

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Emanuel Benedito de Melo

**“Síntese e Caracterização de Alvo de Óxido de Zinco dopado
com Alumínio”**

**Sorocaba
2015**

Emanuel Benedito de Melo

**“Síntese e Caracterização de Alvo de Óxido de Zinco
Dopado com Alumínio”**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP do Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, na Linha de Materiais Eletrônicos e Fotônicos.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

Sorocaba
2015

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU

Melo, Emanuel Benedito de.

Síntese e Caracterização de Alvo de Óxido de
Zinco Dopado com Alumínio/ Emanuel Benedito de
Melo, 2015

102 f. il.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

Tese (Doutorado) -Universidade Estadual
Paulista. Instituto de Ciência e Tecnologia de
Sorocaba, Sorocaba, 2015

1. Alvo Cerâmico. 2. AZO. 3. TCO. I. Universidade
Estadual Paulista. Instituto de Ciência e Tecnologia
de Sorocaba.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE EMANUEL BENEDITO DE MELO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de setembro do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Campus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, Profa. Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO do(a) Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares / IPEN-CNEN / São Paulo, Prof. Dr. SIDNEY DOMINGUES do(a) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de EMANUEL BENEDITO DE MELO, intitulado "Síntese e Caracterização de Alvo de Óxido de Zinco dopado com Alumínio". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Profa. Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO


Prof. Dr. SIDNEY DOMINGUES


Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI

PREFÁCIO

Esta tese foi desenvolvida no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), da UNESP no Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, sob orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto. Teve como objetivo propor uma rota de síntese e confecção de alvos de óxido de zinco dopado com alumínio, com material advindo do Método Pechini. Especificamente, estes alvos podem ser utilizados para deposições de filmes finos do tipo óxido condutor transparente pela técnica da pulverização catódica. Neste sentido buscou-se sintetizar alvos homogêneos que permitisse a inibição de fases secundárias que, normalmente, prejudicam o processo de sputtering. Com as devidas melhorias, os filmes obtidos a partir desses alvos podem ser utilizados nas mais variadas aplicações, tais como, placas para energia solar, transistores de filmes finos, e telas de *touchscreen*.

Agradecimentos

A Deus pela oportunidade e saúde para desenvolver esta tese.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto pela acolhida, dedicação, paciência e incentivo aos estudos.

À Prof.^a Dr.^a. Margarida Juri Saeki do IBB/UNESP pelos ensinamentos referentes a síntese e caracterização de óxidos dopados.

Aos membros banca do exame de qualificação, Prof.^a Dr.^a. Sonia Regina Homem de Mello Castanho e Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, que fizeram apontamentos e correções importantes para a conclusão da tese.

Aos meus colegas de pós-graduação Neilo e Diego.

Ao Michel, pelo auxílio e apoio nas deposições por Pulverização Catódica.

À Prof.^a Dr.^a. Elidiane Cipriano Rangel, e o Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e ao Técnico Rafael Parra, pela disponibilização e auxílio no uso dos equipamentos MEV/EDS e DRX.

Ao Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes, responsável pelo Laboratório de Águas e Solos, que permitiu o uso do equipamento de análises térmicas. Estendendo também o agradecimento ao Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto, responsável pelo Laboratório de Química, que disponibilizou vidrarias, agitadores, parte dos reagentes e a mufla.

Aos meus novos colegas professores, e alunos do Instituto Federal de São Paulo, Campus Itapetininga.

Ao meu colega Rafael Aparecido Ferreira, que me ensinou a fazer o Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.

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

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

A todos os meus familiares, principalmente meus pais Celso e Ilsa, meus irmãos Celso e Mateus, cunhada, sobrinhas e a minha namorada Jéssica pelo apoio e compreensão das minhas ausências para que o desenvolvimento da tese fosse possível.

Melo, E. B. **“Síntese e Caracterização de Alvo de Óxido de Zinco Dopado com Alumínio”**. 2015. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Sorocaba 2015.

RESUMO

Esta tese teve como finalidade realizar a síntese e a caracterização de óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) para a confecção de alvos cerâmicos para serem utilizados na deposição de filmes finos condutivos (TCO) pela técnica de pulverização catódica.

O óxido de zinco dopado com alumínio foi obtido pelo Método Pechini. A estruturação do material, através de seu precursor, deu-se pelo tratamento térmico em ar. A caracterização do material obtido foi realizada mediante as técnicas de Análises Térmicas Simultâneas (TG, DTG, DTA), Difração de Raios-X (DRX), Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld (REMR), Microscopia Eletrônica de Varredura (EDS) e Análise Semi-quantitativa por Energia de Raios-X (MEV). Os resultados mostraram que a $\sim 600^{\circ}\text{C}$, o material na forma de pó nanoestruturado, teve a eliminação majoritária de orgânicos dos precursores como indicado pelas análises térmicas TG, DTG, DTA. Por volta desta temperatura pode-se notar, também, o início da estruturação da fase cristalina confirmado pela análise de difração de Raios-X. Por fim, tratamentos acima de 1000°C permitiram a obtenção de óxidos com alta cristalinidade, ausência de fases resistivas, além da completa eliminação de orgânicos. Acima de 1200°C houve aumento da concentração de alumínio devido a volatilização do zinco. O alvo foi confeccionado a partir de uma suspensão de pó de AZO em etilenoglicol que foi depositada em demarcação por máscara sobre disco de alumina, recebendo tratamento térmico para

sinterização dos grãos. Este alvo foi utilizado para a síntese de filmes finos sobre substratos de vidro pela técnica da Pulverização Catódica. Com o alvo obtido, foi possível realizar a deposição de filmes finos do tipo TCO. Os filmes finos foram caracterizados por medidas de transmitância óptica na região do espectro visível, DRX, e teste de condutividade elétrica. Os resultados de caracterização mostraram que o alvo cerâmico, obtido pelo Método Pechini, possibilitou o crescimento de filmes finos de baixa resistividade elétrica, com valores próximos a $1.10^{-3} \Omega\text{cm}$, além de uma alta transmitância (90%) caracterizando-o como óxido condutor transparente.

Palavras-Chave: Alvo Cerâmico, AZO, TCO

Melo, E. B. **"Synthesis and Characterization of Aluminum-Doped Zinc Oxide Targets"**. 2015. PhD thesis (Postgraduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Sorocaba in 2015.

ABSTRACT

This thesis had intended to perform the synthesis and characterization of aluminum-doped zinc oxide (AZO) for making ceramic targets for use in conductive thin film deposition (TCO) by sputtering technique. The aluminium-doped zinc oxide was obtained by Pechini Method. The structuring of the material, through its precursor, by heat treatment in air. The characterization of the material obtained was performed by Simultaneous Thermal Analysis techniques (TG, DTG, DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Structural Refinement by the Rietveld method (REMR), scanning electron microscopy (EDS) and Semi-quantitative Analysis by X-Ray Energy (MEV). The results showed that the ~ 600°C, the material in the form of nanostructured powder, had the majority of organic disposal of precursors as indicated by thermal analysis TG, DTG, DTA. Around this temperature can be noted, too, the beginning of the structure of the crystalline phase confirmed by X-Ray Diffraction Analysis. Finally, above 1000°C treatments allowed the obtaining of oxides with high crystallinity, absence of resistive phases, in addition to the complete elimination of organics. Up to 1200°C aluminum concentration increased due to volatilization of zinc. The target was made from a powder suspension of AZO in ethyleneglycol that was deposited in demarcation for mask over alumina getting disk heat treatment for sintering of grain. This target was used for the synthesis of thin films on glass substrates by Cathodic spraying technique. With the target, it was possible to accomplish the thin film deposition of type TCO. The thin films were

characterized by optical transmittance measurements in the visible spectrum, DRX, and electrical conductivity test. The results of characterization showed that the ceramic target, obtained by Pechini Method, made possible the growth of thin films with low electrical resistivity with values near the $1.10^{-3} \Omega\text{cm}$, plus a high transmittance (90%) characterized as transparent conductive oxide.

Keywords: Ceramic Target, AZO, TCO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Fluxograma do desenvolvimento do alvo cerâmico de AZO.....22

Figura 2.1: Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cristalina cúbica *rocksalt*, (b) estrutura cúbica *zinc blende* e (c) estrutura wurtzita (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).....27

Figura 2.1: Representação esquemática de estrutura wurtzita do ZnO (BUNDESMANN *et al*, 2008).....28

Figura 2.3 : Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do AZO. Os raios iônicos de cada elemento são: oxigênio 1,40 Å, zinco 0,74 Å e alumínio 0,54 Å (CHAVES, 2014)..... 29

Figura 2.4 Esquema de funcionamento de câmara de deposição por Pulverização Catódica.....34

Figura.2.5. Exemplificação do filme fino depositado a partir do alvo de liga metálica no processo de *sputtering* reativo. As esferas vermelhas e amarelas representam os metais enquanto as esferas azuis representam o gás oxigênio adentrando na câmara.....36

Figura 2.6 Exemplificação da mistura de dois óxidos do tipo esferas vermelhas com azul (primeiro óxido) e amarelas com azul (segundo óxido), considerando que a esfera azul representa átomos de oxigênio enquanto as amarelas e vermelhas representam átomos metálicos.....37

Figura 2.7. Estruturação do Poliéster. (Adaptado de Lopes, 2006).....39

Figura 3.1 Fluxograma de preparação dos pós de AZO.....42

Figura 3.2 Fluxograma de confecção e caracterização do alvo de AZO, definição do substrato para a deposição do filme, caracterizações do filme.....43

Figura 3.3. Fluxograma da preparação pelo Método Pechini.....44

Figura 3.4. Fluxograma da preparação de AZO e ZnO pelo método dos precursores poliméricos.....44

Figura 3.5 Equipamento Termogravimétrico SDT- Q600 V20.9 da marca Universal TA Instruments situado no Laboratório de Solos e Águas da UNESP do Campus Experimental de Sorocaba.....47

Figura 3.6 Processo de deposição de filmes com a demarcação de máscara adesiva. **a)** esquema superficial frontal do adesivo e substrato de alumina; **b)** colagem centralizada do adesivo no substrato **c)** vista do corte transversal da alumina com adesivo; **d)** deposição da pasta de AZO com a espátula; **e)** vista

do corte transversal do disco de Alumina com o depósito de AZO; **f)** vista do corte transversal da alumina com a deposição de AZO sem o adesivo; **g)** imagem frontal da alumina com o depósito de AZO.....50

Figura 3.7: Difração de Raios-X por planos de átomos52

Figura 3.8 Equipamento de DRX da marca Pan Analytical, modelo Expert, utilizando radiação K_{α} do cobre (1,5405 Å) Laboratório Multiusuário da UNESP/Sorocaba.....53

Figura 3.9 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL Ltd., modelo JSM 1050-LA, instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP/Campus Sorocaba.....56

Figura 3.10 Equipamento de transmitância óptica lambda 750 da marca Perkin Elmer do Laboratório de Multiusuários da Faculdade de Ciência da UNESP do Campus de Bauru.....58

Figura 3.11 Ilustração do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica.....60

Figura 3.12 Imagem do sistema de medição por quatro pontas desenvolvido no LabVIEW, processo FAPESP nº 2008/53311-5.....60

Figura 4.1 Análises Térmicas Simultâneas para a composição AZO_3 . Na cor verde a Análise termogravimétrica (TGA), em azul Derivada da Curva TG (DTG), nas cores rosa e marrom Análises Térmicas Diferenciais nas modalidades (i) Fluxo de Calor e (ii) Diferença de Temperatura.....64

Figura 4.2 Análises Térmicas Simultâneas para a composição ZnO . Na cor verde a Análise termogravimétrica (TGA), em azul Derivada da Curva TG (DTG), nas cores rosa e marrom Análises Térmicas Diferenciais nas modalidades (i) Fluxo de Calor e (ii) Diferença de Temperatura.....65

Figura 4.3 Difratoograma da amostra ZnO tratada termicamente a 400 °C/4h, e 800°/4h , comparados com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451.....67

Figura 4.4 Difratoograma da amostra ZnO tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.....71

Figura 4.5 Difratoograma da amostra AZO_1 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.....72

Figura 4.6 Difratoograma da amostra AZO_2 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado.....73

Figura 4.7 Difratoograma da amostra AZO3 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta *Fase de Aluminato de Zinco.....73

Figura 4.8 Difratoograma da amostra AZO4 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado.....74

Figura 4.9 Micrografia obtida por MEV, do pó de ZnO obtido a 600°C/4h, moídos e classificados em peneira com abertura de 0,045mm, com magnificação de 35000 vezes.....75

Figura 5.10 Micrografia obtida por MEV do substrato de alumina sem o tratamento de ataque químico de superfície.....77

Figura 5.11 Micrografia obtida por MEV do pó de ZnO (à esquerda) depositado sobre o substrato de alumina já submetido ao tratamento de ataque químico de superfície (à direita).....77

Figura 4.12 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO3 depositado sobre o substrato de alumina. A micrografia está com uma abrangência maior para avaliar trincas.....78

