposição de cada camada e o tempo de intervalo entre as camadas. Embora se trabalhou com a técnica de *spray-pirólise*, relata-se aqui os efeitos do número de camadas de IZO (Óxido de Zinco dopado com Índio) através da técnica *spin coating* na fabricação de transistores de filmes finos (TFTs). Em múltiplas camadas tem-se um aumento linear da espessura. As multicamadas apresentam camadas inferiores com “vazios”, esses “vazios” são preenchidos pelas camadas superiores. No entanto em espessuras maiores, surge a existência de “vazios” dentro da camada. Isso acontece devido a um processo de cura mais rápida na superfície do filme e uma cobertura em partes do filme com solventes provenientes da solução. Após um processo de recozimento os solventes evaporam ocasionando a formação de poros. Esses poros são responsáveis por ligações fracas entre os grãos do filme resultando em baixos valores de mobilidade. [60]

2.3.6. Influência da temperatura

Em muitos estudos, a temperatura foi relatada como o parâmetro mais importante e de maior influência nas propriedades físicas dos filmes fabricados pela técnica de *spray-pirólise*. A temperatura da superfície do substrato é o principal parâmetro para determinação da morfologia do filme. Ao aumentar a temperatura, o filme pode mudar de uma microestrutura rachada para uma microestrutura porosa. Citamos o filme de ZnO como exemplo da influência da temperatura nas propriedades ópticas e elétricas do filme. Filmes fabricados a alta temperatura apresentam menor resistividade elétrica e alta transmissão na região do visível, em comparação a filmes fabricados a temperaturas inferiores [5]. Isto ocorre devido a formação de grãos maiores que consequentemente resulta em melhoria na cristalinidade do filme [61].

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Métodos experimentais

Esta seção apresenta as metodologias experimentais utilizadas na preparação das amostras estudadas no presente trabalho, bem como os métodos utilizados para a caracterização dessas amostras. A seção 3.1.1. apresenta as metodologias para a produção das soluções de precursores orgânicos e para a produção de filmes a partir dessas soluções precursoras; a seção 3.1.2. apresenta a deposição das soluções pelo método *casting*; a seção 3.1.3. apresenta a técnica de caracterização de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para identificar as moléculas presentes no filme em cada temperatura, a seção 3.1.4. apresenta a técnica de análise termogravimétrica (TGA) utilizada para identificar os eventos térmicos envolvidos e as moléculas perdidas em cada faixa de temperatura de pirólise das soluções de precursores orgânicos e dos precursores orgânicos; a seção 3.1.5. apresenta a técnica de difração de raio-X (XRD) utilizada para identificar a estrutura presente no filme de ZnO, a seção 3.1.6. apresenta a técnica de microscopia de força atômica (AFM) utilizada para estudo da morfologia e medição da espessura do filme de ZnO e por último a seção 3.1.7. que apresenta a caracterização elétrica dos filmes finos de TCOs.

3.1.1. Produção dos filmes finos de TCOs (ZnO e AZO)

A fabricação dos filmes finos de TCOs pode ser dividido em quatro etapas: (I) preparação do substrato; (II) preparação das soluções de precursores orgânicos; (III) deposição das soluções pelo método de *spray-pirólise* e (IV) deposição dos eletrodos de alumínio.

(I) Preparação do substrato:

A limpeza das lâminas de vidro (substratos) tem por finalidade a remoção de sujeiras, impurezas e gorduras. Neste projeto usamos as lâminas de microscopia com superfície lisa (*Perfecta*), com espessura de 1,1 mm e dimensões de 26 mm x

76 mm. Essas lâminas foram cortadas na dimensão do encaixe da máscara mecânica utilizada na deposição da solução que é de 22 mm x 28 mm.

A seguir é apresentada a sequência utilizada para a realização completa da limpeza dos substratos de vidro:

- a) Banho em água destilada com detergente alcalino durante 10 minutos no ultrassom para retirar as sujeiras grosseiras e gorduras;
- b) Banho em água destilada no ultrassom por 10 minutos para remoção do detergente;
- c) Banho em acetona no ultrassom durante 10 minutos para remover resíduos de água dos banhos anteriores;
- d) Banho em álcool isopropílico no ultrassom durante 10 minutos para retirada da acetona e facilitar a secagem da lâmina;
- e) Por último a secagem com ar comprimido seco e isento de óleo.

(II) Preparação das soluções de precursores orgânicos:

As três soluções de precursores orgânicos usados na fabricação de filmes de ZnO foram preparadas com concentrações em massa (g) de 0,5 %, 1 % e 3 % de acetato dihidratado de zinco (soluto), o restante das soluções equivalem a 99,5 %, 99 % e 97 %, respectivamente, em massa (g) de água destilada (solvente). Para que o soluto possa ser dissolvido em água destilada, as soluções permaneceram em agitação mecânica com temperatura de 60 °C durante 24 horas. Foram obtidas soluções de precursores orgânicos transparentes.

As soluções de precursores orgânicos usados para fabricação de filmes de AZO foram preparadas com concentração de 3 % em massa (g) de soluto (acetato dihidratado de zinco + acetato dibásico de alumínio) e proporções molares de 5 %, 10 %, 20 % e 30 % de alumínio em zinco, resultando no preparo de quatro soluções. Nessas soluções também foi utilizada água destilada como solvente. Para o preparo dessas soluções dos precursores orgânicos, usou-se o acetato dibásico de alumínio como dopante nas soluções. As soluções também ficaram sob agitação mecânica com temperatura de 60 °C durante 24 horas, porém somente as soluções com proporções molares de 5 % e 10 % apresentaram transparência. As soluções com proporções molares de 20 % e 30 % apresentaram um aspecto esbranquiçado, devido ter maior proporção molar de acetato dibásico de alumínio.

Foram preparadas duas soluções, sendo uma solução de precursor orgânico usada na fabricação de filmes de ZnO e uma solução de precursor orgânico usada na fabricação de filmes de AZO com 5 % molar de alumínio, ambas as soluções apresentam 3 % de soluto dissolvidos em metanol (solvente).

Abaixo é apresentada a equação (3.1) utilizada para encontrar a massa de acetato dibásico de alumínio (**m [ac.Al]**) em função da massa de acetato dihidratado de zinco (**m [ac.Zn]**) e da proporção molar de alumínio (**% n [ac.Al]**) em zinco (**% n [ac.Zn]**) para as soluções de precursores orgânicos usadas na fabricação de filmes de AZO. Em que **n** é o número de mols e **m** a massa do acetato (g).

$$(m [ac. Al]) = \frac{(\% n[ac. Al]) \times (m[ac. Zn])}{(\% n[ac. Zn]) \times 1,828} \quad (3.1)$$

(III) Deposição das soluções pelo método de *spray-pirólise*:

A deposição das soluções precursoras foi realizada através do método de *spray-pirólise* automático. Foi construído um sistema de deposição de *spray-pirólise* automático para se ter o controle sobre a variação dos parâmetros de fabricação dos filmes finos de TCOs. Nesse sistema foi controlada a temperatura através do algoritmo PID (Proporcional, Integral e Derivativo). O tempo de deposição, o número de camadas e o intervalo entre cada camada foi controlado através de um servomotor acoplado a alavanca do aerógrafo. Além de controlar com precisão esses parâmetros, também conseguimos monitorá-los através de um display (figura 3.1 (a)). A variação dos demais parâmetros para a fabricação dos filmes finos, como pressão de ar comprimido (gás de arraste), concentração do soluto e proporção molar de alumínio não dependem desse sistema de deposição.

Para que os filmes apresentassem a largura e o comprimento desejado foi colocado sobre os substratos uma máscara mecânica de alumínio, permitindo produzir filmes com 4 mm de largura por 14 mm de comprimento (figura 3.1 (b))

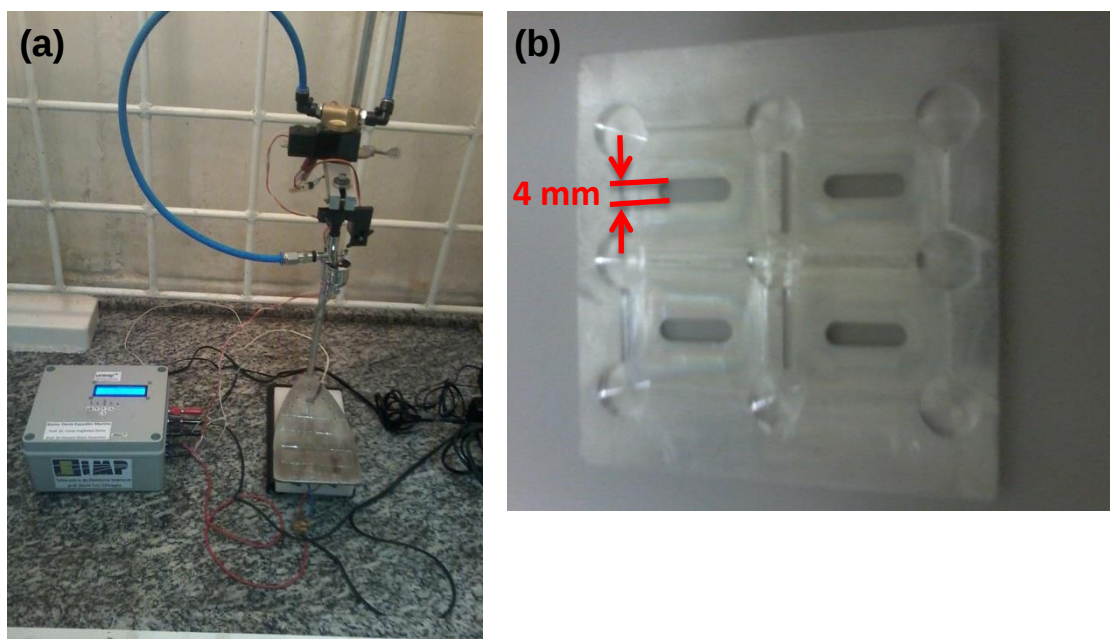


Figura 3.1: (a) *Spray-pirólise* automatizado e (b) máscara mecânica de alumínio utilizada durante o processo de deposição das soluções precursoras

Tabela 3.2: Parâmetros de trabalho empregados na fabricação dos filmes de ZnO e AZO

Parâmetros de trabalho	Valores empregados
Temperaturas dos substratos	250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C
Gás de arraste	ar seco pressurizado filtrado (fixo)
Pressão do gás de arraste	0,7 bar e 2 bar
Distância do bocal do aerógrafo até o substrato	20 cm (fixo)
Proporção molar de alumínio	5 %, 10 %, 20 % e 30 %
Concentração em massa de soluto	0,5 %, 1 % e 3%
Tempo de deposição	15 s a 150 s (de 15 em 15 s)
Número de camadas (camadas de 10 s)	1, 2, 3, 4 e 5
Intervalo entre camadas	60 s (fixo)
Solventes	água destilada ou metanol

Antes da produção das amostras, os substratos foram colocados sobre a chapa aquecedora (para trabalhar com a temperatura o mais próximo possível do almejado) por 10 minutos para entrar em equilíbrio térmico antes do processo de deposição.

(IV) Deposição dos eletrodos de alumínio:

Sobre os filmes de ZnO e AZO foi feita a deposição de eletrodos de alumínio por evaporação térmica a vácuo. Para a deposição dos eletrodos foi usado uma evaporadora da marca *Edwards* modelo AUTO 306, a uma pressão de 10^{-6} mBar. A espessura dos eletrodos de alumínio é de cerca de 100 nm. Para conseguir produzir os eletrodos com distância de 0,22 mm e 0,44 mm, foi colocada sobre os filmes uma máscara mecânica (figura 3.3 (a)). No final do processo obteve-se dez retângulos idênticos e três retângulos diferentes (porém idênticos entre si) totalizando treze razões de aspecto. Sabendo que um retângulo possui razão de aspecto igual a 1/18, a geometria utilizada na construção das amostras permitiu a caracterização elétrica dos filmes com diversas razões de aspecto (1/18; 2/9; 5/13; 5/9; e 8/9) (figura 3.3 (b))

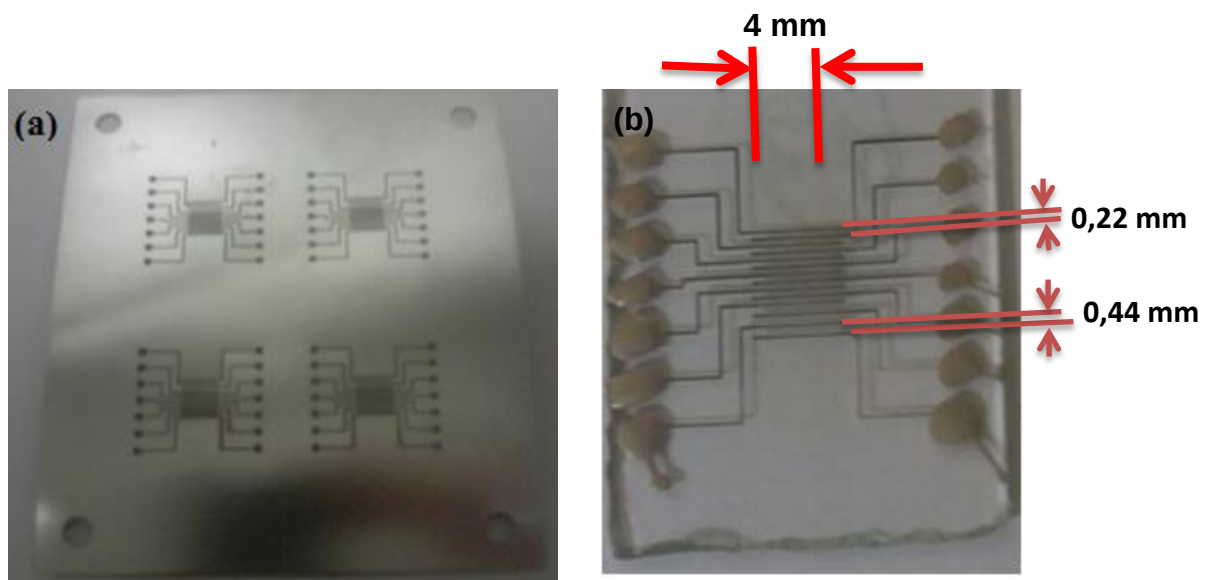


Figura 3.3: (a) Máscara usada para a produção de eletrodos de alumínio e (b) figura de uma amostra com a suas razões de aspectos

3.1.2. Deposição das soluções precursoras por casting

Para produzir filmes, os mais espessos possíveis, utilizamos o método de deposição por *casting*. Esse método consiste na deposição por camadas através da solução aplicada por uma pipeta sobre um substrato que se encontra sobre um aquecedor com a temperatura almejada. Esse método de fácil aplicação produz filme não uniforme e bastante espesso. [62]

Esse método foi usado para fabricar amostras em substratos de vidro, cujas soluções são de acetato dihidratado de zinco e acetato dibásico de alumínio, onde ambas amostras possuem 20 % em massa do soluto e a porcentagem restante em água destilada (solvente).

As amostras fabricadas por esse método de deposição foram utilizadas na análise de FTIR, já que sabemos que esse método produz filmes espessos, no qual fica fácil a aquisição de dados, sem correremos o risco de fazer uma análise do substrato junto com os filmes.

3.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para a espectroscopia na região do infravermelho utiliza-se radiação eletromagnética entre os números de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Ao incidir radiação eletromagnética na região do infravermelho, as moléculas orgânicas passam a vibrar com uma amplitude maior permitindo identificar os grupos funcionais em uma estrutura cristalina. As moléculas orgânicas apresentam ligações covalentes que estão constantemente em movimentos angular e axial. O espectro vibracional aparece como um conjunto de bandas, isso acontece a cada mudança de nível de energia vibracional e mudança de nível de energia rotacional.

A deformação axial, também conhecido como estiramento, ocorre na direção do eixo da molécula, a distância entre os átomos diminui e aumenta de forma alternada podendo ser uma deformação axial simétrica ou assimétrica. O movimento de vibração conhecido como deformação angular corresponde ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, em que as posições dos átomos do grupo não se alteram. As deformações angulares podem ser classificadas como simétrica e assimétrica no plano e simétrico e assimétrico fora do plano. [63,64]

As soluções de acetato dihidratado de zinco e acetato dibásico de alumínio foram depositados pelo método de deposição *casting*, como relatado anteriormente (seção 3.1.2.), e o processo de limpeza dos substratos de vidro também foi feito de acordo com o procedimento citado acima (seção 3.1.1). Após as deposições das soluções em várias camadas sob substratos de vidro com temperatura de 90 °C, foi feito o tratamento térmico durante uma hora em cada temperatura, sendo elas: 150 °C, 200 °C, 300 °C e 400 °C, respectivamente. Após cada temperatura de cura foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho com um espectrómetro FTIR *THERMO SCIENTIFIC*, modelo *NICOLET* Is10 em um intervalo de número de onda entre 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. A temperatura foi variada para identificar quais bandas e suas respectivas moléculas desaparecem ou aparecem no processo de *pirólise*.

3.1.4. Caracterização térmica (TGA)

Utilizando a técnica de análise termogravimétrica (TGA) é possível identificar os parâmetros e temperaturas ideais para a formação dos filmes, por exemplo, temperatura durante o processo de pirólise, temperatura de cristalização e taxa de aquecimento [65]. Basicamente o equipamento é constituído por uma termobalança que permite fazer uma pesagem contínua da amostra em função da temperatura e do tempo. Para avaliar a curva do gráfico de TG utilizou-se a DTG (derivada termogravimétrica) que mostra a temperatura em que a velocidade de reação é máxima, através de picos acentuados no gráfico. A DTG é uma análise matemática que mostra a variação da massa em relação ao tempo ou em relação a temperatura da reação (dm/dt). [66]

A figura 3.4 (a) e a figura 3.4 (b) apresentam as estruturas moleculares dos precursores orgânicos utilizados nesse projeto e alvos da análise térmica.

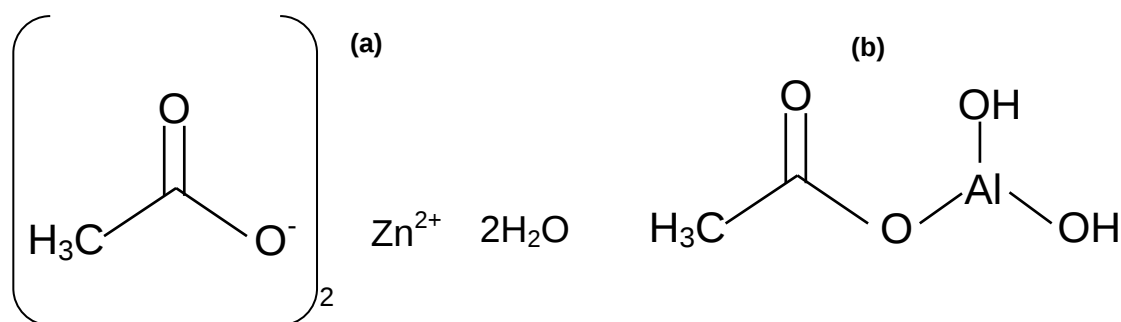


Figura 3.4: (a) Estrutura molecular do acetato dihidratado de zinco e (b) estrutura molecular do acetato dibásico de alumínio

A porcentagem da massa molecular de Zn-O e $\text{Al}_2\text{-O}_3$, provenientes de seus acetatos são de 37,08 % e 17 %, respectivamente. Conhecendo as porcentagens das massas moleculares, pode-se obter teoricamente as porcentagens dos óxidos metálicos das soluções precursoras utilizando a equação (3.2):

$$OM_{sl} = \frac{m_{st} \times OM_{e.m.}}{100} \quad (3.2)$$

Sabendo que o óxido metálico na solução (OM_{sl}), a massa de soluto na solução (m_{st}) e o óxido metálico na estrutura do acetato ($OM_{e.m.}$), são variáveis com valores expressos em porcentagem.

Nesse trabalho utilizou-se o equipamento *SHIMADZU*, modelo TGA-50 que comporta no máximo 20 mg de amostra. Foram feitas as análises de TGA da solução de acetato dihidratado de zinco, do acetato dihidratado de zinco, da solução de acetato dibásico de alumínio e do acetato dibásico de alumínio. Colocou-se 19,44 mg no cadinho de alumina para a análise do acetato dihidratado de zinco e 8,478 mg no cadinho de alumina para a análise do acetato dibásico de alumínio. Já para a solução de acetato dihidratado de zinco e para a solução de acetato dibásico de alumínio colocou-se 19,40 mg e 19,43 mg, respectivamente, onde ambas soluções têm concentrações de 20 % em massa de soluto e a porcentagem restante de solvente. Vale lembrar também que foi usada uma concentração alta de soluto para conseguirmos identificar facilmente a curva do gráfico de TGA. As medidas foram realizadas em ambiente de ar com uma vazão de 20 ml/min e rampas de temperatura com uma taxa de 4 °C/min, na faixa de temperaturas de 27 °C até 500 °C.

3.1.5. Difração de Raio – X (XRD)

A técnica de difração de raio - X é utilizada para identificação da estrutura física de materiais cristalinos, tamanho de partícula, tensões, aleatoriedade da estrutura e orientações preferenciais.

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre $0.1 \text{ \AA}$ a $100 \text{ \AA}$ e apresentam propriedades como polarização, interferência e difração. A difração baseia-se na interação entre o raio-X e os elétrons do material, sendo muito utilizada para análises qualitativas e quantitativas de estruturas cristalinas. A difração acontece quando a radiação passa pelo material e interage com os elétrons produzindo espalhamento. Quando os raios-X são espalhados em um material cristalino ocorrem interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados.

Na figura 3.5. observa-se a incidência de um feixe de raios-X sobre os planos cristalinos de um material.

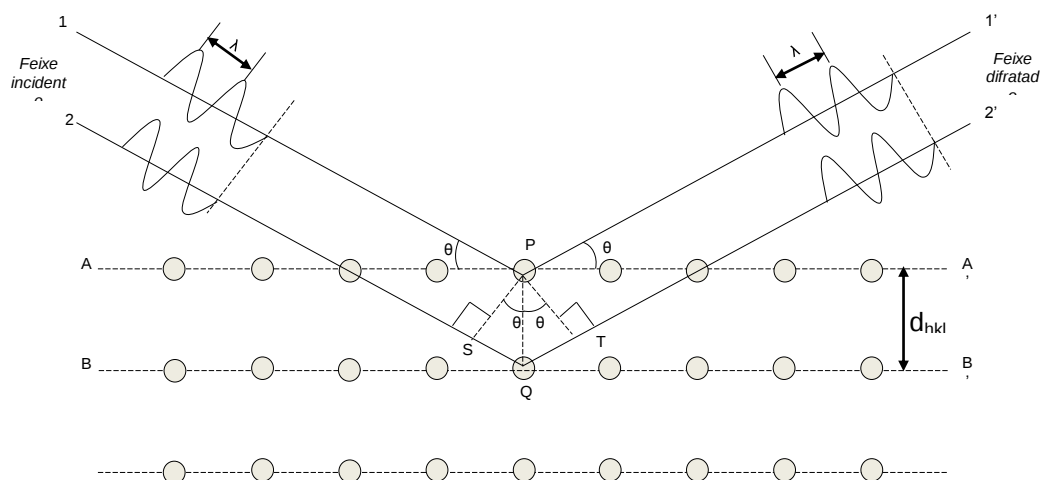


Figura 3.5: Difração de um feixe de raios-X em um material cristalino.

A difração é representada pela reflexão dos feixes ao incidir sobre dois planos subsequentes. Para ocorrer a formação de superposição construtiva, a diferença entre os comprimentos de onda tem que ser um número inteiro, podendo ser observado um feixe de raio-X. Caso a diferença de comprimento de onda não seja um número inteiro, haverá a formação de superposição destrutiva, não sendo possível observar a formação de raio-X.

O fenômeno de difração de raio-X para a superposição construtiva pode ser representado pela Lei de Bragg que relaciona o comprimento de onda do feixe (λ), a quantidade de comprimentos de onda que existe entre os feixes difratados pelos dois planos paralelos do cristal (n), o ângulo do feixe difratado ($\sin \theta$) e a distância interplanar, levando em consideração os Índices de Miller dos planos cristalinos ($2d_{hkl}$) [67–69], de acordo com a equação (3.3.):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3)$$

A caracterização por difração de raio- X, foi realizada em um filme de ZnO sobre um substrato de SiO₂/Si com um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Nesse experimento utilizou-se um filamento de Cu, energia de radiação de 8,04 KeV com comprimento de onda de 0,15418 nm. A varredura foi feita com tempo fixo de 4 segundos por passo de 0,02° e ângulos de Bragg entre $25 \leq 2\theta \leq 75$.

3.1.6. Microscopia de força atômica (AFM)

O Microscópio de força atômica (Atomic force microscopy - AFM) é um equipamento utilizado para captura de imagens de superfícies com alta resolução inventada em 1986. A microscopia de força atômica permite analisar superfícies em nível atômico através de visualização tridimensional que fornece informações como morfologia superficial e rugosidade da amostra do material.

O equipamento de AFM é composto por uma sonda (ponta de prova) com um cristal pizoelétrico, um cantilever, um laser, um espelho e um detector, conforme a figura 3.6.

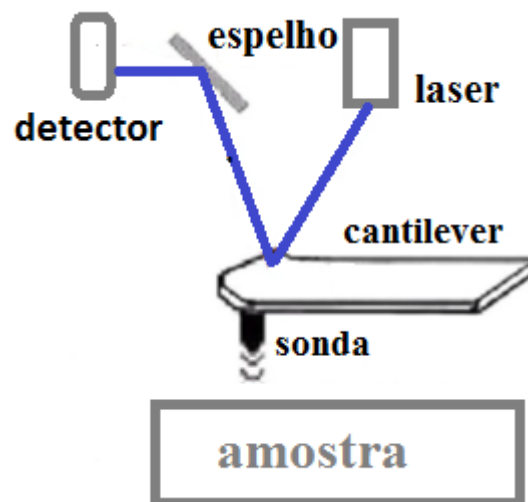


Figura 3.6: Representação de um equipamento de microscopia de força atômica (AFM)

A sonda possui diâmetro de aproximadamente 3 μm e raio de curvatura de aproximadamente 50 nm, podendo ser construída mecanicamente ou por ataque químico. O cristal pizoelétrico é responsável pela variação de intensidade de luz de um feixe de laser. O cantilever é um dispositivo que possui frequências de ressonância de aproximadamente 1 a 30 kHz em água e 7 a 120 kHz no ar, além de uma constante de mola de 10 a 500 $10^{-3}\text{N} / \text{m}$.

As imagens topográficas são geradas através de detecção óptica. Durante a realização da medida no modo não – contato, o cantilever sofre deflexões devido as interações repulsivas ou atrativas entre os átomos da superfície da amostra e a sonda, essa interação resulta na geração de sinais elétricos enviados e processados por um computador. Em condições ambientais, esse equipamento apresenta alta sensibilidade na ordem de 10^{-12}N proporcionando resolução necessária para a análise de moléculas individuais sujeitas a forças externas. [68,70]

As imagens topográficas foram feitas pelo modo não-contato, ou seja, a ponteira não entra em contato com a amostra. O filme de ZnO foi feito sobre um substrato de silício. A amostras foram varridas numa área de 5 μm^2 . Essas medidas foram realizadas pelo microscópio de força atômica Veeco da marca *Nanoscope* modelo 3000, presente no laboratório da Escola de Engenharia Elétrica da Universidade de Bangor, Reino Unido.

3.1.7. Caracterização elétrica em regime d.c. (I vs. V)

Caracterização em temperatura ambiente

Para a realização da caracterização elétrica, conectaram-se os eletrodos da amostra ao equipamento de fonte de tensão e corrente *source/meter Keithley*, modelo 6517A, esse último por sua vez foi conectado a um computador através de um cabo de comunicação GPIB-USB. Através desse equipamento pode-se aplicar uma tensão de 0 V a 1,1 KV e obter medidas com valores de corrente elétrica de até 20 mA. Segue abaixo a ilustração do aparato experimental (figura 3.7).

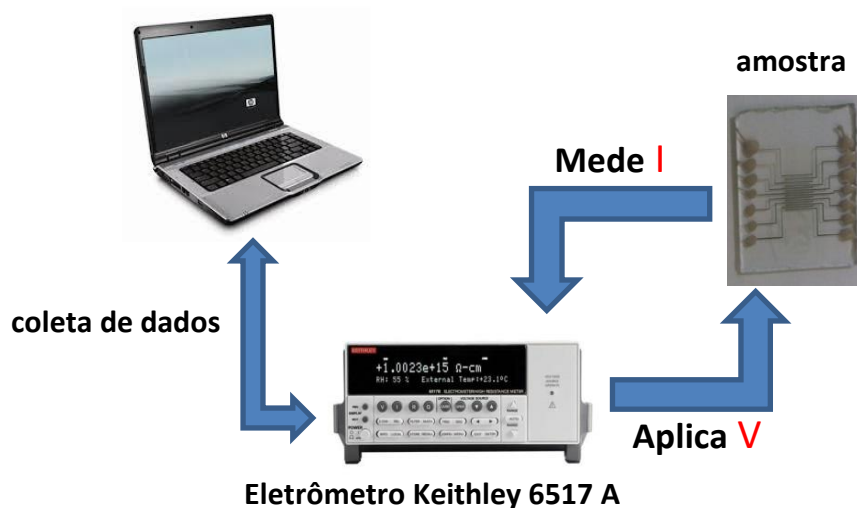


Figura 3.7: Representação de um sistema de caracterização elétrica em regime d.c. (I x V).