Figura 4.13 Micrografia obtida por MEV do pó de ZnO depositado sobre o substrato de alumina com tratamento térmico de 1000°C/2h.....79

Figura 4.14 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO1 depositado sobre o substrato de alumina. com tratamento térmico de 1000°C/2h.....80

Figura 4.15 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO2 depositado sobre o substrato de alumina. com tratamento térmico de 1000°C/2h.....80

Figura 4.16 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO3 depositado sobre o substrato de alumina. com tratamento térmico de 1000°C/2h.....81

Figura 4.17 Micrografia obtida por MEV dos pós sinterizados tratamento térmico de 1200°C/4h. Direita superior ZnO, Esquerda superior, AZO1, Direita inferior, AZO2 e Esquerda inferior, AZO3.....82

Figura 4.18 Valores percentuais obtidos por EDS. Concentração de alumínio por composição metálica de AZO em função do tempo em mufla a temperatura de 1200°C em função do tempo.....84

Figura 4.19 Espectroscopia óptica de transmitância na região do espectro visível do filme fino sobre o substrato de vidro.....90

Figura 4.20 DRX dos filmes obtidos no intervalo de 33° a 36° (2θ). Intervalo onde se encontra o pico principal do óxido de zinco estruturado como wurtzita (200).....91

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Relações entre cátion dopante/cátions totais, massa de óxido dopante/ massa de óxido dopante totais.....	41
Tabela 4.1 Valores obtidos pelo Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	70
Tabela 4.2 Valores dos raios das espécies atômicas e iônicas envolvidos.....	71
Tabela 4.3 Valores obtidos por EDS comparados com DRX/Rietveld para os pós tratados a 1000°C em atmosfera ar.....	83
Tabela 4.4 Parâmetros das condições de deposição dos filmes finos.....	87
Tabela 4.5 Valores de Resistência Superficial, Espessura e Resistividade dos filmes advindos por: (i) Alvo comercial (ii) Alvo proposto pela tese.....	89
Tabela 4.6 Valores de tamanho de cristalito, distância interplanar, e largura do pico a meia altura para os filmes * Alvo comercial ZnO+Al ₂ O ₃ , Alvo AZO é o alvo proposto nesta tese.....	91

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AZO	Óxido de zinco dopado com alumínio (Independente da dopagem)
AZO1	Óxido de zinco dopado com 1% de alumínio (metal dopante/metal total)
AZO2	Óxido de zinco dopado com 2% de alumínio (metal dopante/metal total)
AZO3	Óxido de zinco dopado com 3% de alumínio (metal dopante/metal total)
AZO4	Óxido de zinco dopado com 4% de alumínio (metal dopante/metal total)
DC	<i>Magnetron Sputtering</i> por Corrente Contínua
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise da derivada da curva termogravimétrica
EDS	Análise semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios-X
ITO	Óxido de índio dopado por Estanho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OLED	Diodo orgânico Emissor de Luz
REMR	Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld
RF	<i>Magnetron Sputtering</i> por Rádio Frequência
TCO	Óxido condutor transparente (Do inglês: <i>Transparent Conductive Oxide</i>)
TFT	Transistor de filme fino
TG	Análise da curva termogravimétrica
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1. Filmes de TCO.....	23
2.2. Aplicações de TCO.....	25
2.3. Óxido de zinco e suas propriedades.....	27
2.4. Processos de obtenção de óxido de zinco.....	31
2.5. Deposição por Pulverização Catódica.....	32
2.6. Alvos de <i>Sputtering</i>	35
2.7. Síntese dos pós precursores de AZO pelo Método Pechini	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1. Planejamento das composições de AZO.....	41
3.2. Roteiro de desenvolvimento da tese.....	42
3.3. Síntese pelo Método Pechini.....	44
3.4. Análises Térmicas Simultâneas	46
3.5. Preparação da pasta cerâmica de AZO.....	48
3.6. Preparação do disco de alumina.....	48
3.7. Deposição da suspensão cerâmica de AZO	50
3.8. Difração de Raios-X.....	51
3.9. Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	54
3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
3.11. Análise Semi-Quantitativa por Energia Dispersiva de Raios-X	56
3.12. Câmara de deposição de filmes finos por Pulverização Catódica.....	57
3.13. Análise de Espectroscopia Óptica.....	57

3.14. Resistência elétrica do filme pelo método de quatro pontas.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1. Caracterização dos Alvos.....	63
4.1.1. Análises Térmicas Simultâneas	63
4.1.2. Análises de Difração de Raios-X (DRX)	66
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
4.1.4. Análise superficial do disco de alumina.....	76
4.1.5. Análise do filme espesso de AZO depositado.....	78
4.1.6. Análise semi-quantitativa por energia dispersiva de Raios-X	83
4.2. Caracterizações e deposições de Filmes Fino.....	86
4.2.1. Deposição do filme fino sobre substrato de vidro.....	86
4.2.2. Resistência elétrica do filme fino de AZO.....	88
4.2.3. Medidas de Transmissão Óptica.....	90
5. CONCLUSÃO.....	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos dispositivos tecnológicos têm apresentado a necessidade da utilização de filmes finos tipo TCO (do inglês, *Transparent Conductive Oxide*). As aplicações deste filme dividem-se entre telas de *touchscreen*, janelas refletoras de calor, placas solares, transistores de filmes finos, entre outros. Caracteriza-se, como TCO, os filmes que apresentam resistência elétrica entre os valores, 10^{-4} a $10^{-3} \Omega\text{cm}$ e transparência maior que 80% na região visível. O óxido de índio dopado com estanho (ITO), tem sido o material que melhor preenche os requisitos para ser empregado como TCO. No entanto, a baixa abundância do elemento índio de 0,1ppm na crosta terrestre, fez com que este tivesse uma grande flutuação de preço, tornando inviável sua utilização como TCO, principalmente em dispositivos que necessitam de uma maior quantidade deste óxido. Mediante a esta situação faz-se necessária a substituição do ITO por outros materiais e que apresentem propriedades semelhantes e que apresentem baixo custo. Neste cenário, como alternativa, desponta o uso do óxido de zinco.

O óxido de zinco é um material atóxico, de fácil extração, de preço relativamente baixo e é um semicondutor intrínseco do tipo-n. Além disso, para aumentar a sua condutividade elétrica há ainda a possibilidade de realizar dopagens com diversos elementos, tais como, índio, gálio, boro, alumínio, entre outros. Para o uso como TCO, os melhores resultados foram apresentados pelo óxido de zinco dopado com alumínio AZO (do inglês: *aluminum-doped zinc oxide*).

Existem diversas técnicas para a deposição de AZO na forma de filmes finos para aplicações como TCO, tais como: *spin coating* (deposição por giro) e a pulverização catódica. Em especial, a pulverização catódica permite a obtenção de filmes finos com boa aderência, densidade e estequiometria homogêneas, além de permitir a síntese a baixas temperaturas. A baixa temperatura de deposição pode ampliar a variedade de substratos e, neste caso, incluir diversos polímeros

transparentes. Além disso, esta técnica de deposição poderá ser utilizada em larga escala pois tem se mostrado reprodutível.

Em linhas gerais, a deposição por pulverização catódica consiste numa câmara a vácuo. Dentro da câmara, é inserido um baixo fluxo de gás argônio que é ionizado. Após, com a ionização dos átomos de argônio, estes são direcionados ao alvo pela ação campo elétrico. O alvo é constituído de átomos do qual deseja-se obter o filme. Sendo assim, os íons de argônio, ao colidirem-se com o alvo, provocam o desprendimento dos elementos, possibilitando o crescimento do filme fino.

No caso dos filmes de AZO, os alvos podem ser confeccionados nas formas metálica ou cerâmica. O alvo cerâmico tem apresentado melhor desempenho em relação ao alvo metálico por, geralmente, não necessitar de fluxo de gás externo de oxigênio.

Estudos apontam que as qualidades dos filmes finos de AZO estão correlacionadas com algumas características do alvo, tais como, a densidade homogênea e a ausência de fases secundárias. No entanto, nos processos mais utilizados para a confecção do alvo de AZO ainda são realizados tratamentos térmicos acima de 1400°C. Além do alto custo energético a alta temperatura favorece a segregação de fases secundárias indesejáveis, sendo a principal a fase aluminato de zinco. Estudos mostram que a presença de aluminato de zinco interfere negativamente na síntese do filme de AZO. Por isso, os estudos de síntese e a caracterização deste alvo são importantes para as melhorias no processo de crescimento dos filmes finos de AZO. Por isso, busca-se obter AZO na forma de pó nanoestruturado em temperaturas relativamente baixas para que possa inibir a presença de fases secundárias.

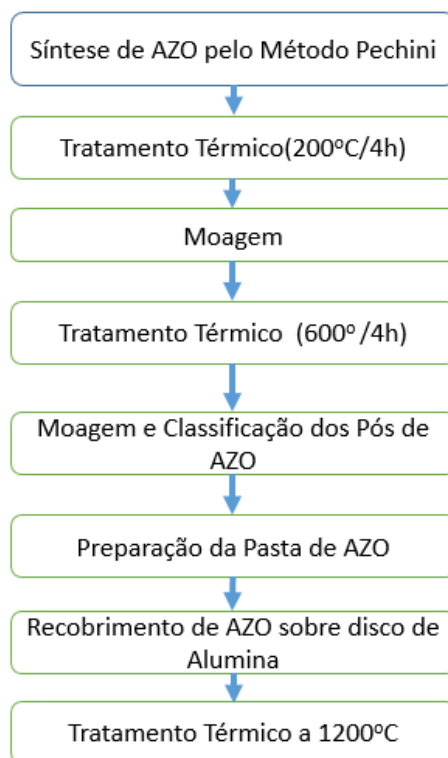
Contudo, esta tese propõe, de forma inédita, a síntese de AZO a partir do Método Pechini (precursores poliméricos), que é uma técnica do tipo sol-gel que possibilita a síntese de pós com propriedades adequadas para a confecção do alvo de AZO. O Método Pechini consiste na formação de quelatos metálicos, formando uma

cadeia polimérica com distribuição homogênea dos cátions metálicos, formando um gel, de alta viscosidade.

O gel recebe tratamento térmico em atmosfera oxidante eliminando compostos orgânicos e solventes que auxiliam o gel a se transformar numa espuma sólida oxidada, nanoestruturada, mecanicamente frágil que após moída, favorece a formação dos pós homogêneos de AZO.

O pó, misturado com etilenoglicol, possibilita a formação de uma pasta de AZO que pode revestir um disco de alumina. O conjunto, disco e pasta, pode receber tratamentos térmicos para sinterização e eliminação de orgânicos remanescentes. A partir do tratamento térmico, o conjunto pode consolidar-se num alvo de AZO. A Figura 1.1 resume o mapa da síntese do alvo de AZO proposto pela tese.

Figura 1.1 Fluxograma do desenvolvimento do alvo cerâmico de AZO



2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Filmes de TCO

Os filmes finos de óxidos transparentes condutivos, conhecidos como TCOs, do inglês *Transparent Conducting Oxide*, possuem inúmeras aplicações na indústria de dispositivos optoeletrônicos, construção civil, etc. Os filmes finos do tipo TCO são empregados atualmente em OLEDs, do inglês *Organics light emitting diodes*, células solares, janelas refletoras de calor, TFTs ,do inglês *Thin-Film Transistor*(LEE et al., 2010).

No entanto, para que um material seja classificado como um TCO, o mesmo deve apresentar transparência óptica maior que 80% na região visível do espectro além da baixa resistividade elétrica que deve estar em torno de $10^{-4} - 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Além das propriedades citadas, as condições para a síntese destes filmes devem propiciar boa estabilidade física, química e reprodutibilidade (JIANG et al., 2009).

O óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), conhecido como ITO, possui alta transmitância óptica na região do visível e baixa resistividade elétrica, $1,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, é um dos óxidos transparentes condutivos mais utilizados na indústria de dispositivos optoeletrônicos (JIANG et al., 2009). Contudo, o uso deste material tem sido repensado, pois a abundância do elemento químico índio, que compõe o ITO, que é de 0,1ppm de átomos na crosta terrestre. Assim, devido a pequena abundância na natureza, o índio possui também um custo elevado. Frente as desvantagens apresentadas, pesquisadores se motivaram a procurar outros materiais que possam substituir o índio.

Estudos apontam que o óxido de zinco (ZnO) dopado pode ser considerado um dos materiais que melhor preenchem os requisitos para substituir o ITO. Dentre suas propriedades pode ser destacada a sua transparência óptica, compatibilidade com o vidro e substratos poliméricos, e abundância na natureza uma vez que o zinco está presente em 40ppm em átomos na crosta terrestre. Além disso apresenta baixa toxicidade e boa estabilidade química em processos de plasmas (LEE et al., 2010; JIANG et al., 2009 apud SILVA 2012). Além disso, o óxido de zinco é um material que possui várias funcionalidades, que têm sido investigadas desde a década de 1950 e vem sendo empregado em diversas aplicações, incluindo monitores de tela plana, varistores, dispositivos de ondas acústicas superficiais, e sensores para gases (LEE et al., 2010; JIANG et al., 2009; NOMURA et al., 2003; MELLOCH et al.; 1983).