No presente projeto foi aplicada uma tensão com os limites de -100 V a 100 V com incremento de 1 V, como resposta obteve-se o valor de corrente elétrica que circula pela amostra. As medidas foram realizadas com razões de aspecto iguais a 1/18; 2/9; 5/13; 5/9; e 8/9, possibilitando obter a resistência elétrica dos filmes em função da razão de aspecto. Essa técnica permitiu obter as medidas elétricas através dos gráficos de I vs. V . Através da Lei de Ohm obteve-se o valor de resistência elétrica, a partir do inverso da condutância elétrica (coeficiente angular da reta):

$$V = R.I \quad (3.4)$$

A lei de Ohm é dada pela tensão (V), resistência (Ω) e corrente elétrica (A). A partir das medidas obtidas com as cinco razões de aspecto descritas acima foram possíveis construir um gráfico de resistência elétrica em função da razão de aspecto. O coeficiente angular do gráfico de resistência elétrica em função da razão de aspecto é igual a resistência de folha (R_s) e sua unidade de medida é $\Omega.sq^{-1}$. [71]

A determinação da resistência de folha (R_s) para cada razão de aspecto dos filmes leva em consideração a resistência elétrica do filme (R_F), a largura do filme (w) e a distância entre os eletrodos de alumínio (s), de acordo com a equação (3.5):

$$R_s = \frac{R_F . w}{s} \quad (3.5)$$

Para determinar a resistividade elétrica dos filmes (ρ), devemos considerar os parâmetros geométricos como a espessura do filme (t), largura do filme (w), a distância entre os eletrodos de alumínio (s) e a resistência elétrica do filme (R_F). A resistividade elétrica (ρ) dos filmes é dada segundo a equação (3.6):

$$\rho = \frac{R_F . t . w}{s} \quad (3.6)$$

Substituindo a equação (3.5) na equação (3.6), obtemos a equação (3.7):

$$\rho = R_s . t \quad (3.7)$$

A condutividade elétrica (σ) é um parâmetro intrínseco que mede a capacidade do material de conduzir corrente elétrica, ou seja, não depende da geometria da amostra, assim como a resistividade elétrica (ρ). Sabemos que a condutividade elétrica (σ) é o inverso da resistividade elétrica (ρ), conforme a equação (3.8) a seguir:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.7) na equação (3.8) tem-se a condutividade elétrica (σ) nos filmes de óxidos metálicos que é de extrema importância para o nosso projeto [72]. Vemos isso através da equação (3.9):

$$\sigma = \frac{1}{R_S \cdot t} \quad (3.9)$$

Após a realização da caracterização elétrica nas amostras, conforme relatado acima, fez-se o recozimento das mesmas em uma estufa a vácuo da marca *MARCONI* modelo MA 030/12 com temperatura de 150 °C sob vácuo de 7×10^{-2} bar por 30 minutos. Depois do recozimento foi realizada a caracterização elétrica das amostras.

Caracterização em função da temperatura

A caracterização elétrica I vs. V em função da temperatura, foi realizada conforme o circuito da figura 3.7, adicionando o criostato *Janis* com controlador de temperatura *lakeshore* modelo 325, para variar a temperatura. Nesse aparato experimental as amostras são fixadas no “dedo frio” (apoio do criostato) e entre as amostras e o apoio passou-se uma fina camada de pasta térmica para conduzir bem o calor. Foi aplicada uma tensão nas amostras de -100 V a 100 V com incremento de 1 V, variando a temperatura de 100 K até 300 K com incremento de 20 K, o tempo de espera para que a amostra entre em equilíbrio térmico foi de 10 minutos. A caracterização elétrica foi realizada somente para a razão de aspecto de 1/18.

A partir da curva de I vs. V e da espessura obtida por AFM (seção 4.4) obteve-se a condutividade elétrica em função de cada temperatura da amostra, com isso foi possível determinar a energia de ativação das duas amostras. Para a determinação da energia de ativação utilizou-se a equação de *Arrhenius* (3.10):

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_a}{K.T} \right) \quad (3.10)$$

A partir da equação de *Arrhenius*, construiu-se um gráfico de logaritmo da condutividade elétrica (Ln condutividade) em função do inverso da temperatura ($1/T$ em K^{-1}) com a seguinte equação (3.11):

$$\ln \sigma = \sigma_0 - \frac{E_a}{K} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

O coeficiente angular dos gráficos de $\ln \sigma \times 1/T$ resultam na energia de ativação ($-E_a / K$) das amostras de ZnO e AZO. A unidade de medida da energia de ativação é o eV. [34]

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados de caracterização dos precursores orgânicos, soluções de precursores orgânicos e filmes finos de TCOs. Em 4.1 apresenta-se a caracterização de espectroscopia na região do infravermelho do filme de acetato dihidratado de zinco e do filme de acetato dibásico de alumínio; em 4.2 apresenta-se a caracterização térmica dos precursores orgânicos e das soluções de precursores orgânicos; em 4.3 apresenta-se o resultado de caracterização estrutural por difração de raio-X do filme de ZnO; em 4.4 apresenta-se a caracterização morfológica por microscopia de força atômica do filme de ZnO e em 4.5 apresenta-se os resultados da caracterização elétrica dos filmes de ZnO e AZO.

4.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização FTIR foi empregada para a identificação das moléculas que compõem os filmes tratados a diferentes temperaturas. A figura 4.1 refere-se aos espectros de FTIR do filme de acetato dihidratado de zinco exposto a diferentes tratamentos térmicos (150 °C, 200 °C, 300 °C e 400 °C). As principais bandas referentes a 10 modos vibracionais dos grupos químicos do acetato dihidratado de zinco, são apresentados na tabela 4.2.

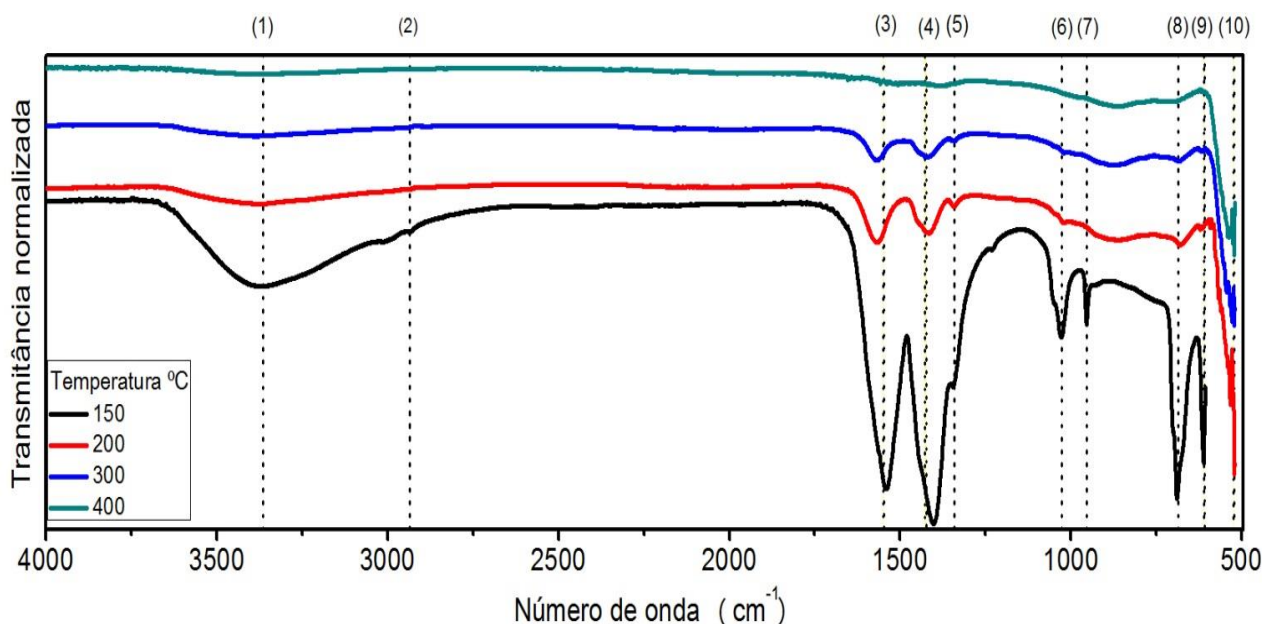


Figura 4.1: Espectros de FTIR do filme de acetato dihidratado de zinco tratado com temperaturas de 150 °C, 200 °C, 300 °C e 400 °C.

Para os espectros de FTIR do filme tratado a 150 °C e 200 °C observa-se a presença da ligação O-H caracterizada pela banda (1) em 3370 cm^{-1} (atribuído a figura 4.1.) Esta banda é característica dos grupos O-H da água residual de cristalização do acetato. As bandas (2) a (8) situadas entre 1542 cm^{-1} a 606 cm^{-1} são características de diversos modos vibracionais das moléculas orgânicas (tabela 4.2). As bandas (3), (4) e (6) são atribuídas ao grupo acetato, no entanto as bandas (3) e (4) também são referentes ao grupo éster (C = O e estiramento C-O), as bandas (2), (5) e (8) são referentes aos grupos orgânicos formados pela reação do acetato com a água, a banda (7) pode ser atribuída a uma possível deformação angular da ligação C=C e a banda (9) é referente ao hidróxido de zinco. Ao aumentar a temperatura de 150 °C até 300 °C ocorre uma diminuição da intensidade dessas bandas de absorção devido à degradação da fase orgânica e ao início do processo de pirólise. Mesmo após a degradação de grande parte dos grupos orgânicos, ainda restam grupos orgânicos que conseqüentemente absorvem pouca energia. A partir do espectro de FTIR do filme tratado a 200 °C foi possível evidenciar a presença da ligação covalente de Zn-O caracterizada pela banda (10) com estiramento em 505 cm^{-1} . No espectro de FTIR do filme tratado a 400 °C observa-se apenas a banda de absorção (10) referente ao Zn-O, demonstrando que toda a fase orgânica do acetato inicial foi eliminada. [73,74]

Tabela 4.2: Bandas de absorção das moléculas que compõe o filme de acetato dihidratado de zinco tratado a diferentes temperaturas.

Bandas	Número de onda (cm^{-1})	Modos vibracionais	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
			150	200	300	400
(1)	3400	estiramento assimétrico O-H	X	X		
(2)	2985	estiramento C-H	X			
(3)	1580	estiramento assimétrico C=O (grupo acetato)	X	X	X	
(4)	1423	estiramento simétrico C-O (grupo acetato)	X	X	X	
(5)	1340	deformação C-H de CH_3	X	X	X	
(6)	1020	deformação angular no plano CH_3 (grupo acetato)	X	X	X	
(7)	955	deformação angular C=C	X			
(8)	679	deformação angular COO^-	X	X	X	
(9)	619	Zn – OH	X	X	X	
(10)	505	estiramento Zn – O		X	X	X

A figura 4.3 refere-se aos espectros de FTIR do filme de acetato dibásico de alumínio exposto a diferentes tratamentos térmicos (150 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$ e 400 $^{\circ}\text{C}$). As principais bandas, referentes a 10 modos vibracionais dos grupos químicos do acetato dibásico de alumínio, são apresentados na tabela 4.4.

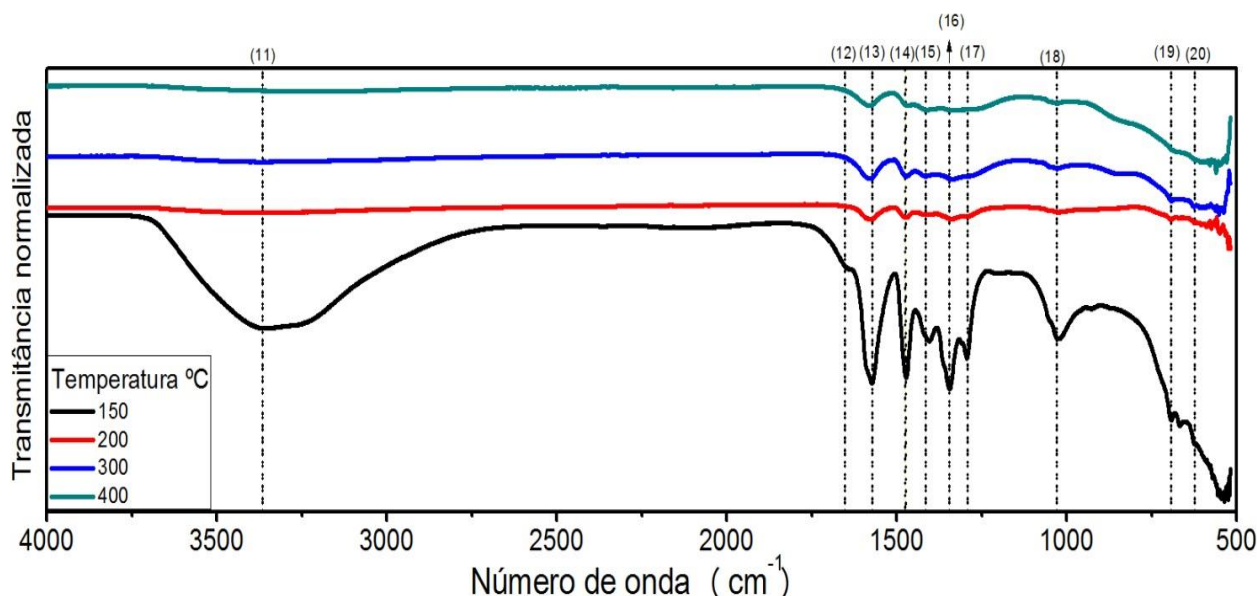


Figura 4.3: Espectros de FTIR do filme de acetato dibásico de alumínio tratado com temperaturas de 150 °C, 200 °C, 300 °C e 400 °C.

O espectro de FTIR do filme tratado a 150 °C apresenta a ligação O-H (proveniente da estrutura do acetato) na banda (11) em 3370 cm^{-1} com estiramento assimétrico (atribuído a figura 4.3.). Observa-se também que os grupos O-H quase desaparecem quando o filme é tratado a temperaturas superiores a 200 °C. As bandas (12) a (18) situadas entre 1660 cm^{-1} a 1022 cm^{-1} apresentam os modos vibracionais das moléculas orgânicas (tabela 4.4). As bandas (12) e (14) foram associadas às ligações C=O e alongamento C-O do grupo éster, respectivamente. As bandas (13) e (14) são referentes as moléculas orgânicas do grupo acetato, as bandas (15) e (16) são deformações C-H do grupo CH_3 , a banda (17) é referente a ligação C-C do grupo CH_3 da estrutura do acetato e a banda (18) é referente ao hidróxido de alumínio.

Ao aumentar a temperatura de 150 °C até 300 °C ocorre uma diminuição da intensidade das bandas de absorção (11) a (18) devido à degradação da fase orgânica e ao início do processo de pirólise. A partir do espectro de FTIR do filme tratado a 150 °C foi possível identificar a presença das ligações covalentes Al-O em 667 cm^{-1} e 690 cm^{-1} . Tem-se a presença da ligação Al-O nas bandas (18), (19) e (20). Entretanto a banda (20) apresenta um possível comportamento do grupo Al_2O_3 .

Em fim, no espectro de FTIR do filme tratado a 400 °C tem-se somente os grupos químicos referentes as bandas (13), (14), (15), (19) e (20). Os resultados demonstram filmes de Al-O com a inclusão da fase orgânica. [75–80]

Tabela 4.4: Bandas de absorção das moléculas que compõe o filme de acetato dibásico de alumínio tratado a diferentes temperaturas.

Bandas	Número de onda (cm ⁻¹)	Modos vibracionais	Temperatura °C			
			150	200	300	400
(11)	3400	estiramento assimétrico O-H	X	X		
(12)	1653	estiramento C=O	X			
(13)	1574	estiramento C=C (acetato)	X	X	X	X
(14)	1471	estiramento C-O	X	X	X	X
(15)	1402	deformação C-H de CH ₃	X	X	X	X
(16)	1340	deformação C-H de CH ₃	X	X	X	
(17)	1292	estiramento C-C de CH ₃	X	X	X	
(18)	1022	hidróxido de alumínio	X	X	X	
(19)	690	estiramento Al-O	X	X	X	X
(20)	667	estiramento Al-O inorgânico	X	X	X	X

4.2. Caracterização térmica

A caracterização térmica foi realizada com o objetivo de identificar os compostos químicos existentes em cada faixa de temperatura. As figuras 4.5 (a), 4.5 (b), 4.7 (a) e 4.7 (b) apresentam resultados da análise termogravimétrica (TGA) através da perda de massa em função da temperatura e resultados de (DTG) que através de picos permitem verificar a temperatura em que a reação é máxima em cada evento térmico.

A figura 4.5 (a) apresenta a análise térmica do acetato dihidratado de zinco (acetato) e a figura 4.5 (b) apresenta a análise térmica da solução de acetato dihidratado de zinco.

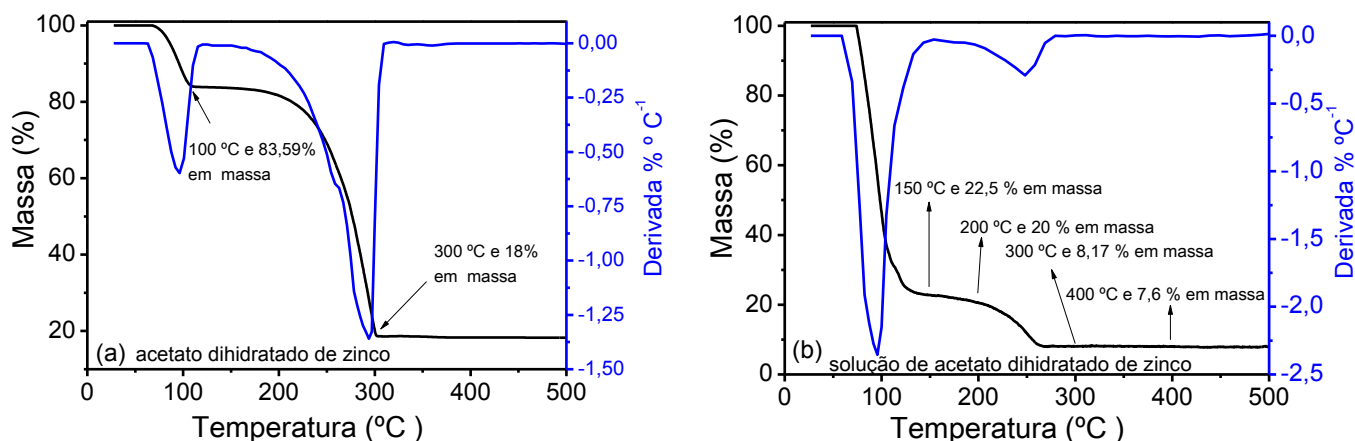


Figura 4.5: (a) TGA do acetato dihidratado de zinco e (b) TGA da solução de acetato dihidratado de zinco

Observa-se nas curvas de DTG das figuras 4.5 (a) e 4.5 (b) a existência de dois picos. O primeiro pico da figura 4.5 (a) relaciona-se a perda das duas moléculas de água de hidratação do acetato por um processo endotérmico e uma perda de 16 % em massa até 107 °C, ocorrendo a formação do acetato de zinco anidro ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) [81] e o primeiro pico da figura 4.5 (b) relaciona-se a evaporação da água destilada (solvente) por um processo endotérmico, ambos em 95 °C. Entretanto a figura 4.5 (b) demonstra que ainda existe moléculas de água de cristalização até 200 °C, corroborando com o resultado da análise FTIR da figura 4.1.

O segundo pico das figuras 4.5 (a) e 4.5 (b) referem-se à degradação da fase orgânica dos acetatos. Na figura 4.5 (a) esse pico se situa em 295 °C e na figura 4.5 (b) se situa em 250 °C. Observa-se que a principal diferença entre esses dois resultados é devido à porcentagem de perda de massa. Essa diferença de perda de massa é devido à presença de água. Observa-se também na figura 4.5 (a), entre as temperaturas de 107 °C a 300 °C, perda de 66 % em massa que é superior ao valor teórico de 46,5 % para transformar acetato dihidratado de zinco em Zn-O. A porcentagem de massa de Zn-O na estrutura molecular do acetato dihidratado de zinco é de 37,1 %, porém a partir de 300 °C tem-se somente 18 % em massa. Essa perda de 19,08 % pode estar relacionado a outras composições orgânicas de zinco voláteis como $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ ou ao processo de sublimação do acetato de zinco [81]. Este resultado mostra que a presença de água evita a perda de massa excessiva do acetato dihidratado de zinco. Na figura 4.5 (b), a partir de 270 °C ocorre uma perda de massa pequena e gradual com aproximadamente 7,6 % em

massa que corrobora com o valor teórico de Zn-O na solução (seção 3.1.4). No entanto não é possível afirmar que essa porcentagem em massa equivale apenas ao Zn-O. Entretanto pela análise FTIR da figura 4.1. evidencia-se apenas a presença de Zn-O em 400 °C concordando com o resultado da figura 4.5 (b). Em seguida tem-se a tabela 4.6. que apresenta a porcentagem de massa experimental e a porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato dihidratado de zinco.

Tabela 4.6: Porcentagem de massa experimental e porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato dihidratado de zinco.

Faixa de temperatura °C	Compostos químicos	Massa teórico (%)	Massa experimental (%)
0 - 107	2 (H ₂ O)	16,4	16
107 - 300	C ₄ H ₆ O ₃	46,5	66
300 - 500	ZnO	37,1	18

Logo abaixo se tem a figura 4.7 (a) que apresenta a análise térmica do acetato dibásico de alumínio (acetato) e a figura 4.7 (b) que apresenta a análise térmica da solução de acetato dibásico de alumínio.

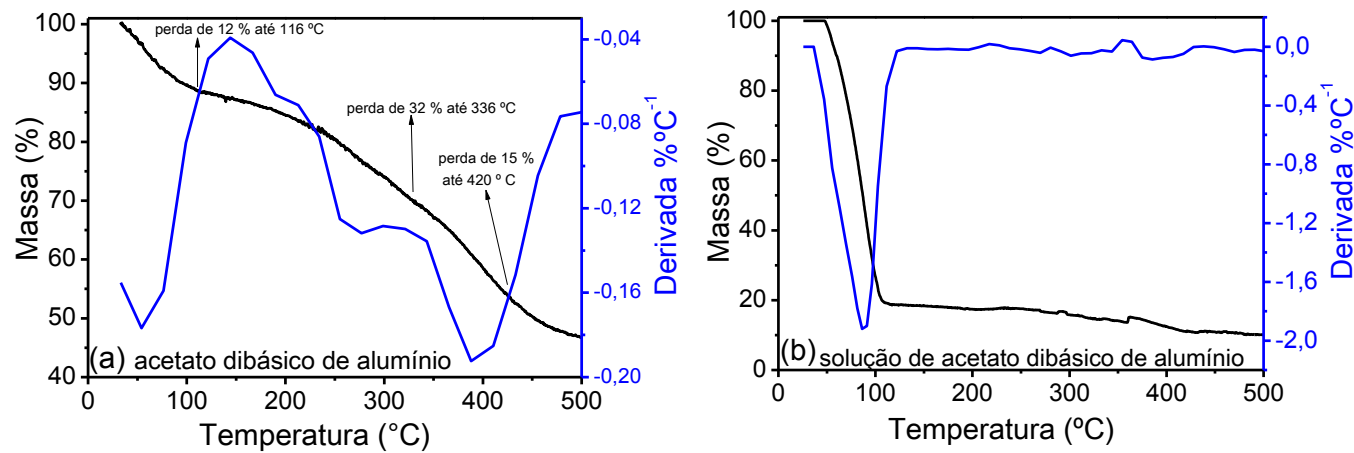


Figura 4.7: (a) TGA do acetato dibásico de alumínio e (b) TGA da solução de acetato dibásico de alumínio

Observa-se na curva DTG da figura 4.7 (a) a existência de três picos e na curva DTG da figura 4.7 (b) a existência de um pico. Na figura 4.7 (a) o primeiro pico se situa em 60 °C e relaciona-se a eliminação de água absorvida do ambiente com perda de 12 % em massa até aproximadamente 116 °C [82,83] e na figura 4.7 (b) relaciona-se evaporação completa da água destilada (solvente) em 95 °C.

O segundo pico da figura 4.7 (a) se situa em 280 °C e por um processo endotérmico até 336 °C tem-se uma perda de 32 % em massa. Essa perda de massa esta relacionada à decomposição térmica do acetato inicial e formação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

O terceiro pico da figura 4.7 (a) se situa em 400 °C e por um processo exotérmico tem-se a degradação da fase orgânica do acetato entre 336 °C a 420 °C com perda de massa de 15 %. Essa queima é relacionada a decomposição do hidróxido de alumínio e formação do polimorfo Boemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$). [82,83]

Na figura 4.7 (b) observa-se apenas uma perda de massa pequena e gradual entre 110 °C a 500 °C. Essa perda de massa é relacionada à decomposição da fase orgânica [84]. Entretanto não é possível dizer se há apenas o óxido metálico, levando em consideração a análise da figura 4.7 (a). Na figura 4.7 (a) observa-se que até 400 °C ainda tem-se a presença de compostos orgânicos corroborando com a análise FTIR da figura 4.3. Em seguida tem-se a tabela 4.8. que apresenta a porcentagem de massa experimental e a porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato dibásico de alumínio.

Tabela 4.8: Porcentagem de massa experimental e porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato dibásico de alumínio

Faixa de temperatura °C	Compostos químicos	Massa teórico (%)	Massa experimental (%)
0 - 116	H_2O	15	12
0 - 336	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$	35	32
336 - 420	H_2O	15	15

4.3. Difração de raio – X (XRD)

A caracterização por difração de raio-X nos filmes de ZnO foi empregada para a identificação dos planos cristalográficos através de picos acentuados no gráfico e consequentemente a identificação do tipo de estrutura existente no filme. A figura 4.9 apresenta os difratogramas dos filmes de ZnO fabricadas com temperaturas do substrato de 350 °C e 450 °C com seus respectivos picos e índices de miller dos planos cristalinos.

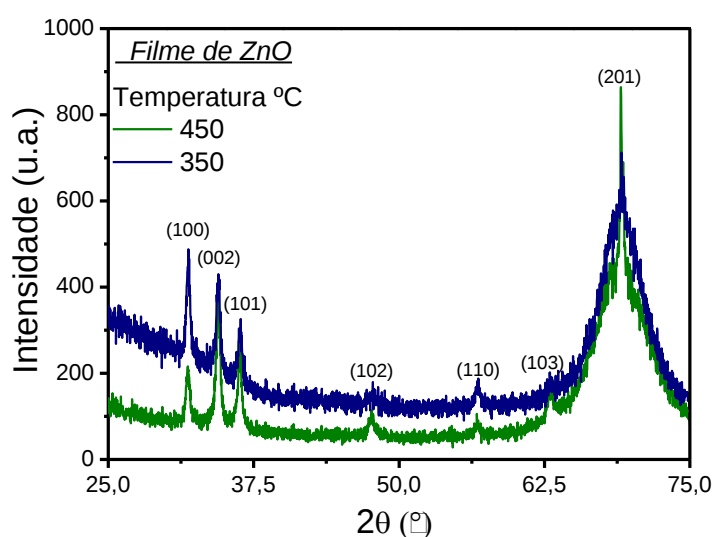


Figura 4.9: Difratogramas dos filmes de ZnO preparados em substratos com temperaturas de 350 °C e 450 °C

Nos dois difratogramas, os picos de difração característicos do filme de ZnO apresentam intensidades diferentes dos picos de difração característicos do filme de ZnO cristalino, indicando a presença da fase amorfa no material. Atribui-se os principais picos de difração característicos do filme de ZnO a (100), (002) e (101) em $2\theta = 31,89$; $34,47$ e $36,39$, respectivamente.

Observa-se que as intensidades dos picos de difração são fracas. Acredita-se que as fracas intensidades dos picos de difração seja devido à espessura pequena ou a alta rugosidade do filme.

Ambos os difratogramas apresentam o picos de difração mais largos e mais intensos em (201) com $2\theta = 68,99^\circ$, acredita-se que esses picos de difração sejam referentes ao substrato de silício.