A dopagem do ZnO tem sido realizada, na sua maioria com elementos do grupo III, principalmente com elemento químico alumínio que é o metal mais abundante da crosta terrestre.

Considerado como um semicondutor do tipo N, o óxido de zinco possui energia de *bandgap* de aproximadamente 3,3 eV a temperatura ambiente. Nestas condições, o óxido de zinco absorve radiação ultravioleta devido a transições eletrônicas entre as bandas em comprimentos de onda inferiores a 377 nm. Com estes atributos, tem se buscado o seu uso como eletrodo transparente em dispositivos fotovoltaicos (YAMAGUCHI et al.; 2002; HIRAMATSU et al.; 1998) e em monitores de tela plana (HARNAGEL et al.; 1995).

2.2. Aplicações de TCO

Há várias aplicações para os filmes finos do tipo TCO. Uma das mais importantes se encontra em circuitos eletrônicos transparentes. Os filmes finos do tipo TCO possibilitam o desenvolvimento de sistemas inovadores como papel eletrônico, monitores em óculos, monitores em para-brisas de automóveis e vitrines eletrônicas (JIANG et al.; 2003). Frequentemente tem se utilizado filmes finos de óxidos multicomponentes como óxido de zinco e estanho na produção de transistores transparentes em interconexões de circuitos eletrônicos (JU et al.; 2007; KIM et al.; 2008).

Além disso, atualmente, há a utilização de filmes finos do tipo TCO em LCD (do inglês *Liquid Crystal Displays*), onde são utilizados substratos transparentes revestidos por um filme de TCO, que possui função de eletrodo transparente. Assim como também estes filmes têm sido aplicados para a produção de telas sensíveis ao toque (*touch screens*) e com revestimento de janelas refletoras de calor. Esta última aplicação consiste em revestir um vidro com um filme condutivo e transparente, o qual irá transmitir luz na região do visível e refletir luz na região do infravermelho (DAMIANI, 2010).

Com estas características, os filmes finos do tipo TCO, também possuem importantes aplicações para a produção de células solares e displays de OLED. Sendo que nas células solares, o filme fino de TCO, é utilizado como um eletrodo onde possui a função de anodo e atua em conjunto com um catodo para gerar um campo elétrico interno dando mobilidade aos portadores de carga livres (DAMIANI, 2010).

Por isso, muitas vantagens estão associadas ao uso de filmes do tipo TCO em células solares. Entre as vantagens pode-se destacar a redução do custo da produção, diminuição do consumo de energia durante a sua produção e redução na quantidade de matéria-prima, já que os filmes de TCO possuem espessuras com aproximadamente $1\mu\text{m}$. Contudo, as células solares produzidas com o uso de filmes do tipo TCO permanecem com a mesma durabilidade e confiabilidade das células solares convencionais de silício. (SILVA, 2010).

Também é notável que o número de equipamentos eletrônicos que fazem uso de dispositivos eletrônicos do tipo OLED tem aumentado o que motiva ainda mais o estudo de filmes finos do tipo TCO. O crescimento está associado principalmente à alta resolução que os dispositivos OLED proporcionam e a possibilidade de fabricação em *displays* flexíveis. Estes, têm sido empregados na produção de *displays* de tela plana, em máquinas digitais, celulares e aparelhos eletrônicos em geral (DAMIANI, 2010).

Os dispositivos do tipo OLED são produzidos a partir de uma camada orgânica eletroluminescente. Esta camada orgânica posiciona-se entre dois eletrodos. O filme TCO, normalmente de ITO, é utilizado como anodo transparente e para o catodo são utilizados metais como, por exemplo, alumínio. Basicamente, os dispositivos emitem luz quando se aplica uma tensão elétrica nos eletrodos. Essa tensão faz com que portadores de carga livres como elétrons e vacâncias sejam inseridos na camada eletroluminescente e se recombinem gerando *éxcitons* emissores de luz.

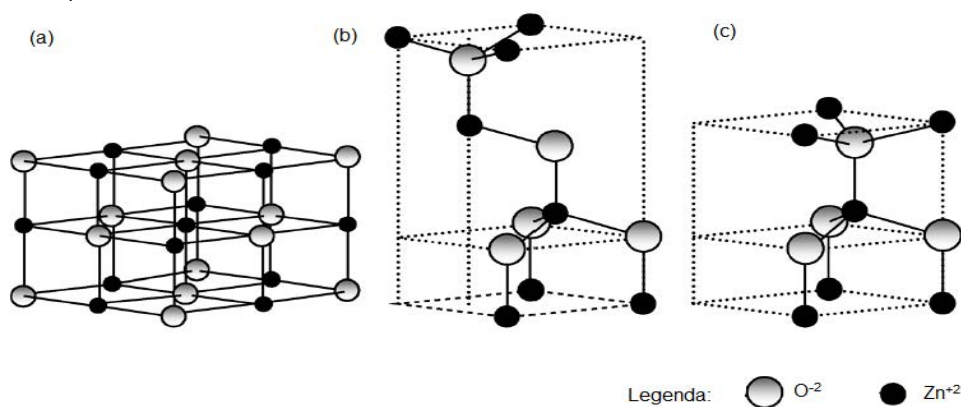
2.3. Óxido de zinco e suas propriedades

Óxido de zinco, também denominado zincita, é um material com que apresenta diversas propriedades, ópticas, elétricas e piezelétricas. Estas características fazem do ZnO um material aplicável em diversas áreas tecnológicas.

Em particular, o ZnO é considerado um excelente TCO uma vez que exibe alta condutividade elétrica quando dopado e transparência à luz visível, alta abundância natural, energia de *band gap* alta e baixa toxicidade. Em sua forma cristalina mais estável, possui densidade em torno de $5,6 \text{ g/cm}^3$ (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009 apud CHAVES, 2014).

O ZnO pode ser encontrado em três formas cristalinas: *zinc blende*, *rocksalt* e wurtzita como disposto na Figura 2.1. A estrutura cristalina *rocksalt* é obtida somente em pressões elevadas, enquanto, que a estrutura *zinc blende* é obtida por crescimento epitaxial em substratos com estrutura cristalina cúbica (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009). O ZnO é encontrado mais comumente na forma de estrutura cristalina wurtzita que é a mais estável a temperatura ambiente.

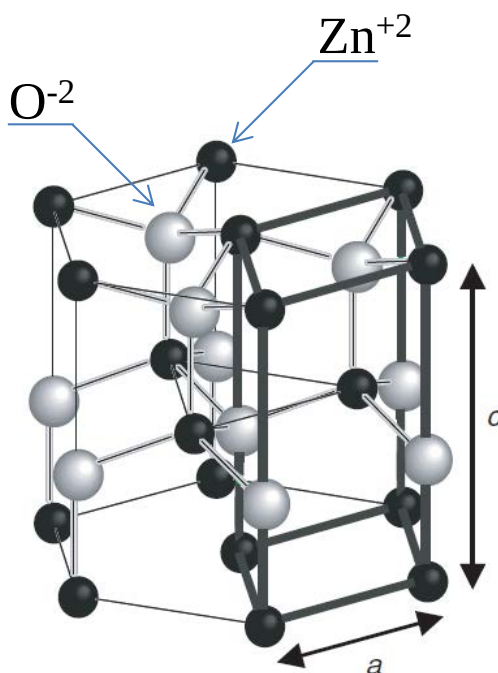
Figura 2.1: Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cristalina cúbica *rocksalt*, (b) estrutura cúbica *zinc blende* e (c) estrutura wurtzita (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).



A estrutura wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial $P6_3mc$, que é formada por duas subredes hexagonais compactas de Zn e O, que estão ligadas de maneira mútua, conforme apresentada em mais detalhes na Figura 2.2. Esta estrutura é composta por íons de O^{2-} e Zn^{2+} e forma um grande número de planos coordenados de maneira tetraédrica e orientado em apenas uma direção de modo alternado (WANG, 2004). A coordenação tetraédrica faz com que o ZnO apresente uma configuração assimétrica e central, resultando em um único óxido dentre todos a obter propriedades duais de piezoelectricidade e piroelectricidade (FERREIRA, 2008; VANDEPOL, 1990).

Na Figura 2.2, os parâmetros de rede da estrutura cristalina wurtzita são $a = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm, com a razão $c/a = 1,633$, o que é um valor próximo de uma célula hexagonal, que apresenta valor teórico de 1,60.

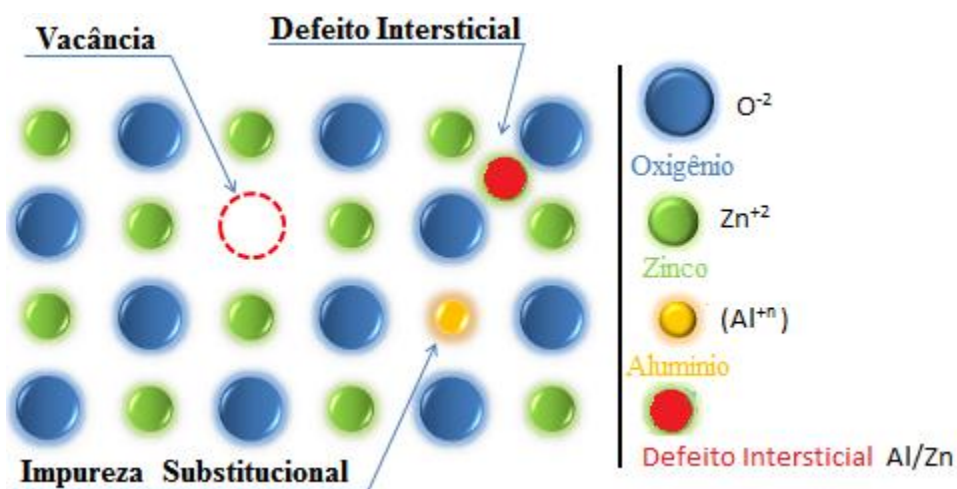
Figura 2.2: Representação esquemática de estrutura wurtzita do ZnO (BUNDESMANN *et al.*, 2008 apud CHAVES, 2014).



Devido o ZnO ter uma estrutura aberta, este, apresenta facilidade em incorporar impurezas, contaminantes e elementos dopantes, ocasionando defeitos em seu reticulado cristalino. Estes defeitos podem ser formados através do deslocamento de átomos do próprio composto para os interstícios da estrutura cristalina. Este processo é chamado de defeitos intrínsecos. Este tipo de defeito em sua estrutura cristalina, faz com que o ZnO seja um semicondutor do tipo-n (ÖZGÜR et al., 2005).

A presença de defeitos intrínsecos na rede cristalina pode ocasionar uma relação não estequiométrica do ZnO, uma vez que são causados pela perda de oxigênio originando vacância de oxigênio (V_o) ou através da migração de átomos de zinco (Zn_i) para o interstício do retículo cristalino. A Figura 2.3 ilustra os defeitos intersticiais e vacância que ocorrem na estrutura cristalina do ZnO. Contudo, não há uma conclusão na literatura sobre qual defeito é mais predominante (LOOK, 2001).

Figura 2.3 : Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do AZO. Os raios iônicos de cada elemento são: oxigênio 1,40 Å, zinco 0,74 Å e alumínio 0,54 Å (CHAVES, 2014).



O ZnO pertence a família II-VI, e possui uma energia de ligação de éxciton de 60 meV. Além dessas características, por ser um semiconductor do tipo-n, permite a dopagem com os elementos do grupo IIIA como B, Ga, In e também do grupo VA tais como, Sb e Bi. Porém, os melhores dopantes são os que possuem raio iônico próximo ao do Zn^{2+} (0,74 Å). Podem ser citados os íons de Al^{3+} (0,54 Å) e Ga^{3+} (0,62 Å) (FERREIRA, 2008).

A dopagem do ZnO por átomos de Al se dá pela substituição de um átomo de Zn por um átomo de Al em sua rede hexagonal ou pelo desmembramento para uma região não cristalina no contorno de grão formando ligações entre Al-O. Grande parte destes átomos é capaz de substituir o Zn^{2+} ao se ionizar em Al^{3+} . Desta maneira, os átomos de alumínio têm uma grande participação na rede cristalina atuando como íons substitucionais. Em consequência, origina-se um elétron livre na banda de condução de cada átomo de Al (YU et al., 2005). Segundo Mallick e colaboradores (MALLICK et al., 2014), na última década, os filmes de ZnO dopado com impurezas, tais como B, Al, Ga e In, foram estudados exhaustivamente como materiais potenciais para aplicações como TCO, entretanto, na forma de filmes finos, o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) apresenta-se como um material de menor de resistividade elétrica, com aquecimento durante a deposição, próximos dos valores $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}\Omega$ (CORNELLIUS, 2009), o que é semelhante à dos filmes finos de ITO. Além disso, o AZO é o material mais adequado para empregar-se como cátodos de diodos emissores de luz orgânicos por possuir um *bandgap* de 3,4-3,7eV, possuindo assim boa transparência óptica na região do espectro eletromagnético visível (MALLICK, et. al, 2014).