Nota-se nos dois difratogramas a presença do pico de difração (002) em $2\theta = 34,47^\circ$. Esse pico de difração no difratograma referente ao filme de ZnO com 350°C é o terceiro pico mais intenso, enquanto que no difratograma referente ao filme de ZnO com 450°C é o segundo pico mais intenso. Essa análise demonstra que ao aumentar a temperatura do substrato, a intensidade do pico de difração (002) aumenta, apresentando a predominância desse plano cristalográfico no filme. O pico de difração (002) demonstra um crescimento e formação preferencial dos grãos na direção perpendicular a superfície do substrato [001], ao longo do eixo-c. O crescimento ao longo do eixo-c é relacionada a menor energia livre. Primeiro ocorre o crescimento de alguns grãos com orientação aleatória e em seguida ocorre a união dos grãos e formação dos filmes por um processo termodinâmico alcançando orientação do eixo-c.

Observa-se no difratograma referente ao filme de ZnO com 450°C que seus picos de difração são um pouco mais estreitos que os picos de difração do difratograma referente ao filme de ZnO com 350°C . Difratogramas com picos de difração de larguras menores são característicos de filmes fabricados com temperaturas maiores e formação de grãos maiores. Quanto maior a temperatura do substrato, maior é a força motriz para o crescimento dos grãos.

Os picos de difração (100), (002), (101), (102), (110) e (103) demonstram a formação de um filme de ZnO policristalino com uma estrutura hexagonal com fase *wurtzita*. [68]

4.4. Microscopia de força atômica (AFM)

Para análise de AFM foram feitas amostras de filmes de ZnO com os seguintes parâmetros de fabricação: pressão de 0,7 bar, concentração de 3 % de soluto, distância de 20 cm do aerógrafo até a chapa aquecedora, temperatura do substrato de 350°C e metanol como solvente. As figuras 4.10 (a) e 4.10 (b) apresentam os resultados de AFM obtidos do filme de ZnO fabricado com 3 camadas de 5 s e a figura 4.10 (c) apresenta o resultados de AFM obtido do filme de ZnO fabricado com 4 camadas de 10 s, ambos filmes foram fabricados com intervalo de 60 s entre as camadas. Na figura 4.10 (a) observa-se a morfologia do filme de ZnO e nas figuras 4.10 (b) e 4.10 (c) observa-se as espessuras dos filmes de ZnO, ambas fabricados sobre substratos de SiO_2 .

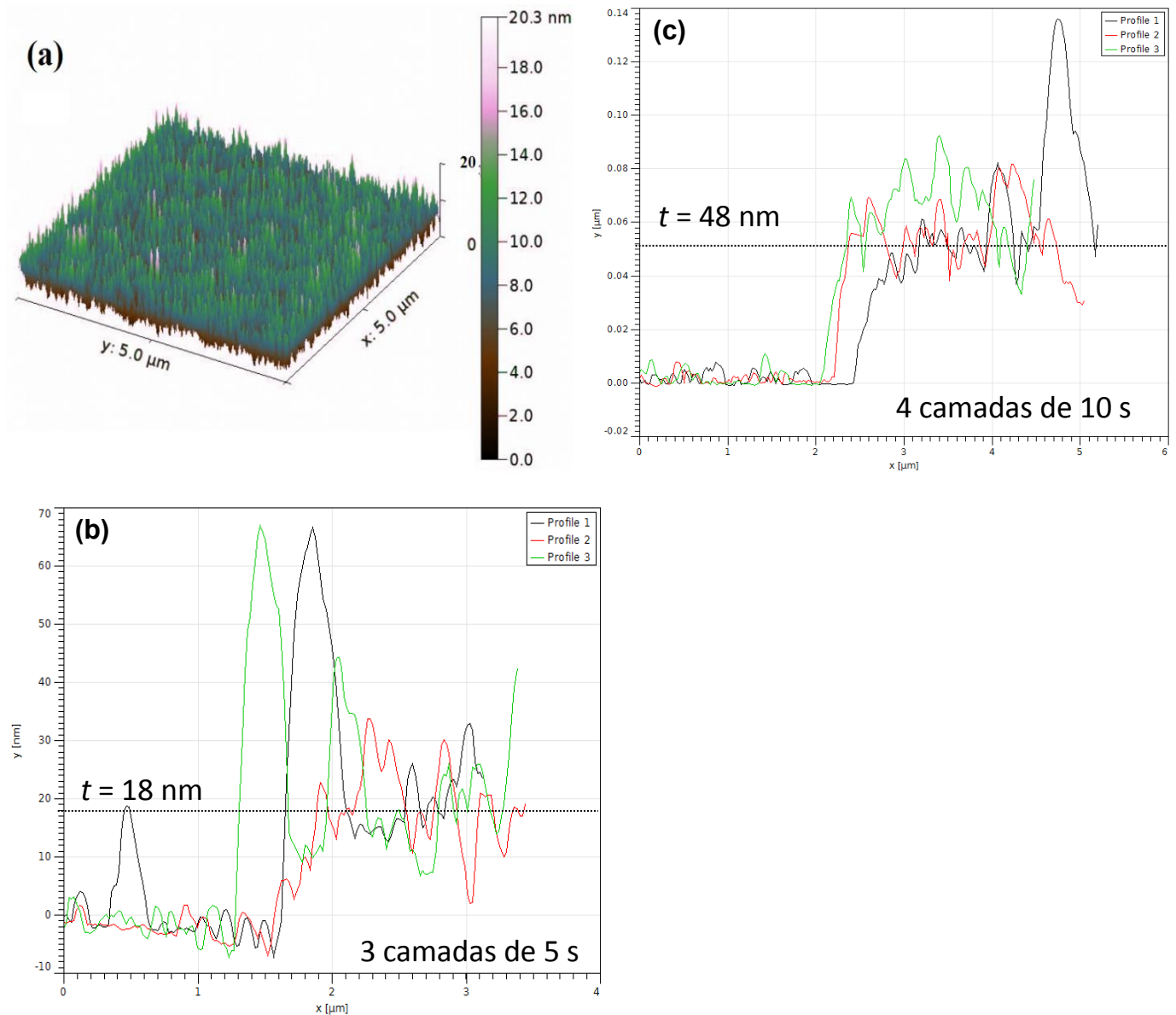


Figura 4.10: **a)** Imagem tridimensional da morfologia do filme de ZnO obtido por AFM, **b)** gráfico de medida de espessura do filme de ZnO fabricado com 3 camadas de 5 s obtido por AFM e **(c)** gráfico de medida de espessura do filme de ZnO fabricado com 4 camadas de 10 s obtido por AFM

Na figura 4.10 (a), nota-se que o filme apresenta alta homogeneidade dentro da área de 5 μm x 5 μm com rugosidade média de 5 nm.

Ao analisar as figuras 4.10 (b) e 4.10 (c) observa-se espessuras médias de aproximadamente 18 nm e 48 nm, respectivamente. Embora as deposições ocorram em tempos e número de camadas diferentes, estabelece que pelo tempo de deposição de 5 s obtém-se filme com espessura média de 6 nm, demonstrando que o tempo de deposição e o número de camadas são relativos entre eles, podendo atingir os mesmos valores de espessura. Em relação a esses resultados constata-se que a técnica de *spray-pirólise* permite fabricar filmes com as espessuras desejadas.

4.5. Caracterização elétrica em regime d.c. (I vs. V)

Esta seção apresenta os resultados da caracterização elétrica realizada nos filmes de TCOs em função dos parâmetros de fabricação (temperatura do substrato, concentração de soluto na solução, número de camadas depositadas, pressão do gás de arraste e proporção molar de alumínio em zinco).

Todos os resultados de caracterização elétrica obtidos nesse trabalho são provenientes das amostras construídas conforme os parâmetros de fabricação relatados na seção 3.1.1. Após a fabricação das amostras e obtenção dos resultados de caracterização elétrica, foi realizado o recozimento conforme descrito na seção 3.1.7. O recozimento foi feito para comparação dos resultados de caracterização elétrica, antes e depois desse procedimento. A caracterização elétrica nas amostras foi realizada em temperatura ambiente.

A condutividade elétrica e a resistência de folha foram utilizadas como parâmetros de desempenho neste estudo. Para encontrar o valor de condutividade elétrica foi necessário considerar a equação (3.9) da seção 3.1.7. e o resultado de AFM (seção 4.4), em que o tempo de deposição de 5 s equivale a espessura de 6 nm.

A figura 4.11 (a) apresenta o gráfico de condutividade elétrica em função da temperatura dos substratos dos filmes de ZnO e a figura 4.11 (b) apresenta o gráfico de resistência de folha em função da temperatura dos substratos dos filmes de ZnO, ambos antes e depois do recozimento. Os parâmetros de trabalho utilizados na fabricação desses filmes são: pressão de 2 bar, concentração de 3 % de soluto e tempo de deposição de 30 s (espessura = 36 nm).

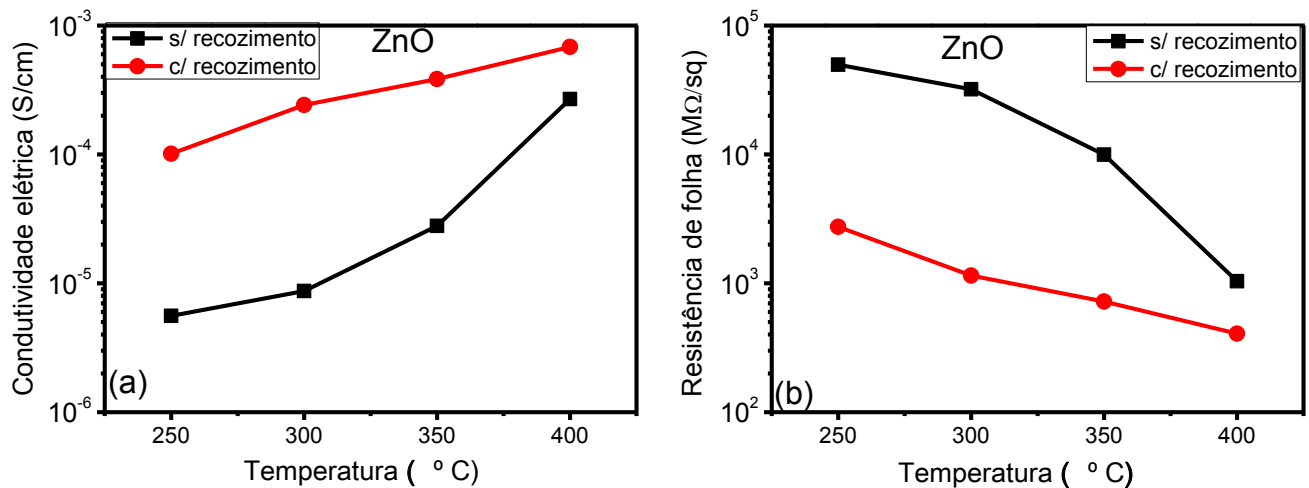


Figura 4.11: (a) Condutividade elétrica vs. temperatura dos substratos dos filmes de ZnO e **(b)** resistência de folha vs. temperatura dos substratos dos filmes de ZnO

Nos gráficos das figuras 4.11 (a) e (b) observa-se que com o aumento da temperatura dos substratos de 250 °C até 400 °C os filmes passam a ser mais condutivos em mais de uma ordem de grandeza. Esse resultado provavelmente é devido à decomposição térmica total da fase orgânica e formação de filmes mais cristalinos. Após o recozimento, os filmes também passaram a ser mais condutivos em mais de uma ordem de grandeza, com uma diferença maior para os filmes fabricados em temperaturas inferiores. Esta diminuição é devido à dessorção de átomos de oxigênio dos filmes, que é estimulado com o aumento da temperatura e o vácuo. Os átomos de oxigênio agem como obstáculos para os elétrons dos filmes de ZnO, implicando em uma quantidade menor de transportadores de carga livre. Os filmes fabricados em temperaturas maiores são menos afetados pelo recozimento devido a melhoria na cristalinidade. [34]

A figura 4.12. (a) apresenta o gráfico de condutividade elétrica em função do número de camadas depositadas, a figura 4.12 (b) apresenta o gráfico de resistência de folha em função do número de camadas depositadas e a figura 4.12 (c) apresenta a resistência de folha em função da concentração de soluto utilizada na fabricação dos filmes de ZnO, ambos antes e depois do recozimento.

Os parâmetros de trabalho utilizados na fabricação desses filmes são: pressão de 0,7 bar, temperatura dos substratos de 400 °C, intervalo entre as deposições de 60 s e tempo de deposição de 10 s.

Sendo que cada camada foi depositada com 10 s, sabe-se então que: 1 camada = 12 nm, 2 camadas = 24 nm, 3 camadas = 36 nm, 4 camadas = 48 nm e 5 camadas = 60 nm.