2.4. Processos de obtenção de óxido de zinco

Segundo Klingshirn (2007), há vários processos de obtenção de óxido de zinco sendo que o principal é o processo indireto. Neste processo o zinco metálico é vaporizado em temperaturas superiores a 1000°C. Os vapores de zinco reagem instantaneamente com o oxigênio presente no ar resultando em ZnO. Em seguida, submete-se o produto por uma queda em sua temperatura onde observa-se luminosidade intensa. Após, as partículas de óxido de zinco são transportadas para um duto de refrigeração e recolhidos para um tonel. O material obtido constitui-se de aglomerados com tamanho médio de décimos de micrômetros. Mediante a esta propriedade, a maior parte do óxido de zinco é fabricado através deste processo. As principais aplicações envolvem as indústrias relacionadas com borracha, varistores, filtros solares, tintas, saúde, e nutrientes de aves. Vários aperfeiçoamentos desta técnica vêm sendo alcançados na qual envolvem em nanoestruturas aciculares com dimensões abaixo de 100nm, próprias para emprego em materiais metálicos.

2.5. Deposição por Pulverização Catódica

O uso do método de deposição por pulverização catódica, conhecida também como deposição por *sputtering* para deposição de filmes finos, iniciou-se em 1877. Desde então, o método foi sendo aprimorado, se tornando um dos mais utilizados para a deposição de filmes finos. Nesta técnica normalmente se utiliza uma fonte de corrente contínua (DC) ou de radiofrequência (RF) para a geração do campo elétrico.

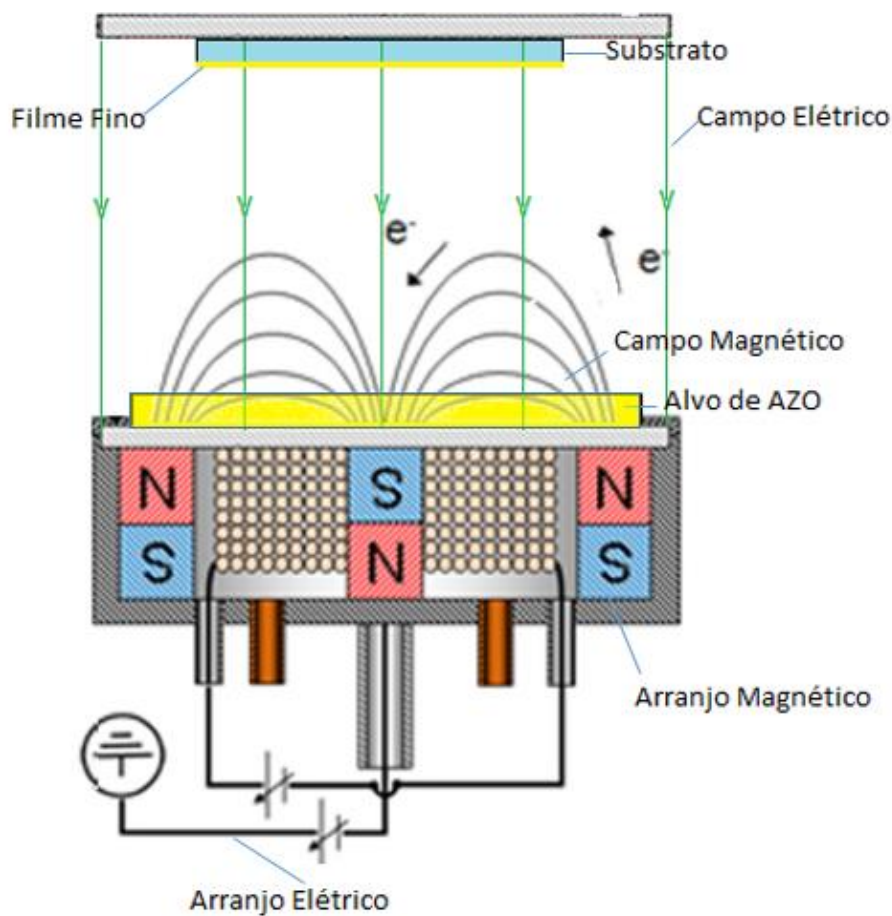
No sistema convencional com operação em corrente contínua, o alvo é posicionado no catodo e este é conectado a um polo negativo de uma fonte de corrente contínua de alta tensão. O substrato, que irá receber o filme fino, localiza-se no anodo, que é aterrado. Para que ocorra o evento de *sputtering* é necessário aplicar uma tensão elétrica entre os dois eletrodos com a presença de um gás inerte dentro de uma câmara à baixa pressão. Normalmente é utilizado o gás argônio devido ao seu peso atômico e também porque este gás não reage quimicamente com outros elementos químicos, o que torna o processo de pulverização catódica mais eficaz. Ao aplicar uma tensão nos eletrodos o campo elétrico acelera os elétrons livres do gás argônio dentro câmara e, conseqüentemente, os elétrons colidem com os átomos do gás provocando a ionização dos mesmos e gerando uma descarga gasosa luminescente (ELEUTÉRIO FILHO, 1991). Os íons energéticos do gás são acelerados pelo campo elétrico em direção aos eletrodos que possuem polaridade contrária as suas cargas, gerando assim uma corrente elétrica no sistema. Os íons energéticos do gás acelerados na direção do catodo tendem a

colidir mecanicamente com a superfície de um alvo sólido, arrancando fisicamente os átomos da superfície. Durante o choque, ocorre uma transferência de momento linear entre os íons incidentes e os átomos do alvo, que adquirem energia e se desprendem da superfície. Posteriormente, estes átomos depositam-se na superfície do substrato formando um filme (OHRING, 1991; ELEUTÉRIO FILHO, 1991).

Por outro lado, no sistema de pulverização catódica por radiofrequência, o catodo é conectado a uma fonte de corrente alternada em altas frequências. O processo de *sputtering* do alvo é similar ao do *sputtering* convencional, porém a polarização do alvo é alternada. Quando a polarização é negativa, o catodo atrai os íons positivos, que por sua vez carregam o alvo positivamente, mas quando a polarização é positiva o alvo atrai os elétrons e estes neutralizam o alvo (ELEUTÉRIO FILHO, 1991).

O método de deposição por pulverização catódica proporciona diversas vantagens: boa aderência dos filmes depositados sobre os substratos; filmes crescidos com densidade homogênea, possibilidade de crescer filmes em diversos pontos de temperatura. Além disso, esta técnica possibilita o crescimento de filmes finos sobre diversos substratos, destacando principalmente os materiais poliméricos. A Figura 2.4. mostra um esquema de deposição por pulverização catódica.

Figura 2.4 Esquema de funcionamento de câmara de deposição por Pulverização Catódica.



Fonte: Próprio autor

Alguns sistemas de pulverização catódica são denominados de *magnetron sputtering*. Esta técnica consiste no arranjo de ímãs que, pela ação das linhas de campo magnético, fazem com que a região de plasma permaneça com maior densidade nas proximidades do alvo, podendo melhorar significativamente o desempenho do processo de pulverização catódica. Para manter a integridade dos ímãs, no conjunto é acoplado um sistema de arrefecimento, podendo ser um duto de água corrente.

2.6. Alvos de *Sputtering*

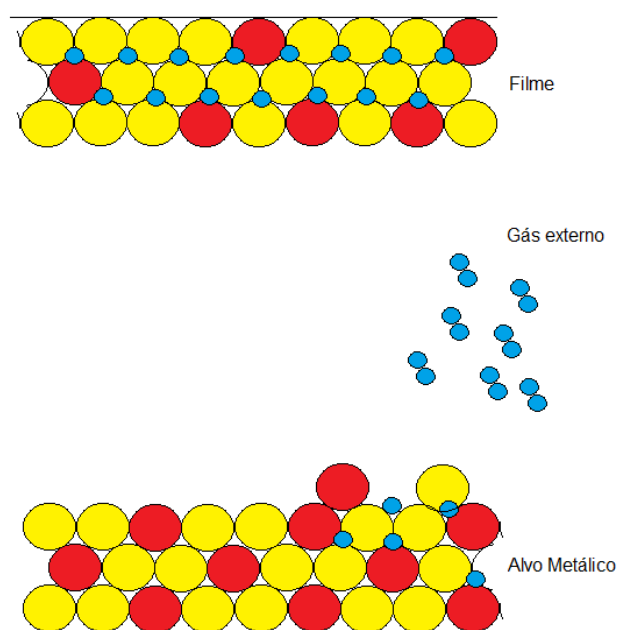
Os filmes do tipo TCO de AZO, podem ser depositados nas formas de filmes finos por pulverização catódica. A técnica exige o emprego de um material denominado alvo que, por sua vez, deve possuir elementos químicos e geometria adequada para que possa favorecer o desprendimento de seus átomos, de forma homogênea, transferindo-os para o substrato. Atualmente são empregados dois tipos de alvos, o metálico ou cerâmico.

Alvos Metálicos

Estes alvos são facilmente confeccionados pois, entre os elementos metálicos de interesse, é possível obter ligas em diversas concentrações. Possui também as vantagens de conformação em geometrias de interesse. Se o alvo for material homogêneo, os átomos metálicos podem se desprender do alvo de forma estequiométrica. Esta técnica tem sido adaptada para deposições com elementos reativos, podendo advir de sistemas externos, diferentes daqueles que o alvo é composto, denominando assim processo de *sputtering reativo* conforme apresentado na Figura 2.5. No *sputtering reativo* o filme fino poderá crescer com elementos presentes, tanto do alvo quanto do fluxo gasoso externo. No caso de confeccionar filmes finos de AZO, com o processo de *sputtering reativo*, é possível utilizar alvos de liga metálica de alumínio e zinco associados com um fluxo externo de oxigênio. Neste caso, o fluxo de gás oxigênio é direcionado para o interior da câmara de *sputtering*

onde promove a oxidação dos metais do alvo. O conjunto oxidado cresce sobre o substrato formando filme fino de AZO. Entretanto, esta técnica tem apresentado aspectos negativos pois, o controle do gás oxigênio dentro da câmara de *sputtering* é um processo difícil de ser controlado. Além disso, a falta de oxigênio durante o processo pode tender a crescer filmes de caráter metálico, de baixa transparência e alta refletância, o que não é interessante em aplicações como TCO. Por outro lado, caso possa haver o excesso de átomos de oxigênio, há uma tendência de obter-se filmes transparentes, porém de baixa condutividade elétrica.

Figura.2.5. Exemplificação do filme fino depositado a partir do alvo de liga metálica no processo de *sputtering* reativo. As esferas vermelhas e amarelas representam os metais enquanto as esferas azuis representam o gás oxigênio adentrando na câmara.

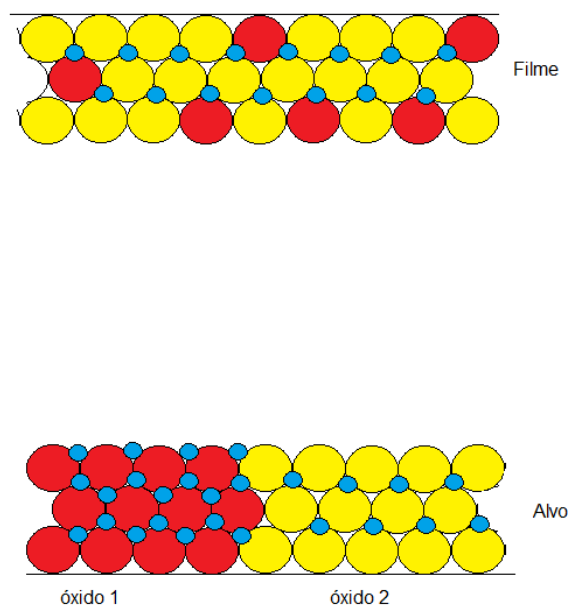


Fonte: Próprio autor

Alvos cerâmicos

Outra maneira de se obter filmes finos de óxidos dopados por magnetron *sputtering* é através do emprego de alvos cerâmicos. Neste caso, não há a necessidade de incorporar elementos externos tal alvo, tal qual o oxigênio. Este processo é denominado de *sputtering não reativo*, como pode ser destacado na Figura 2.6.

Figura 2.6 Exemplificação da mistura de dois óxidos do tipo esferas vermelhas com azul (primeiro óxido) e amarelas com azul (segundo óxido), considerando que a esfera azul representa átomos de oxigênio enquanto as amarelas e vermelhas representam átomos metálicos.



Fonte: Próprio autor

Esta técnica possui como vantagem a possibilidade de crescer filmes finos com estequiometria controlada entre metal e oxigênio. Este processo pode ser de fácil reprodutibilidade quando deseja-se obter, principalmente, filmes finos de óxidos não dopados.

Segundo Omata (2006), a maioria da demanda de filmes finos de AZO, são produzidos utilizando alvos cerâmicos. Neste caso, os alvos são

produzidos pela mistura estequiométrica de dois óxidos, o de zinco e o de alumínio. Estes óxidos, em forma de pó, são prensados e sinterizados em temperaturas relativamente elevadas, acima de 1400°C. Em altas temperaturas, os óxidos sofrem difusão tendendo a formar uma solução sólida.

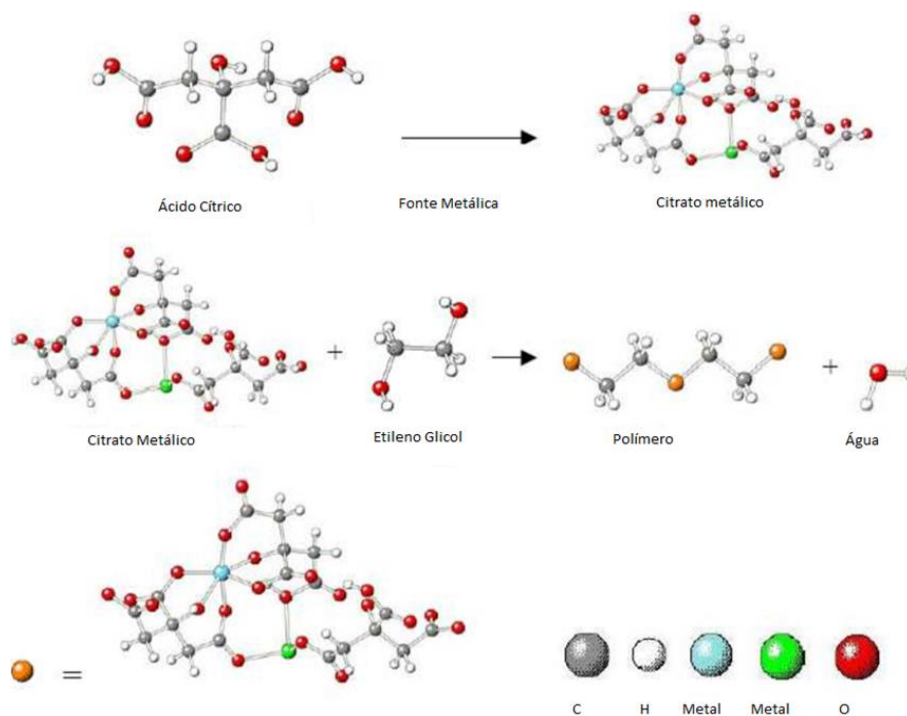
Os alvos cerâmicos possuem vantagens ao se comparar com os alvos metálicos, e por isso eles são os mais vendidos comercialmente. No entanto, os alvos cerâmicos feitos com a mistura de óxido de zinco e óxido de alumínio, ainda apresentam aspectos negativos pois, mesmo sofrendo difusão no composto formado, ainda pode prevalecer regiões mais ricas em óxido de zinco assim como também da fase dopante. Os problemas de difusão no composto final pode resultar no surgimento da fase de aluminato de zinco, sendo esta, uma fase indesejável (NEVES, et al.;2014). A fase de aluminato de zinco prejudica o desempenho elétrico do alvo assim como também o crescimento do filme.

Por isso os processamentos mais utilizados consistem em obter pós dos óxidos de zinco e alumínio com granulometria nanoestruturada. Tal granulometria, pode permitir a produção de alvos com densidade e concentração uniformes. Além disso busca-se o uso de temperatura de sinterização mais baixa para minimizar os custos e a inibição de fases secundárias. Segundo Neves e seus colaboradores (2012, 2014), ao reduzir o tamanho de grão, o alvo terá melhores propriedades para deposição de filmes de alto desempenho para aplicações como TCO. No entanto, mesmo com tais esforços, os trabalhos ainda têm mostrado o aparecimento da fase segregada de aluminato de zinco.

2.7. Síntese dos pós precursores de AZO pelo Método Pechini

Para sintetizar pós de AZO, homogêneos e nanoestruturados, pode ser utilizado o método dos precursores poliméricos, também denominado Pechini. Este método, patenteado por Maggio Pechini (1967), consiste a partir de ácidos orgânicos, a formação de quelatos de cátions metálicos associados a adição de um poliálcool. Geralmente utiliza-se ácido cítrico, acetato ou nitrato metálicos, e etilenoglicol. Tais reagentes, são submetidos ao aquecimento e agitação simultâneos possibilitando ocorrer a reação de polimerização. Contudo, resulta-se num poliéster, devido a constante condensação do álcool com os grupos ácidos dos quelatos. O esquema, representado pela Figura 2.7, demonstra a sequência de formação da resina de poliéster.

Figura 2.7. Estruturação do Poliéster. (Adaptado de Lopes, 2006)



Este polímero, ainda conformado em resina, possui homogeneidade na distribuição dos cátions metálicos ao longo da cadeia. Atualmente, há trabalhos (CHEN, 1993; QUINELATO, 2000; LOPES, 2006) que utilizam a adição de

ácidos inorgânicos que visam contribuir para a homogeneidade dos íons metálicos e o controle da viscosidade durante o processo de síntese.

Após a obtenção da resina polimérica, junto a um tratamento térmico adequado, é possível a eliminação da parte orgânica para a obtenção da fase desejada. Esta resina pode formar uma espécie de espuma sólida em temperaturas relativamente baixas ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) que ocorre devido a decomposição de alguns grupos ácidos que liberam grande quantidade de gases, CO_2 e vapor de água, resultando na expansão da resina antes da solidificação.

Em atmosfera oxidante e por volta de $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$, esta resina sofre combustão e se torna mecanicamente frágil sendo possível a fragmentação e formando assim, pós de grande área superficial. A temperatura para a obtenção da fase desejada e morfologia depende dos cátions e estabilidade dos seus carbonatos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Planejamento das composições de AZO

Ao revisar, na literatura (NEVES et al.; 2012, 2014), foram estabelecidas e realizadas as sínteses para composições com até 4% de alumínio/metálico total no sítio metálico da wurtzita, sendo que estas composições apresentam melhores valores de condutividade elétrica. As vias sol-gel têm se mostrado bastante eficientes quanto a homogeneidade em seus parâmetros estruturais e distribuição de dopantes. Em especial, nesta tese, foi utilizado o método Pechini, por se tratar de um método de baixo custo e de alta qualidade do produto final, principalmente na obtenção de óxidos dopados. Existem duas linhas de trabalhos que reportam a formação do alvo de AZO. Uma delas consiste entre as concentrações das misturas dos óxidos para a fabricação: Al_2O_3 e ZnO e a outra entre a concentração dos metais Al e Zn. Para facilitar a Tabela 3.1 mostra uma relação entre as duas notações mais utilizadas na literatura sobre AZO.

Tabela 3.1 Relações entre cátion dopante/cátions totais, massa de óxido dopante/ massa de óxido dopante totais.

Nomenclatura	metal dopante/ metal total/ %	Massa do dopante/massa de total/ %
ZnO	0	0
AZO1	1	0,63
AZO2	2	1,26
AZO3	3	1,88
AZO4	4	2,50

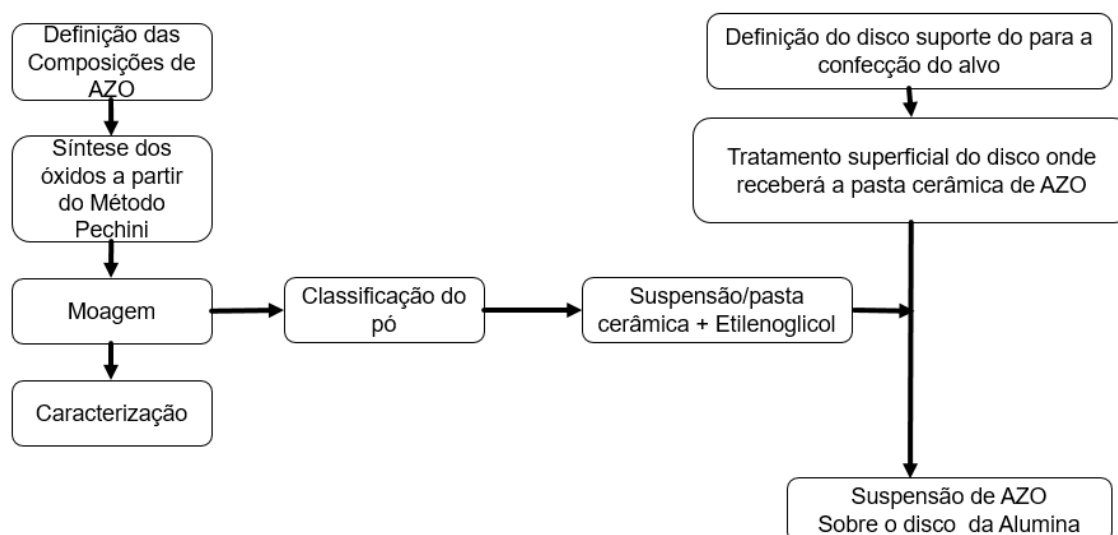
Nesta tese padronizou-se as relações de metal dopante e metal total, sendo assim utilizadas as nomenclaturas conforme a Tabela 3.1

3.2. Roteiro de desenvolvimento da tese

Esta tese foi desenvolvida em duas etapas principais indicadas por dois fluxogramas (Figura 3.1 e 3.2). O primeiro fluxograma consiste na preparação e caracterização do alvo de AZO. No segundo fluxograma definiu-se a deposição e a caracterização do filme obtido.

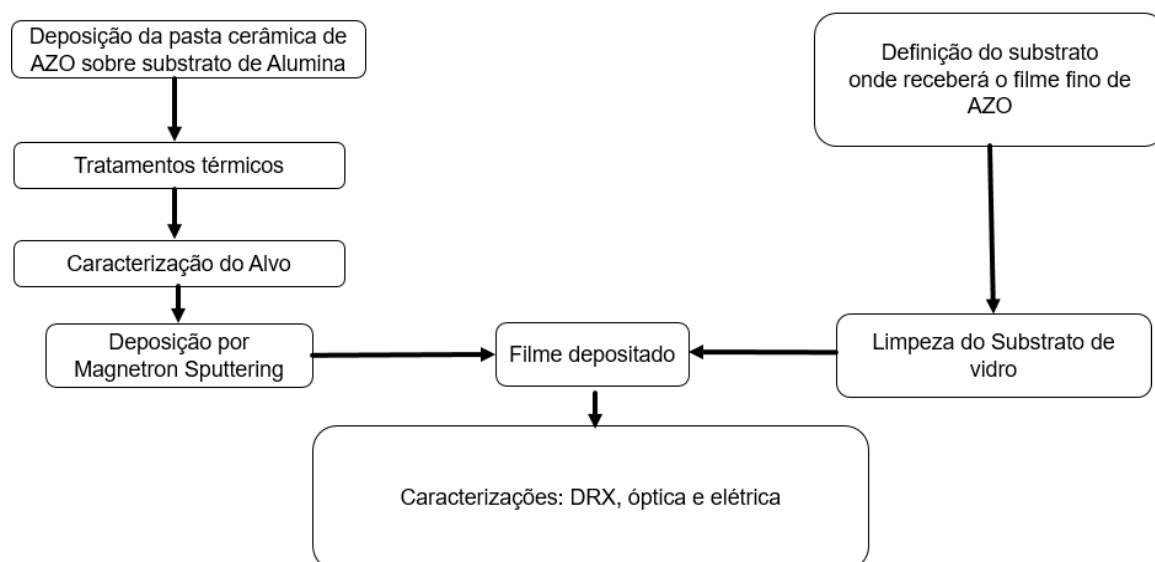
Primeiro, mostrado na Figura 3.1, foram definidas as composições de AZO a serem sintetizadas. Após, foi sintetizado o precursor de AZO a partir do Método Pechini. O precursor recebeu tratamentos e caracterizações térmicas TG, DTG e DTA, onde obteve-se o pó precursor de AZO. Posteriormente, o pó foi moído e classificado e analisado por DRX/REMR e MEV/EDS. Após o pó foi adicionado em etilenoglicol para a obtenção da suspensão cerâmica de AZO. Ainda nesta primeira etapa, definiu-se tratamentos de substratos para o recobrimento com a suspensão cerâmica de AZO.

Figura 3.1 Fluxograma de preparação dos pós de AZO e definição de materiais.



Na segunda etapa, Figura 3.2, no alvo de AZO, são realizados tratamentos térmicos de para a sinterização dos grãos. Após foram feitas caracterizações de EDS para verificar a estequiometria do pó frente aos tratamentos térmicos sofridos. De forma conjunta, definiu-se o substrato de vidro para receber o filme fino de AZO. O alvo foi utilizado para a deposição pela técnica de pulverização catódica sobre substrato de vidro. E por fim, o filme fino obtido foi analisado por medidas de perfilometria, medidas de transmitância óptica, DRX, teste de condutividade elétrica.