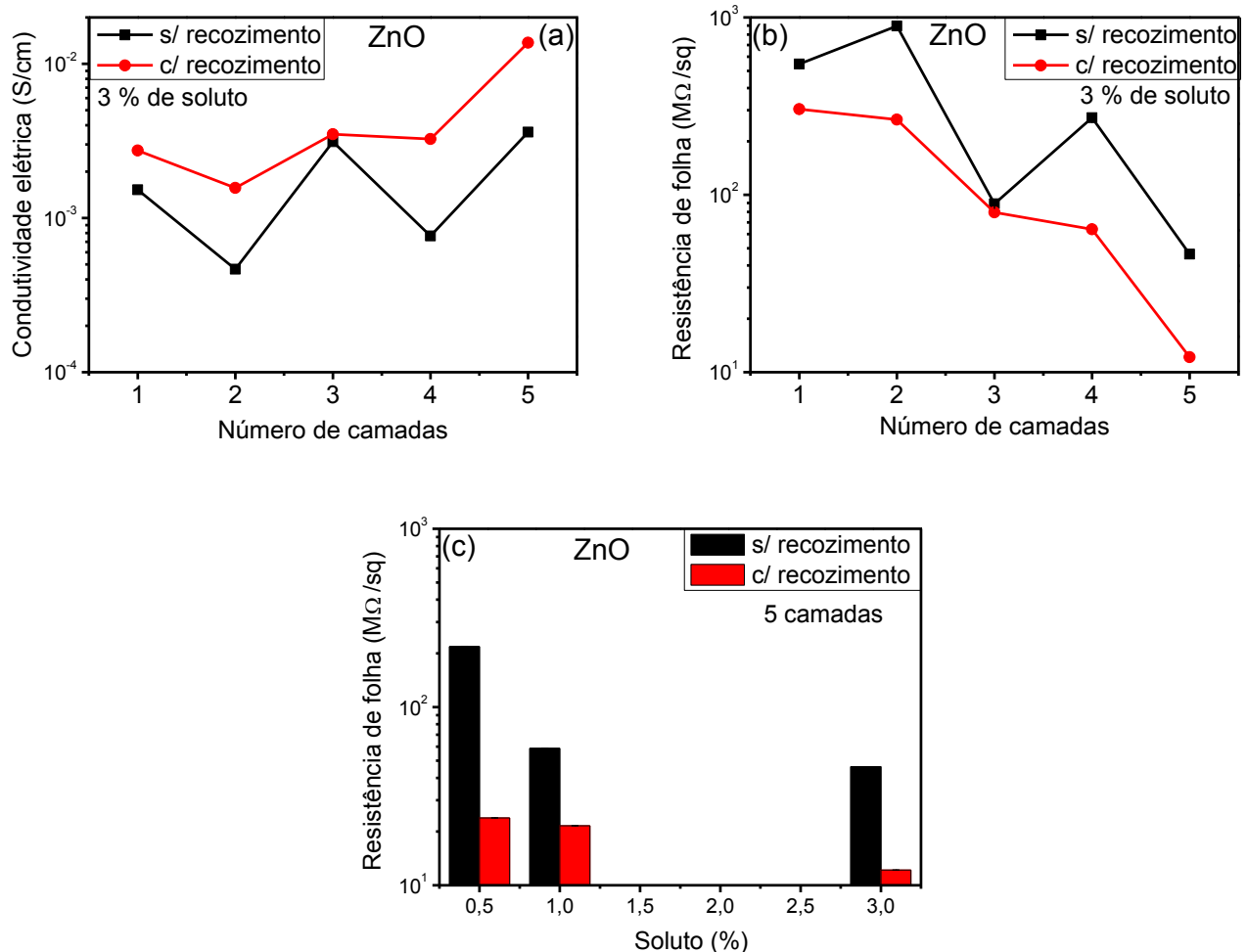


Figura 4.12: (a): Condutividade elétrica vs. número de camadas depositadas, (b) resistência de folha vs. número de camadas depositadas e (c) resistência de folha vs. concentração de soluto utilizada na fabricação dos filmes de ZnO.

Observa-se nos gráficos das figuras 4.12. (a) e (b), antes do recozimento, que ao aumentar o número de camadas depositadas os resultados demonstram uma tendência no aumento da condução elétrica nos filmes. Após o recozimento os filmes passam a ser mais condutivos além de demonstrarem um comportamento mais satisfatório do aumento da condução elétrica nos filmes em relação ao aumento do número de camadas. Nesse caso o aumento da condução elétrica nos filmes é devido ao aumento da espessura. Quando se aumenta o número de

camadas, também aumenta a quantidade de partículas metálicas através de interações eletrostáticas ocorrendo a formação de grãos cada vez maiores. [56,60]

No gráfico da figura 4.12 (c) observa-se uma diminuição da resistência de folha com o aumento da concentração de soluto, conforme esperado, uma vez que os filmes são mais espessos e compactos. No entanto devido a dessorção de átomos de oxigênio nos filmes de ZnO pelo processo de recozimento, a resistência de folha diminuiu para as três concentrações de soluto, principalmente para a concentração de 3% de soluto. [44]

Filmes finos de ZnO são bastante resistivos, entretanto quando dopados podem apresentar um aumento significativo na condução elétrica. Por esse motivo foram fabricados filmes de AZO variando a proporção molar de alumínio. A figura 4.13 (a) apresenta o gráfico de condutividade elétrica em função da proporção molar de Al em Zn dos filmes de AZO e a figura 4.13 (b) apresenta a resistência de folha em função da proporção molar de Al em Zn dos filmes de AZO, ambos antes e depois do recozimento. Os parâmetros utilizados na fabricação desses filmes são: pressão de 2 bar, concentração de 3% de soluto (acetato dihidratado de zinco + acetato dibásico de alumínio), temperatura dos substratos de 400 °C e tempo de deposição de 30 s (espessura = 36 nm).

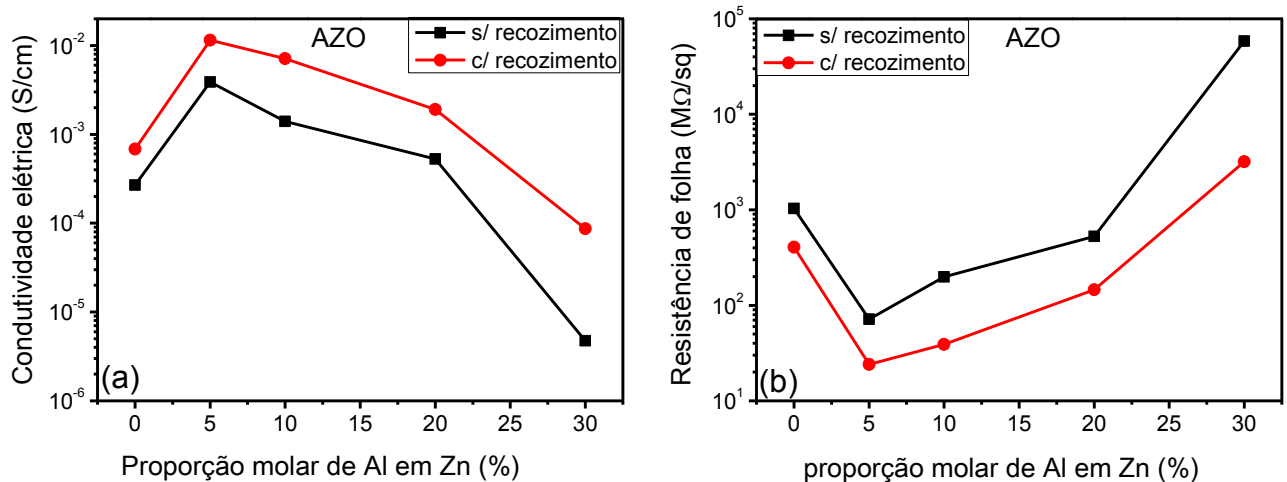


Figura 4.13: (a) Condutividade elétrica vs. proporção molar de Al. nos filmes de AZO e (b) resistência de folha vs. proporção molar de Al. nos filmes de AZO.

Nos gráficos das figuras 4.13 (a) e (b) observa-se que na proporção molar de 5 % o filme é mais condutivo em uma ordem de grandeza maior em relação ao filme de ZnO. No entanto, com o aumento da proporção molar de alumínio de 5 % até 30

% os filmes passam a ser menos condutivos. Constatou-se que filmes dopados com proporção de até 20 % de alumínio ainda são mais condutivos em relação ao filme de ZnO, porém o filme de AZO dopado com 30 % de alumínio é menos condutivo em comparação ao filme de ZnO. Depois de realizado o recozimento nesses filmes nota-se que eles passaram a ser mais condutivos em relação às mesmas proporções molares.

Ao fabricar filmes de ZnO dopados com átomos de alumínio, esses átomos agem como doadores substituindo os átomos de zinco em sua rede hexagonal, originando um elétron livre para cada átomo dopante. Entretanto quando a proporção de átomos de alumínio é alta, certa parte deles não substituem os átomos de zinco na rede, indo para uma região não cristalina do filme atuando como doadores passivos, tornando-se eletricamente inativos. [35,39]

Devido a possibilidade de fabricar filmes com única camada e filmes com múltiplas camadas, apresenta-se a comparação dos filmes de ZnO e AZO (5% de Al) feitos com camada única de 30 s e filmes feitos com 3 camadas de 10 s e intervalo entre as camadas de 60 s. Sendo assim nota-se que nessas duas formas de trabalho os tempos de deposição são iguais implicando na formação dos filmes com espessura de 36 nm. No entanto, a pressão do gás de arraste utilizada na fabricação dos filmes com múltiplas camadas é de 0,7 bar e a pressão do gás de arraste utilizada na fabricação dos filmes com camada única é de 2 bar. Os parâmetros de trabalho utilizados na fabricação desses filmes são: temperatura dos substratos de 400 °C e concentração de 3% de soluto. A figura 4.14 (a) apresenta o gráfico em 3D da condutividade elétrica em função das camadas dos filmes de ZnO e AZO (5 % Al.) e a figura 4.14 (b) apresenta o gráfico em 3D da resistência de folha em função das camadas dos filmes de ZnO e AZO (5 % Al.).

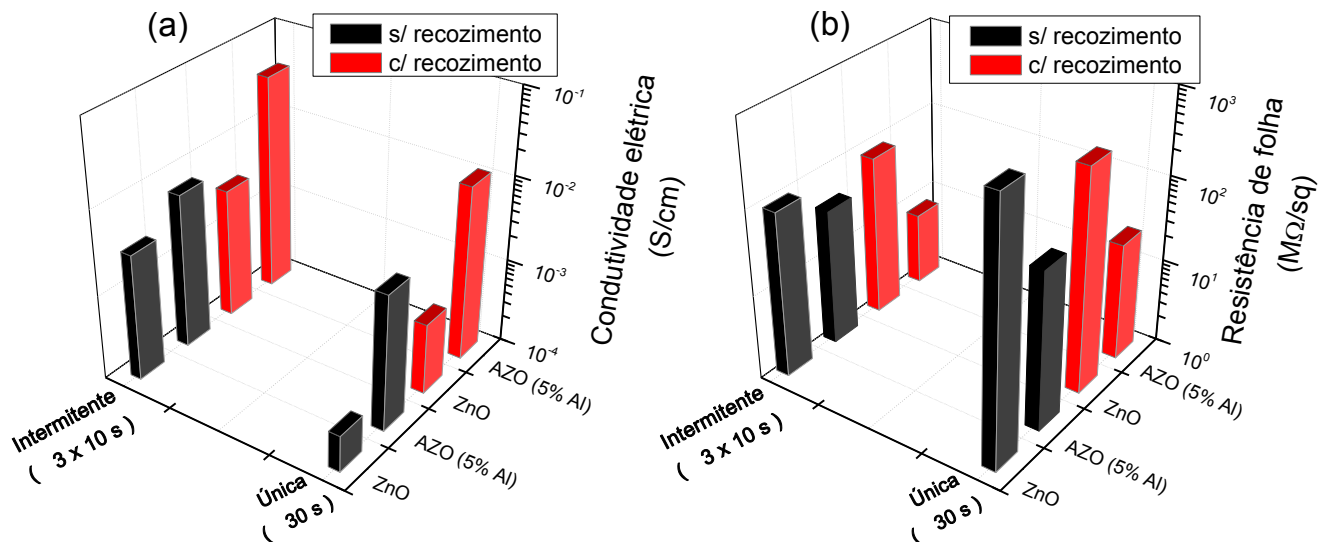


Figura 4.14: (a) Gráfico 3D da condutividade elétrica vs. camadas dos filmes de ZnO e AZO (5% Al) e (b) gráfico 3D da resistência de folha vs. camadas dos filmes de ZnO e AZO (5% Al).

Obs:

3 camadas = pressão de 0,7 bar e camadas com tempo de deposição de 10 s

1 camada = pressão de 2 bar e tempo de deposição de 30 s

Nota-se que os filmes de ZnO e AZO (5% Al) são mais condutivos, quando fabricados de forma intermitente (3 camadas). No processo de deposição intermitente, devido as camadas serem depositadas em um tempo menor, consequentemente a quantidade de material por camada também é menor ficando expostas ao calor por um tempo maior (intervalo entre camadas de 60 s) que resulta na evaporação do solvente e resíduos orgânicos de forma rápida contribuindo para a formação de grãos maiores e maior cristalinidade dos filmes [5,85]. Além da formação de filmes com camada única e de forma intermitente, tem-se também a influência da pressão do gás de arraste. Em pressões menores o solvente evapora rapidamente e consequentemente o material fica um tempo maior sobre a ação do calor resultando na formação de grãos maiores [53]. Em seguida têm-se a tabela 4.15 que apresenta os valores de condutividade elétrica para cada filme de ZnO e AZO (5 % de Al.), além da comparação em relação ao aumento do número de vezes que os filmes são mais condutivos quando fabricados de modo intermitente

Tabela 4.15: Aumento relativo da condutividade elétrica dos filmes fabricados de modo intermitente em relação aos filmes fabricados com uma camada

Propriedade elétrica	Filmes finos	Camadas		Diferença (x)
		<u>1 x 30 s</u>	<u>3 x 10 s</u>	
Condutividade elétrica (mS/cm)	ZnO (s/recozimento)	$0,27 \pm 0,02$	$3,12 \pm 0,01$	11,5
	ZnO (c/recozimento)	$0,68 \pm 0,03$	$3,49 \pm 0,02$	5,1
	AZO 5 %Al (s/recozimento)	$3,89 \pm 0,05$	$6,84 \pm 0,04$	1,8
	AZO 5 %Al (c/recozimento)	$11,50 \pm 0,02$	$38,40 \pm 0,06$	3,3

Levando em consideração as variáveis dos parâmetros de fabricação que implicaram no maior valor de condutividade elétrica e no menor valor de resistência de folha dos filmes na figura 4.11 (a) e (b), figura 4.12 (a), (b) e (c) e da figura 4.13 (a) e (b) apresenta-se a tabela 4.16.