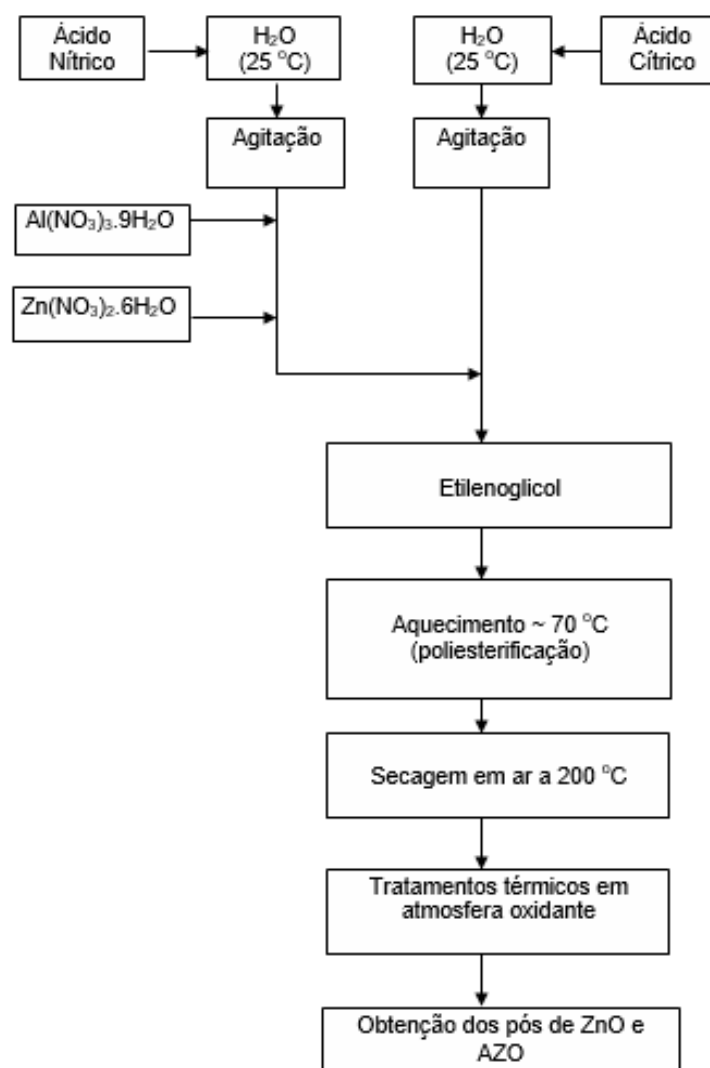
Figura 3.2 Fluxograma de confecção e caracterização do alvo de AZO, definição do substrato para a deposição do filme, caracterizações do filme.



3.3. Síntese pelo Método Pechini

Para a preparação dos pós precursores foram utilizadas quantidades estequiométricas dos seguintes sais: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%). Estes nitratos foram dissolvidos em solução diluída de ácido nítrico e adicionados a uma solução de ácido cítrico (Mallinkrodt, P.A.) conforme fluxograma apresentado na Figura 3.4. Após a homogeneização, foi acrescido etilenoglicol e a solução foi mantida entre 65°C e 70°C sob agitação até a formação da resina até atingir alta viscosidade.

Figura 3.4. Fluxograma da preparação de AZO e ZnO pelo método dos precursores poliméricos.



Após a obtenção da resina, esta foi seca a 200°C por 4 h para a eliminação de solventes remanescentes, como água e outros, bem como a liberação de gases que formam da decomposição parcial da resina. Na sequência, o pó obtido, foi moído e separado em quatro porções e transferido para cadinhos de alumina para serem tratados a 400°C, 800°C, 1000°C, e 1200°C ao ar por 2 h. Estas temperaturas foram estrategicamente estabelecidas com base nos resultados das análises térmicas (TGA/DTA) que serão discutidos posteriormente.

3.4. Análises Térmicas Simultâneas

Dentro do pressuposto de que as composições de AZO/ZnO foram sintetizadas pelo Método Pechini, é de grande interesse compreender e estabelecer temperaturas estratégicas para os tratamentos das composições obtidas para análises estruturais.

O precursor de AZO, durante a síntese, possui carga orgânica, água além de outras substâncias que são eliminadas pelo aumento da temperatura. Com o aumento de temperatura, ocorre a liberação e combustão dos compostos orgânicos em atmosfera oxidante.

Para as análises, foi utilizado um equipamento termogravimétrico SDT-Q600 V20.9 da marca Universal TA Instruments situado no Laboratório de Solos e Águas da UNESP do Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Figura 3.5. O equipamento possibilita apresentar comportamentos térmicos até 1600°C. No entanto, o equipamento se encontrava calibrado para valores até 1000°C com as seguintes análises:

TGA (*Thermogravimetric Analysis*) - A técnica consiste no monitoramento da variação da massa de uma amostra sob ação da temperatura em diversas atmosferas. A TGA consiste numa técnica destrutiva devido as interações de: (i) eliminação de substâncias adsorvidas nos sistemas, (ii) combustão da carga orgânica em atmosferas oxidantes e (iii) a adsorção/liberação de oxigênio nos cristais já estruturados.

DTG (*Differential Thermogravimetric Analysis*) - É uma técnica numérica que descreve a derivada da curva TGA. O DTG possibilita considerar os decréscimos e acréscimos de maior relevância, vez em que as amostras podem sofrer variações não tão consideráveis durante toda a análise.

DTA (*Differential Thermal Analysis*) - É um sistema de acoplamento com o TGA e recebe o nome de análise térmica diferencial por possuir dois sensores e a diferença de respostas sobre eles. Um dos sensores é responsável para atribuir referência e outro para a resposta comportamental. Com esta técnica é possível verificar mudanças de fase, mesmo que não ocorra variação de massa, no equipamento utilizado pode-se ter duas referências (i) diferença de temperatura e (ii) fluxo térmico.

Figura 3.5 Equipamento Termogravimétrico SDT- Q600 V20.9 da marca Universal TA Instruments situado no Laboratório de Solos e Águas da UNESP do Campus Experimental de Sorocaba



3.5. Preparação da pasta cerâmica de AZO

A pasta cerâmica de AZO foi obtida com pós precursores do Método Pechini, nanoestruturados tratados a 600°C/4h. após as análises térmicas e MEV. Os pós foram moídos e classificados duplamente em peneira com espaçamento de 0,045mm. No pó obtido adicionou-se 0,25ml de etilenoglicol por 1g do pó precursor. A mistura sofreu agitação durante 4h, a fim de que pudesse obter uma suspensão com viscosidade homogênea para a deposição da pasta de AZO no disco de alumina.

3.6. Preparação do disco de alumina

Nesta tese utilizou-se o disco de alumina para dar suporte à construção do alvo. A alumina foi a cerâmica escolhida por suportar as altas temperaturas referentes aos tratamentos térmicos que o óxido de zinco seria submetido para os processos de sinterização. No entanto, há uma incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica entre a alumina e o óxido de zinco. Por isso, o substrato de alumina recebeu um tratamento denominado “ataque químico de superfície” também conhecido como *Etching*.

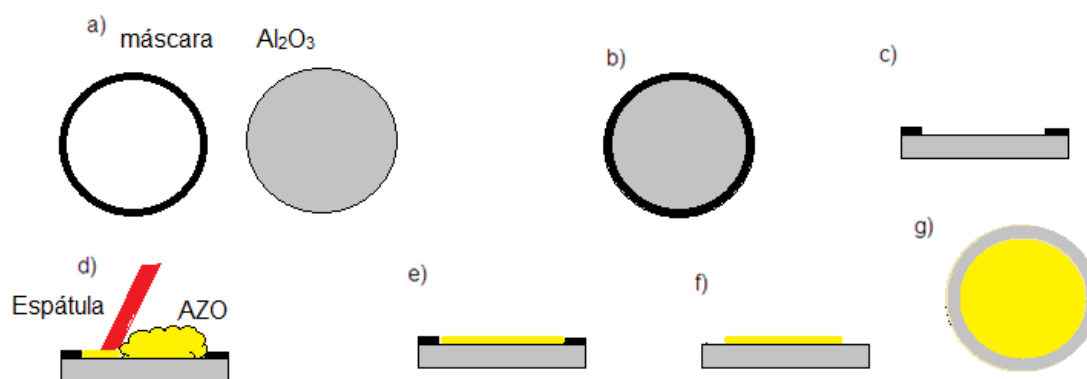
A técnica consiste na corrosão da cerâmica na presença de ácido. A corrosão ocorre ao longo de toda superfície do substrato, formando rugosidades promovendo uma melhor adesão da pasta cerâmica durante o processo de sinterização. Nesta tese, o disco de alumina foi atacado com ácido

nítrico durante 24h. Então, o disco de alumina foi lavado em agitação com água destilada para que os resíduos procedentes da corrosão pudessem ser removidos. Em seguida, o substrato foi seco em estufa na temperatura de 60°C. Para avaliar a superfície obtida no processo, foram obtidas por micrografias feitas por MEV, que serão melhor discutidas posteriormente.

3.7. Deposição da suspensão cerâmica de AZO

A deposição da pasta de AZO sobre o disco de alumina foi realizada por “demarcação por máscara adesiva” ou também conhecida por *slurry coating*. Conforme esquematizado na Figura 3.6, esta técnica consiste na colagem de uma máscara adesiva sobre uma face do substrato de alumina. Nas regiões onde o adesivo encontra-se colado há a proteção não permitindo contato da suspensão cerâmica a ser depositada. Na área vazada do adesivo é confinada a suspensão cerâmica. A suspensão cerâmica é espalhada com o auxílio de uma espátula em silicone flexível. A própria máscara atua como borda de apoio e garante o nivelamento da espessura sobre o substrato.

Figura 3.6 Processo de deposição de filmes com a demarcação de máscara adesiva. **a)** esquema superficial frontal do adesivo e substrato de alumina; **b)** colagem centralizada do adesivo no substrato **c)** vista do corte transversal da alumina com adesivo; **d)** deposição da pasta de AZO com a espátula; **e)** vista do corte transversal do disco de Alumina com o depósito de AZO; **f)** vista do corte transversal da alumina com a deposição de AZO sem o adesivo; **g)** imagem frontal da alumina com o depósito de AZO.

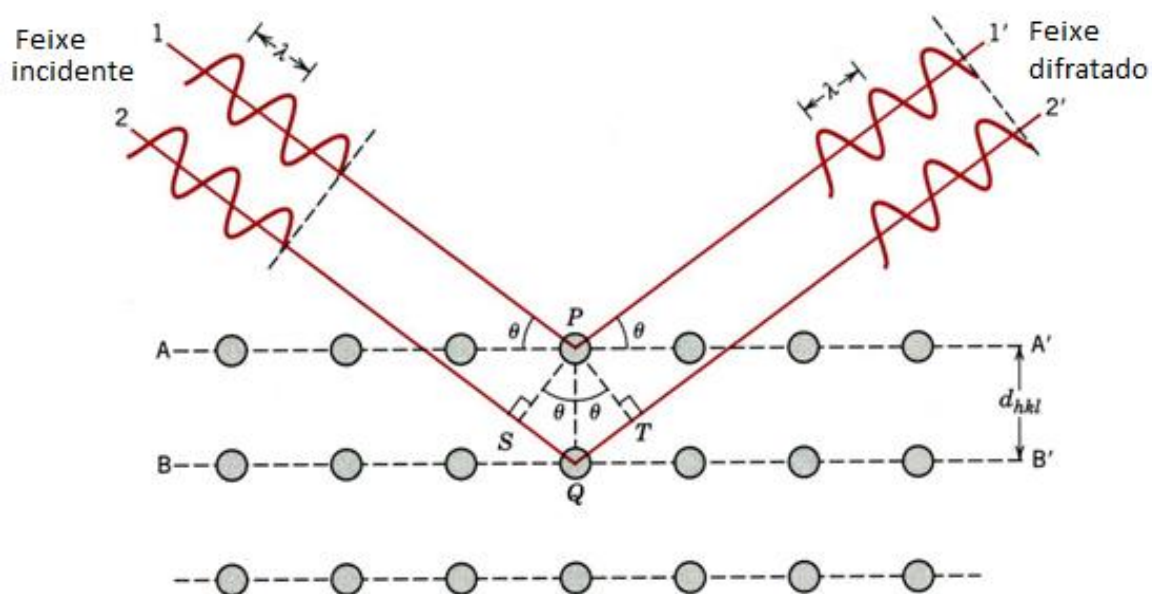


3.8. Difração de Raios-X

Uma das técnicas mais importante para a determinação da estrutura cristalina é a difração de Raios-X (DRX). Quando um feixe de Raios-X é incidido num material sólido, uma fração deste feixe é espalhada para todas as direções. O efeito de espalhamento ocorre devido aos elétrons e íons presentes na estrutura cristalina do material. Portanto, quando as distâncias entre os átomos de uma estrutura cristalina estiverem próximas ao comprimento de onda do feixe incidente, é possível observar a periodicidade das relações de fases entre os espalhamentos, e o resultado da difração de Raios-X poderá ser examinado de vários ângulos (CALLISTER, 2008)

Examinando atentamente dois planos paralelos que apresentam os mesmos índices de Miller h k e l e estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , conforme esquematizado na Figura 3.7, a Lei de Bragg, mostrada na Equação 1, estabelece a condição para que ocorra a difração de Raios-X. O efeito de difração de Raios-X é, portanto dependente do comprimento de onda do feixe incidente (λ) e da diferença de caminho percorrida pelos Raios-X (CALLISTER, 2008).