Tabela 4.16: Valores de condutividade elétrica e resistência de folha dos filmes de ZnO e AZO (após o recozimento) em função das variáveis dos parâmetros de fabricação

Gráfico da figura	Parâmetros	Tempo de deposição (s)	Espessura (nm)	Condutividade elétrica (mS/cm)	Resistência de folha (MΩ/sq)
				<u>após recozimento</u>	
4.11-a e -b	400 °C	30	36	$0,68 \pm 0,03$	$407,0 \pm 0,3$
4.12-a e -b	5 camadas	50	60	$13,70 \pm 0,01$	$12,20 \pm 0,02$
4.12-c	3 % de soluto	50	60	-----	
4.13-a e -b	prop. molar 5% de Al.	30	36	$11,50 \pm 0,02$	$24,10 \pm 0,09$

Considerando os parâmetros da tabela 4.16 e uma pressão de 0,7 bar fabricou-se o filme de AZO mais condutivo. O gráfico da figura 4.17 (a) apresenta as curvas de I vs V , para as 5 razões de aspecto, e o gráfico da figura 4.17 (b) apresenta a resistência elétrica do filme em função das razões de aspecto

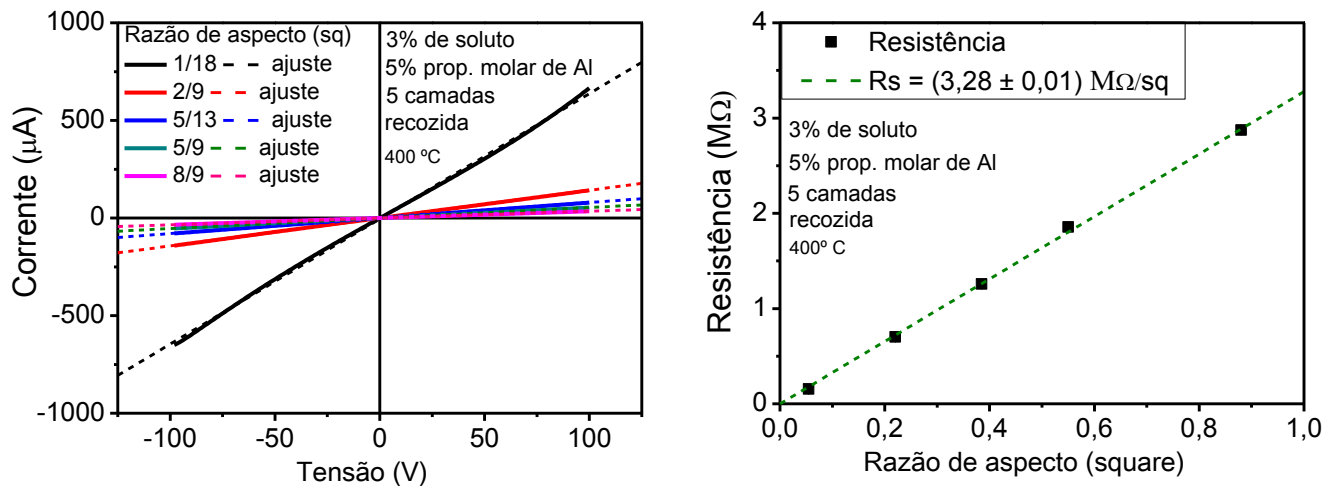


Figura 4.17: (a) I vs V do filme de AZO mais condutivo e (b) resistência elétrica em função das razões de aspecto do filme de AZO mais condutivo.

O gráfico da figura 4.17 (a) mostra que as retas obtidas experimentalmente apresentam um comportamento ôhmico. O gráfico da figura 4.17 (b) apresenta as resistências elétricas do filme em função das razões de aspecto (1/18, 2/9, 5/13, 5/9 e 8/9) demonstrando uma dependência linear além da uniformidade das propriedades elétricas em todo o filme.

O filme referente aos gráficos das figuras 4.17 (a) e (b) foi fabricado com 5 camadas de 10 s, resultando na espessura de 60 nm. Através do gráfico da figura 4.17 (b) obtém-se o maior valor de condutividade elétrica com $5,08 \times 10^{-2} S/cm$ e o menor valor de resistência de folha com $3,28 \times 10^6 \Omega/sq$ deste trabalho.

Sabendo que as propriedades elétricas dos filmes de TCOs variam em função dos parâmetros de trabalho da técnica *spray-pirólise*, apresenta-se o gráfico da figura 4.18 que mostra a influência da variação de cada parâmetro sobre a condutividade elétrica dos filmes.

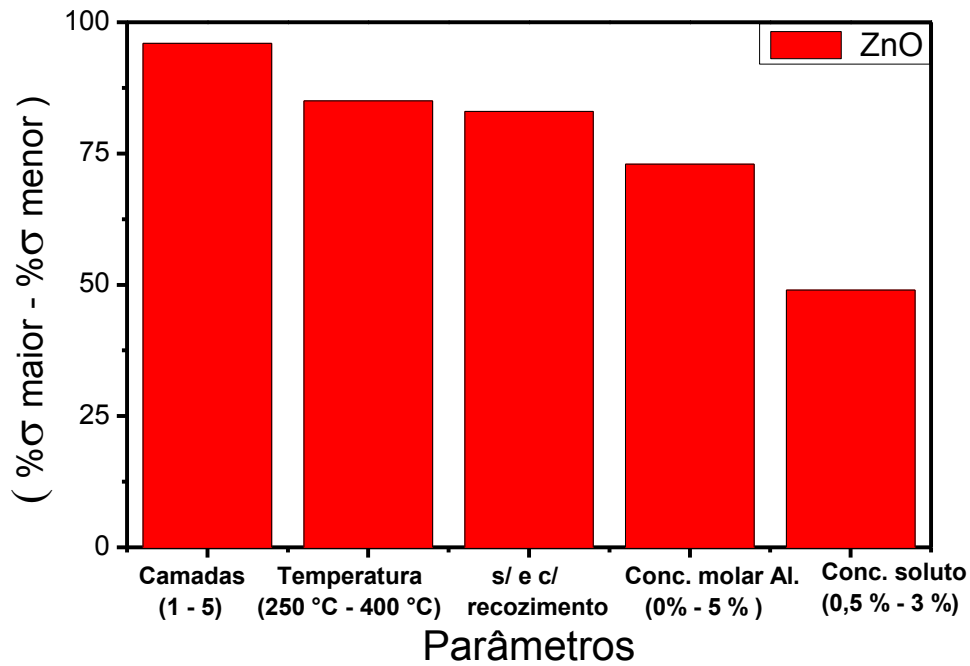


Figura 4.18: Condutividade elétrica em função da variação dos parâmetros de fabricação da técnica de *spray-pirólise*

Para saber a influência da variação de cada parâmetro de fabricação na condutividade elétrica dos filmes de ZnO. Utilizou-se as equações a seguir:

$$\% \sigma \text{ menor} = \frac{V. \sigma \text{ menor} \times 100}{V. \sigma \text{ maior}} \quad (4.1)$$

$$\% \sigma \text{ maior} - \% \sigma \text{ menor} \quad (4.2)$$

Onde:

% σ menor = valor em porcentagem do filme com menor valor de condutividade elétrica;

% σ maior = valor em porcentagem do filme com maior valor de condutividade elétrica;

V. σ menor = filme com menor valor de condutividade elétrica;

V. σ maior = filme com maior valor de condutividade elétrica

Observa-se no gráfico da figura 4.18 que o número de camadas é o parâmetro de maior influência no aumento da condutividade elétrica, seguido, pela temperatura do substrato, recozimento, proporção molar de alumínio e por último a

porcentagem em massa de soluto. Observando a forma que se fabricou os filmes com a variação do número de camadas, constata-se que além do aumento da quantidade de material metálico, que consequentemente implica no aumento da condução elétrica nos filmes, tem-se também a influência da temperatura nesse parâmetro. Ao fazer a deposição de forma intermitente, após cada camada depositada, o filme ficou 60 s sobre a ação do calor permitindo a evaporação rápida do solvente e degradação dos resíduos orgânicos resultando na formação de grãos maiores e melhoria na cristalinidade dos filmes.

Com o objetivo de comparar a energia de ativação da condutividade elétrica dos filmes, fez-se um filme de ZnO e um filme de AZO com os seguintes parâmetros de trabalho utilizados na fabricação desses filmes: pressão de 0,7 bar, concentração de 3 % de soluto, metanol como solvente, temperatura do substrato de 350 °C, intervalo de 60 s entre camadas, tempo de deposição de 10 s e 5 camadas (espessura de 60 nm) . O filme de AZO apresenta proporção molar de 5 % de alumínio. A figura 4.19 (a) apresenta o gráfico de $\ln$ condutividade vs. $1000 /$ temperatura do filme de ZnO e a figura 4.19 (b) apresenta o gráfico de $\ln$ condutividade vs $1000 /$ temperatura do filme de AZO.

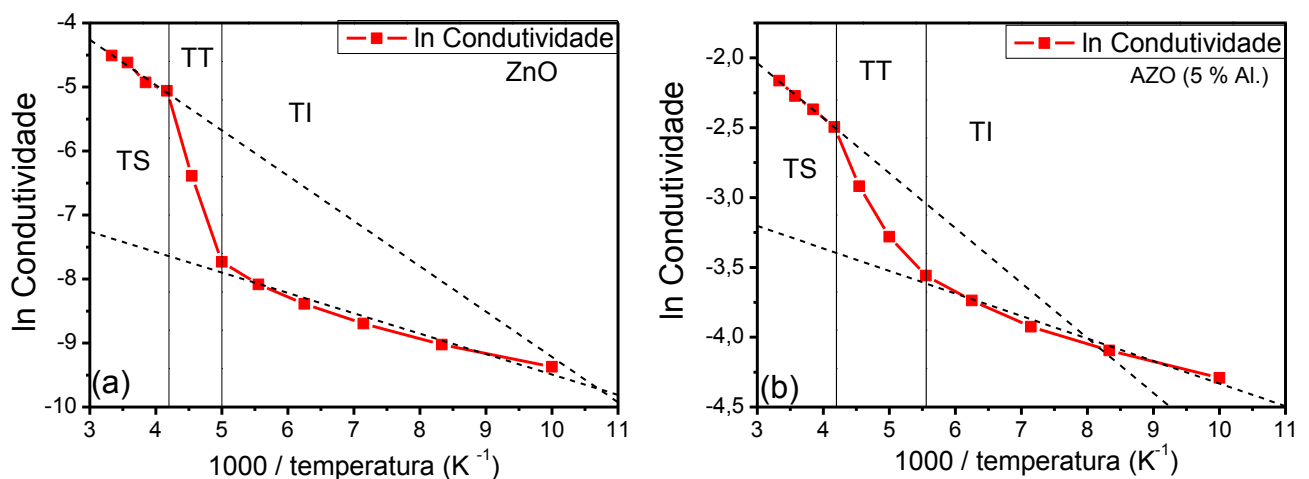


Figura 4.19: (a) $\ln$ condutividade vs $1000/\text{Temperatura}$ do filme de ZnO e (b) $\ln$ condutividade vs $1000/\text{Temperatura}$ do filme de AZO (5% Al).

Analisando os dois gráficos, observa-se a existência de três regiões, que podem ser chamadas de temperatura superior (TS), temperatura inferior (TI) e temperatura de transição (TT). No gráfico da figura 4.19 (a) a TS fica acima de 240 K e a TI fica abaixo de 200 K. No gráfico da figura 4.19 (b) a TS fica acima de 240 K e

a TI fica abaixo de 180 K. Percebe-se um aumento contínuo da condutividade elétrica em função do aumento da temperatura nas regiões TS e TI, conforme o comportamento de um semicondutor.

Observa-se que as três regiões dos dois gráficos se situam em faixas de temperaturas com valores bem próximos.

A região TS dos dois gráficos apresenta a excitação térmica dos elétrons para a banda de condução. Os responsáveis pela formação dos níveis doadores próximos a banda de condução são as moléculas de água constitucionais dos filmes e os átomos de zinco (ZnO) e alumínio (AZO) situados nas posições intersticiais do cristal [34,86,87]. Na região TI dos dois gráficos, as moléculas de água se encontram solidificadas, não influenciando na condução elétrica dos filmes, tendo apenas uma baixa concentração de níveis doadores, onde o transporte de cargas é feito entre os níveis doadores mais próximos da banda de condução [34,86–88]. Entretanto na região TT tem-se apenas a transição de fase da água sólida para água líquida com o aumento da temperatura.[87]

Calculou-se as energias de ativação da condutividade elétrica das regiões TS e TI dos dois gráficos, podendo ser observadas através da tabela 4.20. Para a obtenção dos valores de energia de ativação da condutividade elétrica dos dois filmes, utilizou-se a equação (3.10) de *Arrhenius*.

Tabela 4.20 – Valores de energia de ativação (meV) da condutividade elétrica dos filmes de ZnO e AZO (5% Al) nas regiões TS e TI

	ZnO		AZO	
	TS	TI	TS	TI
Ea (meV)	60 ± 8	27 ± 3	33 ± 1	13 ± 2

A partir da tabela 4.20, constata-se que o filme que apresentou menores valores de energia de ativação e maior condutividade elétrica nas regiões TS e TI é o filme de AZO (5% Al). Com isso comprova-se um efeito positivo da dopagem de átomos de alumínio nos filmes de AZO. A dopagem possibilitou uma concentração maior de elétrons excitados para a banda de condução nas regiões TS e TI.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A deposição das soluções aquosas de precursores orgânicos por *spray-pirólise* automático possibilitou a otimização das propriedades elétricas dos filmes de TCOs (ZnO e AZO) através da variação dos parâmetros de fabricação, assim como a produção e formação de filmes finos uniformes.

A análise térmica da solução de acetato dihidratado de zinco permitiu evidenciar a presença de Zn-O somente a partir de 270 °C, entretanto através da análise FTIR da solução de acetato dihidratado de zinco evidenciou-se apenas a presença da ligação Zn-O em 400 °C. Por outro lado, a análise térmica do acetato dibásico de alumínio demonstrou que até 400 °C ainda existe a presença de compostos orgânicos nos filmes de AZO corroborando com o resultado da análise FTIR do filme de acetato dibásico de alumínio.

Através da caracterização de difração de raio-X, foi possível constatar a formação de filme de ZnO policristalino com uma estrutura hexagonal com fase *wurtzita*, entretanto ainda existe fase amorfa nos filmes fabricados com temperatura de até 450 °C.

Mesmo os filmes tendo apresentado boas propriedades elétricas, a análise de TGA, FTIR e de difração de raio-X nos filmes demonstraram que ainda não é possível a compatibilidade com substratos flexíveis, devido a presença de fase orgânica, baixa cristalinidade e a presença da fase amorfa nos filmes fabricados com temperatura do substrato inferior a 400 °C. Entretanto através da análise de AFM constatou-se que é possível fabricar filmes com a espessura desejada variando apenas o tempo de deposição e/ou o número de camadas, além da formação de filmes de ZnO homogêneos, corroborando com o resultado da literatura.

A caracterização elétrica em regime d.c. (I vs.V) dos filmes em temperatura ambiente e em função da temperatura demonstraram que a condutividade elétrica varia na ordem de 10^{-6} a 10^{-2} S/cm se situando dentro da faixa de valores dos resultados da literatura (10^{-8} a 10^4 S/cm), além de demonstrar um comportamento ôhmico para toda a faixa de tensão e temperatura analisada (-100 a 100 V e 100 a 300 K).

Após o recozimento térmico no vácuo houve a remoção parcial dos átomos de oxigênio adsorvidas do ambiente, resultando em filmes consideravelmente mais

condutivos. Filmes de AZO com proporções molares inferior a 5 % de alumínio podem ser mais condutivos, concordando com o conceito de dopagem de materiais semicondutores por substituição de átomos de zinco por átomos de alumínio na rede cristalina.