Figura 3.7: Difração de Raios-X por planos de átomos (CALLISTER, 2008).



$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

onde n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), e θ é o ângulo de incidência do Raios-X.

Além disso, o tamanho médio do cristalito (τ) pode ser determinado pela fórmula de Scherrer utilizando um pico padrão de difração de Raios-X. A fórmula de Scherrer está representada pela Equação 2:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Onde: K corresponde a um fator de forma, λ é o comprimento de onda do Raio-X, β valor da largura a meia altura do pico de difração de raio X (FWHM) e θ ângulo de Bragg. Geralmente o fator de forma tem valor típico de 0,9.

As amostras dos precursores de AZO/ZnO, tratadas termicamente a 400°C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C , foram submetidas à difração de Raios-X

(DRX), utilizando o Método do Pó, num equipamento de marca Pan Analytical, modelo Expert ,mostrado na Figura 3.8, utilizando radiação K_{α} do cobre (1,5405 Å). A radiação K_{α} do cobre é gerada com corrente de 20 mA e acelerada por um potencial de 40 kV.O equipamento faz parte do Laboratório Multiusuário da UNESP/Sorocaba. As medidas foram realizadas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo fixo de coleta de 1 s cada ângulo, no intervalo de 0 a 140 graus (2 theta). Além disso, utilizou-se de um padrão de ZnO com pureza de 99,99% para gerar calibração, que serviu de parâmetro para ser submetido ao estudo de refinamento estrutural (Método de Rietveld). O arquivo de calibração, possibilita gerar informações sobre resíduos, e/ou defasagens do aparelho, o que auxilia na otimização do refinamento estrutural.

Figura 3.8 Equipamento de DRX da marca Pan Analytical, modelo Expert, utilizando radiação K_{α} do cobre (1,5405 Å) Laboratório Multiusuário da UNESP/Sorocaba.



3.9. Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizou-se o programa PC-GSAS tendo como base de dados o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database –Database Version: December 2003) e o PDF (Powder Diffraction File- PDF2-2003 distribuido por Joint Commitee on Powder Diffraction Standarts – JCPDS).

Em linhas gerais, esse método consiste da construção matemática de um padrão de difração de Raios-X, baseando-se num modelo estrutural adotado como estrutura que se espera para o material estudado. O difratograma simulado é então comparado com o experimental cujo padrão de difração é obtido pelo método do pó num processo de varredura de ângulo passo a passo, *step scan* ou tempo fixo, com incremento 2θ constante. O conjunto de parâmetros que resulta numa menor diferença com os padrões da difração experimental possibilita informar sobre a estrutura cristalina ou um conjunto de estruturas, bem como o tamanho médio de cristalito, orientação preferencial, e análise quantitativa de fases, AQF.

Inicialmente, os dados cristalográficos do modelo estrutural, grupo espacial, simetrias, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede, são introduzidos no programa PC-GSAS. Em seguida, os parâmetros que descrevem a estrutura cristalina são refinados para minimizar a diferença entre os dois padrões de difração, experimental e simulado.

Esse processo de ajuste é conhecido como refinamento da estrutura cristalina e é feito minimizando-se a soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas a cada passo angular do padrão de

difração. O conjunto de parâmetros que resultar numa menor diferença permite informar sobre a estrutura cristalina que proporciona aquele padrão de difração. A qualidade do refinamento é definida com base em três fatores: χ^2 , R(F2) e Rw. O R(F2) (índice de Bragg) são parâmetros que indicam a qualidade do modelo (estrutura cristalina) escolhido para refinar, que foi adotado como sendo o composto que gerou o padrão de difração. Quanto menor esse índice, mais confiável é o resultado. O Rw é o índice que indica a convergência do refinamento. A diminuição do valor de Rw significa que o refinamento procede de forma que a diferença entre os padrões de difração, simulado e experimental, diminui e o final é estabelecido quando o Rw atinge um valor mínimo e não varia mais. O índice χ^2 vem da razão entre Rw e Rexp, sendo que o último é o valor estatisticamente esperado para o Rw. χ^2 é o parâmetro que indica a aderência, *goodnes of fit*, e deve estar próximo a 1,0 ao final do refinamento.

3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise morfológica dos pós e do substrato, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL Ltd., modelo JSM 1050-LA, mostrado na Figura 3.9, instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP/Campus Sorocaba apresentada pela Figura 3.9. As imagens foram geradas por elétrons secundários, e distância de trabalho de cerca de 10 mm, produzidos por feixes acelerados a 12,5 kV.

3.11. Análise Semi-Quantitativa por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Para análise semi-quantitativa da composição química por energia dispersiva de Raios-X, (EDX) foi utilizado um equipamento da marca Dry Hyper Detector EX-94410T1L11, acoplado ao MEV. A resolução é de 129 a 133 eV, Mn K- α à 3000 cps, podendo ser sensibilizados por elementos desde Berílio até o Urânio. As amostras de AZO em pó, calcinadas, posteriormente foram metalizadas por *sputtering*. Os resultados apresentados são valores médios de 10 pontos onde permaneceu por 1 min para a contagem de sinais numa área irradiada com magnificação de 300 a 600 vezes.

Figura 3.9 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL Ltd., modelo JSM 1050-LA, instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP/Campus Sorocaba



3.12. Câmara de deposição de filmes finos por Pulverização Catódica

Para a deposição dos filmes finos de AZO foi utilizado um sistema de Pulverização Catódica (*magnetron sputtering*) do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), da UNESP de Sorocaba. O sistema é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inox 304, com dimensões de 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Em seu interior, o reator é constituído de dois eletrodos paralelos entre si, sendo o eletrodo superior o porta-alvo, com dimensões de 75 mm de diâmetro e o eletrodo inferior o porta amostra com dimensões de 100 mm de diâmetro, separados por uma distância de 20 mm.

Para a deposição dos filmes finos o sistema de síntese foi evacuado utilizando uma bomba turbo e a pressão foi monitorada por um sensor tipo Baratron, para o controle do gás argônio foi utilizada válvula do tipo agulha da marca Edwards, modelo LV-10K. Como fonte de excitação do plasma foi utilizada uma fonte de potência RF, com frequência de 13,56 MHz e potência máxima de 100 W.

3.13. Análise de Espectroscopia Óptica

A espectroscopia óptica é uma técnica que possibilita verificar propriedades de transmitância, refletância e absorbância de ondas eletromagnéticas do material de interesse. Os raios transmitidos são sensibilizados por um fotodetector onde, posteriormente através de um software, é gerado um gráfico da transmitância óptica em função do

comprimento de onda. A transmitância óptica acontece quando uma fração de radiação eletromagnética, com um comprimento de onda específico, atravessa um determinado material. A transmitância é expressa pela Equação 3.

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3)$$

Onde, I_T representa a intensidade da luz transmitida e I_0 expressa a intensidade da luz incidente. Nesta tese utilizou-se o equipamento de transmitância óptica lambda 750 da marca Perkin Elmer do Laboratório de Multiusuários da Faculdade de Ciência da UNESP do Campus de Bauru, apresentada na Figura 3.10. Este equipamento possui uma fonte de deutério para comprimentos de onda entre 180 nm a 350 nm e uma fonte de tungstênio para comprimentos de onda entre 350 nm a 1100 nm. A intensidade de luz transmitida pela amostra é medida por um detector de fótons. A faixa espectral investigada foi 400nm a 750nm.

Figura 3.10 Equipamento de transmitância óptica lambda 750 da marca Perkin Elmer do Laboratório de Multiusuários da Faculdade de Ciência da UNESP do Campus de Bauru



3.14. Resistência elétrica do filme pelo método de quatro pontas

Para realizar as medidas de resistividade elétrica, nesta tese, foi utilizado o método de quatro pontas. Este método apresenta a facilidade na medição, rapidez, precisão e não é uma caracterização destrutiva (GIROTTTO *et al.*, 2002). Este método permite analisar amostras de materiais metálicos, semicondutores e filmes finos depositados sobre substratos isolantes. Segundo Girotto, as amostras analisadas podem apresentar variadas formas geométricas tais como cilíndricas, circulares, entre outras. No entanto, um fator de correção deve ser aplicado para cada forma geométrica analisada (GIROTTTO *et al.*, 2002).

Esta técnica consiste em quatro pontas ou também chamado de sondas, as quais são distribuídas igualmente de forma linear em um suporte. Para medir a resistividade elétrica do material a ser analisado, é injetada corrente elétrica e efetuada a medida de tensão elétrica. Normalmente, é utilizada uma fonte de tensão contínua (DC), ligada às pontas externas. Ao aplicar a tensão da fonte uma corrente elétrica (i) circula entre as pontas, a qual é medida através de um amperímetro em série com a fonte de tensão. Simultaneamente, as pontas internas são conectadas a um voltímetro que mede a tensão (V) gerada entre as pontas (GIROTTTO *et al.*, 2002; SMITS, 1958). Esta configuração é ilustrada na Figura 3.11.

Os filmes de AZO foram analisados por um sistema automatizado desenvolvido em *LabVIEW*, tendo como base o método de quatro pontas. O sistema utilizado pode ser observado na Figura 3.12.

Figura 3.11 Ilustração do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica.

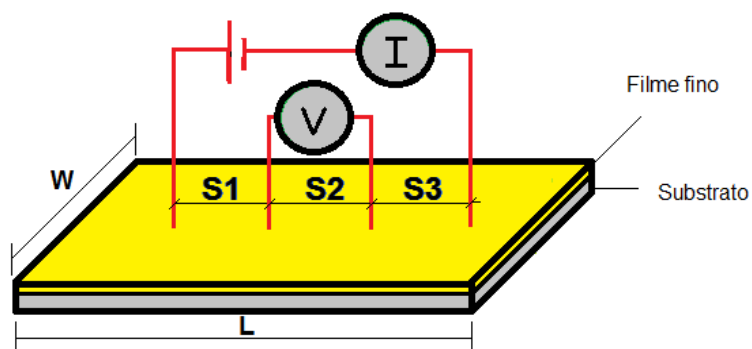
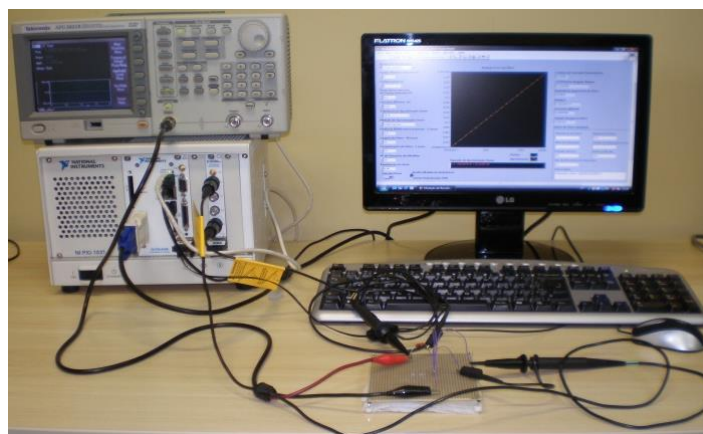


Figura 3.12 Imagem do sistema de medição por quatro pontas desenvolvido no LabVIEW, processo FAPESP nº 2008/53311-5.



Para análise de superfícies semi-infinitas, onde as pontas de prova sofrem variação de espaço entre elas, a resistividade é calculada de acordo com a Equação (4).