Os filmes de ZnO e AZO apresentaram um aumento da condutividade elétrica em função do aumento da temperatura, demonstrando um comportamento característico de um material semicondutor. Entretanto o filme de AZO apresentou os menores valores de energia de ativação nas regiões TS e TI implicando em uma condutividade elétrica maior.

Embora a dopagem por átomos de alumínio nos filmes de AZO apresente um grande aumento na condutividade elétrica dos filmes, no presente projeto esse parâmetro não foi o de maior influência. O número de camadas foi o parâmetro utilizado na fabricação dos filmes que mais influenciou no aumento da condutividade elétrica e diminuição da resistência de folha dos filmes de TCOs.

A técnica de *spray-pirólise* é muito versátil, considerando o vasto alcance da variação dos parâmetros de fabricação que conseqüentemente influenciam nas propriedades elétricas dos filmes de TCOs. Sabendo da versatilidade dessa técnica, conclui-se que esse trabalho pode ser estendido e os resultados alcançados com essa técnica podem ser diversos.

REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA HS, RANGEL M DO C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. 2009. 1860–1870.
- [2] LEEM JW, YU JS. Structural, optical, and electrical properties of AZO films by tilted angle sputtering method. 2010. 6285–6288.
- [3] SONG D, WIDENBORG P, CHIN W, ET AL. Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering. 2002. 73:1–20.
- [4] BRILIS N, ROMESIS P, TSAMAKIS D, ET AL. Influence of pulsed laser deposition (PLD) parameters on the H2 sensing properties of zinc oxide thin films. 2005. 283–290.
- [5] PEREDNIS D, GAUCKLER LJ. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. 2005.103–111.
- [6] KO W, LEE S, HONG J. Solution processed vertically stacked ZnO sheet-like nanorod p – n homojunctions. 2015. 142–149.
- [7] GUILLÉN-SANTIAGO A, OLVERA M, MALDONADO A. Películas delgadas de ZnO: F depositadas por rocío químico: efecto de la temperatura de substrato sobre las propiedades físicas. 2001. 77–79. Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México D.F.
- [8] SARAPULOVA O, SHERSTIUK V, SHVALAGIN V, ET AL. Photonics and nanophotonics and information and communication technologies in modern food packaging. 2015. 10 - 229.
- [9] MONREAL CM, DEROSA M, MALLUBHOTLA SC, ET AL. Nanotechnologies for increasing the crop use efficiency of fertilizer-micronutrients. 2015.423–437.

- [10] MARYCZ K, MAREŃDZIAK M, GRZESIAK J, ET AL. Polyurethane/Poly lactide-Blend Films Doped with Zinc Ions for the Growth and Expansion of Human Olfactory Ensheathing Cells (OECs) and Adipose-Derived Mesenchymal Stromal Stem Cells (ASCs) for Regenerative Medicine Applications. 2016. 8-175.
- [11] GUERRERO VH, RIVAS J, ROSAS N, ET AL. Obtención de nanopartículas de óxidos de cinc y circonio por el método de Pechini.
- [12] PIMENTEL A. Desenvolvimento de películas à base de ZnO, condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente. 2006. 167 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa.
- [13] MARTÍNEZ P L. Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc. 2005. 0-91. Tese Doutorado. Instituto Politecnico Nacional. México D.F.
- [14] AHN JS, PODE R, LEE KB. Study of Cu-doped SnO thin films prepared by reactive co-sputtering with facing targets of Sn and Cu. 2016.102–106.
- [15] MURPHY NR, MORENO-TARANGO AJ, RAMANA CV, ET AL. Hybrid co-deposition of molybdenum doped niobium pentoxide (Nb_xMoyO_z) thin films. 2016. 681:350–358
- [16] OLIVEIRA ARM, ZARBIN AJG. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. 2005. 28:141–144. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [17] KAWASAKI H, UEDA T, SUDA Y, ET AL. Properties of metal doped tungsten oxide thin films for NO_x gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process. 2004. 266–269.

- [18] GURLO A, IVANOVSKAYA M, PFAU A, ET AL. Sol-gel prepared In₂O₃ thin films. 1997. 307:288–293.
- [19] AL-AJILI ANH, BAYLISS SC. A study of the optical, electrical and structural properties of reactively sputtered InOx and ITOx thin films. 1997. 116–123.
- [20] KAZUNARI OZASA, TIANCHUN YE, YOSHINOBU AOYAGI. Deposition of thin indium oxide film and its application to selective epitaxy for in situ processing. 1994. 58–64.
- [21] MENG L, LI C, ZHONG G. The influence of the concentration of er³⁺ ions on the characteristics of ac-electroluminescence in zns: erf 3 thin films. 1987. 39:11–17.
- [22] MARANA NL, SAMBRANO JR, DE SOUZA AR. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. 2010;33:810–815. Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista, Bauru.
- [23] LEE J-H, KO K-H, PARK B-O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. 2003.119–125.
- [24] FELIX JF. Síntese e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco e Polianilina para Aplicações em Heterojunções Semicondutoras. 2012. 1-64. Dissertação de Mestrado , Universidade Federal de Pernambuco, Recife
- [25] CHOPRA KL, MAJOR S, PANDYA DK. Transparent conductors-A status review. 1983. 1–46.
- [26] FILHO EB DE O, BOTERO ÉR, DOMINGUES NL DE C. Síntese e caracterização de nanoestruturas metálicas. 3–9. Química Licenciatura e Bacharelado, Dourado.
- [27] LI H, WANG J, LIU H, ET AL. Zinc oxide films prepared by sol–gel method. 2005. 275:e943–e946.

- [28] MAYRINCK C, RAPHAEL E, FERRARI JL, ET AL. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. 2014. 6:1185–1204.
- [29] SHETTY A, NANDA KK. Synthesis of zinc oxide porous structures by anodization with water as an electrolyte. 2012. 109:151–157.
- [30] TOKUMOTO MS. Estudo estrutural dos precursores intermediários e colóides derivados do acetato de zinco e propriedades elétricas, óticas e estruturas dos filmes de óxido de zinco dopados com índio. 2000. Tese Doutorado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara.
- [31] SILVA MN DA. Síntese, caracterização e aplicação de filmes a base de Óxido de Zinco. 2011. 88 f. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho"; Araraquara.
- [32] NEVES DA. Síntese E Caracterização De Nanoestruturas De Óxido De Zinco Produzidas Via Electrospinning. 2013. 1689-1699. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba
- [33] ÖZGÜR Ü, ALIVOV YI, LIU C, ET AL. A comprehensive review of ZnO materials and devices. 2005. 98:1–103.
- [34] NATSUME Y, SAKATA H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. Thin Solid Films. 2000. 372:30–36.
- [35] CATALANO PN, PEZZONI M, COSTA C, ET AL. Optically transparent silver-loaded mesoporous thin film coating with long-lasting antibacterial activity. 2014. 90 f.
- [36] LU JG, YE ZZ, ZENG YJ, ET AL. Structural, optical, and electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions. 2006. 100 f.
- [37] XIA Y, WANG P, HE G, ET AL. Microstructure, optoelectrical and pre-strain

- dependent electrical properties of AZO films on flexible glass substrates for flexible electronics. 2016. 320:34–38.
- [38] Sato H, Minami T, Tamura Y, et al. Aluminum content dependence of milky transparent conducting ZnO:Al films with textured surface prepared by d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1994;246:86–91.
- [39] LU JG, FUJITA S, KAWAHARAMURA T, ET AL. Carrier concentration dependence of band gap shift in n -type ZnO:Al films. 2007.101.
- [40] MELHORATO RL, NICOLI GT. Da física clássica à moderna: o simples toque de uma sirene.. 2012. 34:1–4.
- [41] MEDEIROS ES, OLIVEIRA JE, PATERNO LG, ET AL. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. 2012. 2:62–77. 2012. 62-77.
- [42] PIMENTEL ACMG. Desenvolvimento de películas à base de ZnO condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente .2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa.
- [43] SHI HL, DUAN Y. Band-gap bowing and p-type doping of (Zn, Mg, Be)O wide-gap semiconductor alloys: A first-principles study. 2008;66:439–444.
- [44] LOKHANDE BJ, PATIL PS, UPLANE MD. Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization. 2002. 57:573–579.
- [45] SILVA TG DA. Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná; Curitiba.

- [46] VIEIRA PVC. Deposição e Caracterização de Filmes Finos e Óxidos de Cobre por Spray Pirólise. 2014. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Cristóvão.
- [47] AKTARUZZAMAN AF, SHARMA GL, MALHOTRA LK. Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis. 1991. 67–74.
- [48] HICHOU AE L, BOUGRINE A, BUBENDORFF JL, ET AL. Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films. 2002. 607–613.
- [49] LEE JH, PARK BO. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment. 2004. 242–245.
- [50] LENGGORO IW, ITOH Y, IIDA N, ET AL. Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis. 2003. 1819–1827.
- [51] AMBIA MG, ISLAM MN, HAKIM MO. The effects of deposition variables on the spray-pyrolysis of ZnO thin-film. 1994. 6575–6580.
- [52] KANG YC, PARK S BIN, KANG YW. Preparation of high surface area nanophase particles by low pressure spray pyrolysis. 1995. 777–791.
- [53] WANG WN, ITOH Y, LENGGORO IW, ET AL. Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis. 2004. 111:69–76.
- [54] JUNG DS, PARK S BIN, KANG YC. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application. 2010. 1621–1645.

- [55] YAKUPHANOGLU F, ILICAN S, CAGLAR M, ET AL. The determination of the optical band and optical constants of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. 2007. 9:2180–2185.
- [56] PRASADA RAO T, SANTHOSHKUMAR MC. Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis. 2009. 255:4579–4584.
- [57] ASHOUR A, AFIFI HH, MAHMOUD SA. Effect of some spray pyrolysis parameters on electrical and optical properties of ZnS films. 1994. 253–256.
- [58] KAID MA, ASHOUR A. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. 2007. 3029–3033.
- [59] JEONG SH, BOO JH. Influence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering. 2004. 105–110.
- [60] WALKER DE, MAJOR M, BAGHAIE YAZDI M, ET AL. High mobility indium zinc oxide thin film field-effect transistors by semiconductor layer engineering. 2012. 4:6835–6841.
- [61] EL HICHO A, ADDOU M, EBOTHÉ J, ET AL. Influence of deposition temperature (Ts), air flow rate (f) and precursors on cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. 2005. 113:183–190.
- [62] CHANDRADASS J, BAE DS, KIM KH. A Simple method to prepare indium nanoparticles: Structural, microstructural and magnetic properties. 2014. 201–207.
- [63] SCHMITT J, FLEMMING H-C. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. Int. Biodeterior. Biodegradation. 1998. 41:1–11.
- [64] BUSSETI G, TRABATTONI S, UTTIYA S, ET AL. Controlling drop-casting deposition of 2D Pt- octaethyl porphyrin layers on graphite. 2013.

- [65] ALVES OL, RONCONI CM, GALEMBECK A. Decomposição de Precursores Metalorgânicos: Uma técnica Química de obtenção de Filmes Finos. 2002.69–77. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [66] DENARI GB, CAVALHEIRO ÉTG. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. 2012. 40. Universidade de São Paulo, São Carlos
- [67] RAMALHO, A C F M COSTA M A F, NEIVA, L S, KIMINAMI, R H G A, GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. 2007;3:14–19. Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Materiais, São Carlos
- [68] ORIENTADOR PS, JUNIOR AF. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas do Zn. 2013.Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás
- [69] NAIARA ARANTES LIMA ALFENAS. Síntese do óxido semicondutor zno pelo método de pechini. 2014.Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Alenas
- [70] TRINDADE N. M., Investigação das Propriedades Ópticas de ZnO e ZnP:Al, 2015. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba.
- [71] COLUCCI R. Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT : PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes . Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT : PSS) e material. 2016.Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho”;Rio Claro.
- [72] CARR O, GOZZI G, SANTOS LF, ET AL. Analysis of the electrical and optical properties of PEDOT:PSS/PVA blends for low-cost and high-performance organic electronic and optoelectronic devices. 2015. 015002.

- [73] MAENSIRI S, LAOKUL P, PROMARAK V. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly (vinyl pyrrolidone). 2006. 289:102–106.
- [74] MESAROS A. Synthesis , Characterization and Thermal Decomposition Study of Zinc Propionate as a Precursor for ZnO 2013. 104:653–659.
- [75] CHAO CC, TSAI DS. Si-Al-C gas separation membranes derived from polydimethylsilane and aluminum acetylacetonate. J. Memb. Sci. 2001. 209–216.
- [76] IBRAHIM DM, ABU-AYANA YM. Preparation of nano alumina via resin synthesis.. 2009. 113:579–586.
- [77] KHALIL KMS. Formation of mesoporous alumina via hydrolysis of modified aluminum isopropoxide in presence of CTAB cationic surfactant. 2008. 2874–2878
- [78] NIELSEN GF, SILVA LHF, CRUZ NC, ET AL. Preparation of films from aluminum acetylacetonate by plasma sputtering. 2013. 45:1113–1118.
- [79] NIELSEN GF. Filmes Orgânicos contendo Óxido de Alumínio deositados a Plasma. 2011. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho ”, Sorocaba
- [80] ZHU L, PU S, LU F, ET AL. Preparation of dispersed aluminum hydroxide nanoparticles via non-aqueous route and surface modification. 2012. 135:979–984.
- [81] LIN CC, LI YY. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. 2009.113:334–337.

- [82] CARTAXO JM, GALDINO MN, MENEZES RR, ET AL. Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. 2011. 3:194–197.
- [83] VILLANUEVA R, GÓMEZ A, BURGUETE P, ET AL. Nanostructured alumina from freeze-dried precursors. 2011. 94:236–243.
- [84] DEFFERRARI C. Obtenção e Caracterização Óptica de Filmes de Óxido de Zinco dopado com Alumínio para Reflexão de Radiação no Espectro Infravermelho. 2015. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [85] AFIFY HH, NASSER SA. Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. 1991. 152–156.
- [86] CAILLAUD F, SMITH A, BAUMARD J-F. Effect of Oxygen Chemisorption on the Electrical Conductivity of Zinc Oxide Films Prepared by a Spray Pyrolysis Method. 1991. 7:379–383.
- [87] Gomes, H L, Stallinga, P, Cölle, M, Leeuw, D M De, Biscarini, F. Electrical instabilities in organic semiconductors caused by trapped supercooled water. 2007. 082101:2004–2007.
- [88] DIAS CACM. Produção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro. 2014. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF;.