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}} \quad (4)$$

onde V é a tensão gerada nas pontas internas e i é a corrente gerada nas pontas externas através da fonte de tensão contínua aplicada. Porém, para as amostras que são analisadas com as pontas de prova distribuídas de forma iguais, a equação de resistividade é dada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (5)$$

Para as amostras que apresentam dimensões que não são semi-infinitas um fator de correção deve ser adicionado na Equação (6). Este fator corrige o efeito das bordas da amostra, originando uma nova Equação dada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad (6)$$

Para os filmes de AZO depositados sobre substratos isolantes com dimensões retangulares o fator de correção utilizado é dado pela Equação (7).

$$F = \frac{\pi}{\left\{ \left(\frac{\pi S}{w} \right) + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi S}{w}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi S}{w}} \right) + \left[e^{-\frac{2\pi \left(\frac{L}{S} - 2 \right) S}{w}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi S}{w}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi S}{w}} \right)}{\left(1 + e^{\frac{2\pi L}{w}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad (7)$$

onde w representa a largura do substrato e L o comprimento do substrato. Desta maneira, os valores de resistência superficial também podem ser calculados através da Equação 8:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (8)$$

onde R_s é a resistência da superfície, e t é a espessura do filme depositado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Alvos

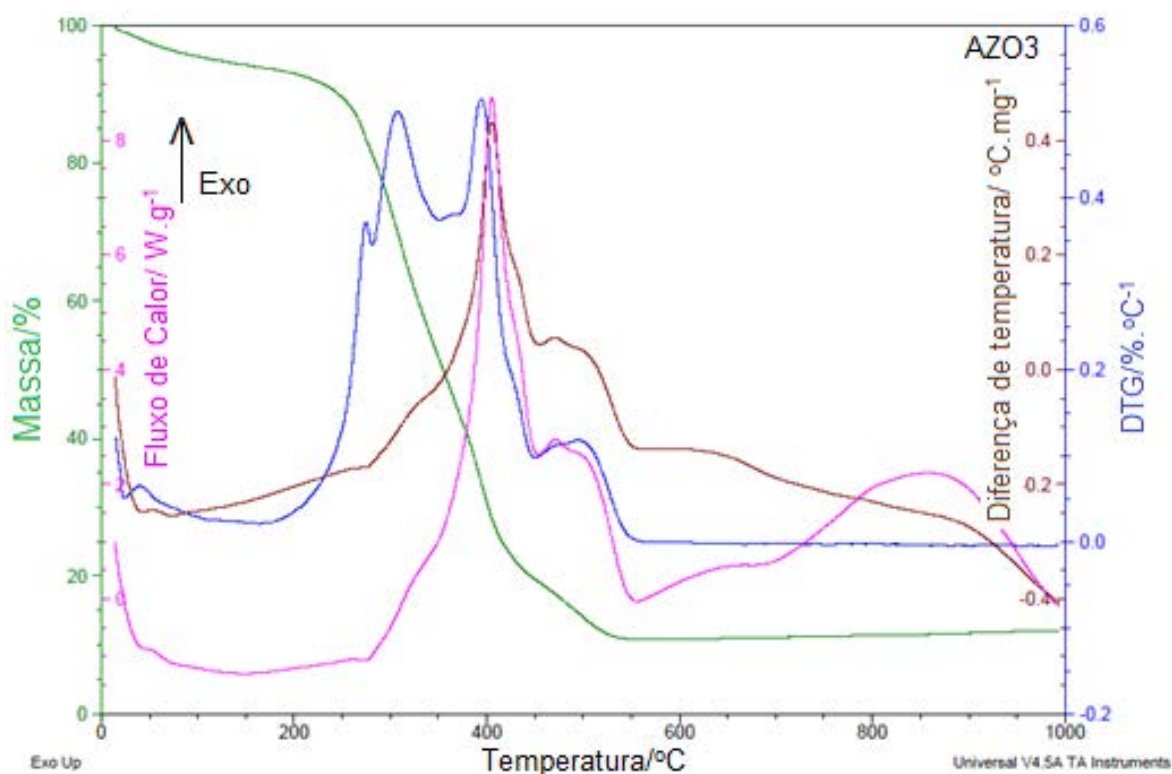
4.1.1. Análises Térmicas Simultâneas

Para as Análises Termogravimétricas (TGA) e Análises Térmicas Diferenciais (DTA), foram utilizados pós precursores do óxido de zinco provenientes do processo sol-gel onde foram previamente calcinados com aquecimento de 5°C/min num patamar de 200 °C durante 4 horas. Este pó, foi moído e classificado por uma peneira de abertura de 0,045mm (400 *meshes*) onde foi depositado 3mg em *ependorf* para evitar contato com a umidade. Para as análises térmicas foram selecionadas as composições AZO3 e ZnO. Com a análise, pôde-se elucidar os processos físicos e químicos para uma faixa de aquecimento de 50 °C a 1000 °C em atmosfera ar a uma taxa de 10 °C.min⁻¹.

As Figura 4.1 e Figura 4.2 apresentam o conjunto de análises TGA, DTG e DTA para o comportamento dos precursores de AZO/ZnO.

Com referência na Figura 4.1 percebe-se uma redução de aproximadamente 90% da carga orgânica do pó precursor. A carga orgânica inicial pode variar muito de uma síntese para outra, devido as condições diversas de volatilidade e poliesterificação da resina durante a rota pelo Método Pechini.

Figura 4.1 Análises Térmicas Simultâneas para a composição AZO3. Na cor verde a Análise termogravimétrica (TGA), em azul Derivada da Curva TG (DTG), nas cores rosa e marrom Análises Térmicas Diferenciais nas modalidades (i) Fluxo de Calor e (ii) Diferença de Temperatura.



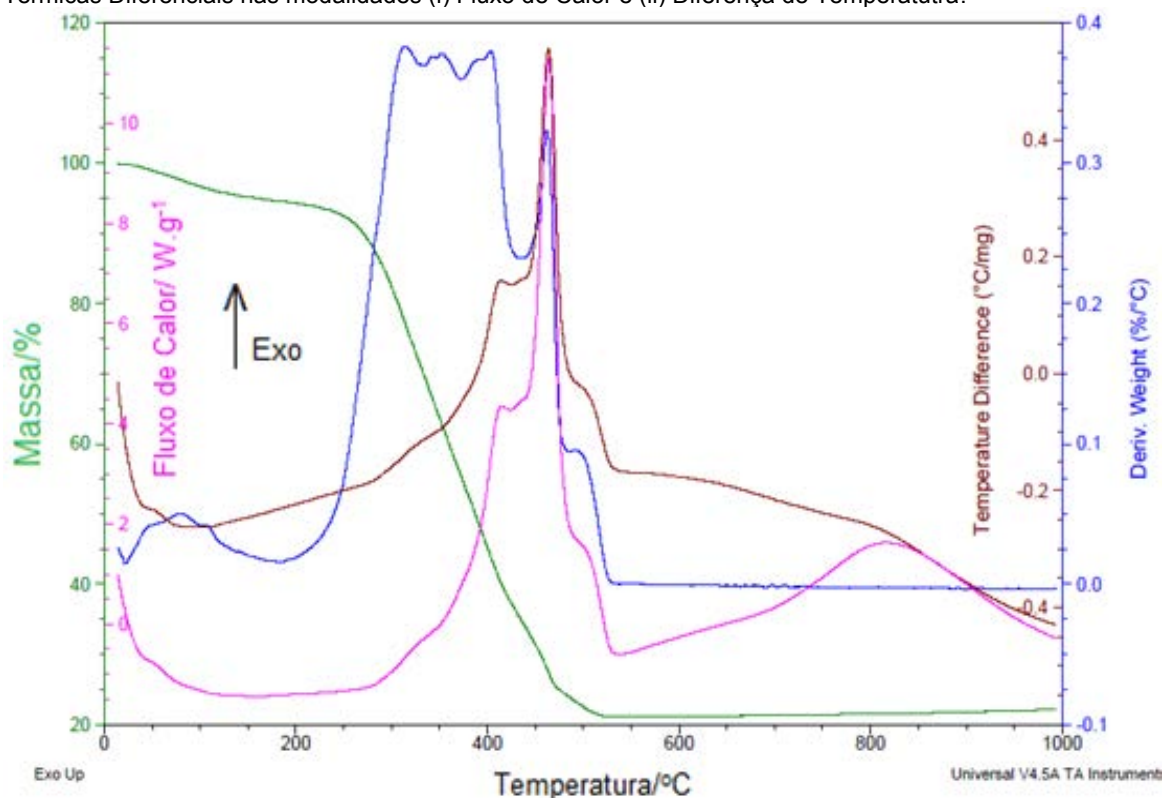
Na Figura 4.1, apresenta-se a amostra do precursor de AZO3, que revela em sua curva DTA, um vale endotérmico entre a faixa de $\sim 60^{\circ}\text{C}$ a 200°C . Este intervalo corresponde a evaporação contínua de solventes, inclusive da água, amônia entre outros compostos moleculares que se encontravam ainda adsorvidos na amostra.

Outro intervalo importante é a decomposição do carbonato de zinco (ZnCO_3), que gera pico na temperatura de $\sim 300^{\circ}\text{C}$, uma vez que a decomposição de carbonatos já é prevista pelo Método Pechini.

Sequencialmente há combustões por volta de 400°C , demonstrada pelas curvas DTA, revelando pico exotérmico neste intervalo, liberando assim CO_2 e CO sequenciado na temperatura de 500°C , onde percebe-se outro pico exotérmico, eliminando carga orgânica remanescente.

A partir de 550°C, pelo gráfico TGA, percebe-se uma estabilização da massa, neste mesmo ponto, possui um vale endotérmico. O vale endotérmico pode indicar o início da estruturação da fase wurtzita que será discutida nas análises de DRX.

Figura 4.2 Análises Térmicas Simultâneas para a composição ZnO. Na cor verde a Análise termogravimétrica (TGA), em azul Derivada da Curva TG (DTG), nas cores rosa e marrom Análises Térmicas Diferenciais nas modalidades (i) Fluxo de Calor e (ii) Diferença de Temperatura.



Na Figura 4.2, são percebidas, praticamente, as mesmas características termogravimétricas observadas pela Figura 4.1. Contudo, a análise térmica simultânea conjunta das amostras mostram que há alguma interação na estrutura wurtzita na temperatura ~800°C que revela um pico exotérmico. Este pico pode estar associado à perda de oxigênio na rede cristalina, ou alguma conformação em seus parâmetros de rede ou mudanças na nanoestrutura ou até mesmo durante o processo de sinterização. Tais assuntos, serão melhor

discutidos pelas Análises de DRX e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld (REMR).

4.1.2. Análises de Difração de Raios-X (DRX)

Após as análises térmicas, foram estabelecidas temperaturas estratégicas para melhor compreender sobre a estruturação da fase wurtzita, como já mencionado anteriormente.

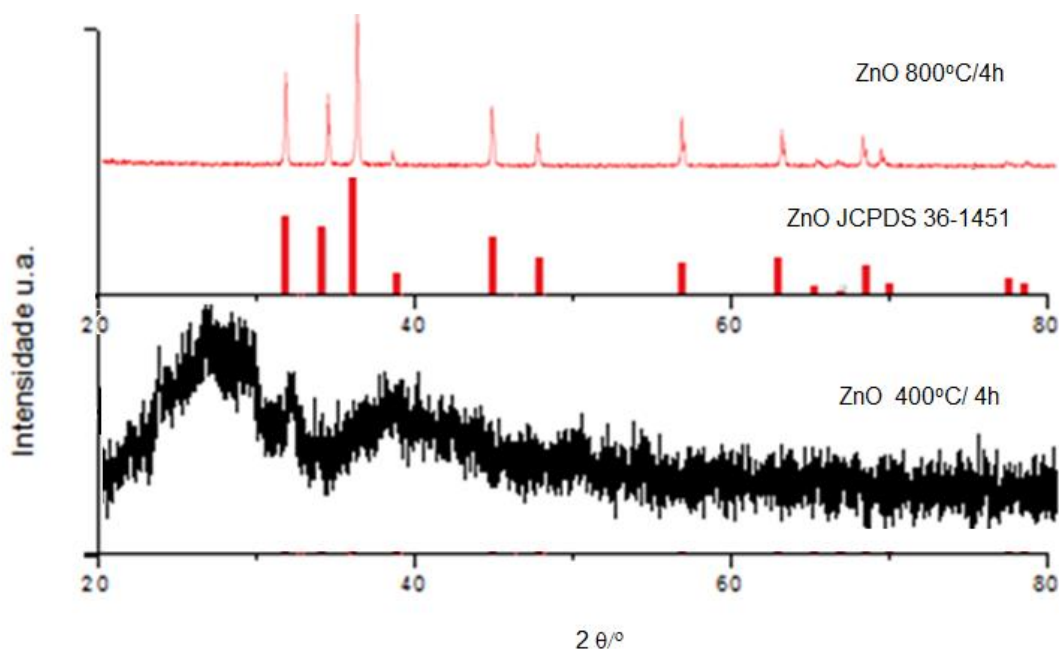
Após a moagem, os pós precursores foram classificados em duas vezes com peneiras, com a malha de abertura de 0,045mm. Posteriormente, o material foi colocado num suporte de inox próprio do difratômetro.

Devido as características observadas, nas análises térmicas, foram escolhidas as temperaturas: 800, 1000, e 1200°C. Além destas temperaturas, foi necessário fazer também uma análise de DRX no precursor de AZO/ZnO, na temperatura de 400°C, para confirmar a ausência da fase wurtzita.

Como pode-se observar na Figura 4.3, ainda não houve a estruturação de fase no tratamento térmico na temperatura referida. Este comportamento já era previsto, como já discutido pelas análises térmicas. O comportamento amorfo se estendeu a todos os precursores estudados: AZO1, AZO2, AZO3 e ZnO que foram tratados na temperatura de 400°C.

Pode-se observar que nos tratamentos realizados a temperatura de 800°C, apontados ainda na Figura 4.3, que as composições já se encontravam estruturados na fase wurtzita conforme a base cristalográfica JCPDS 36-1451.

Figura 4.3 Difratoograma da amostra ZnO tratada termicamente a 400 °C/4h, e 800°/4h , comparados com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451



Ao observar o resultado de DRX para os óxidos que receberam tratamento em temperaturas superiores, 1000 e 1200°C, pode-se destacar que houve um considerável aumento de cristalinidade dos precursores comparados ao tratamento térmico de 800°C. Visto que os picos principais se estreitaram levemente e houve um acréscimo da intensidade relativa e com isso observa-se aumento de cristalinidade.

As análises de DRX feitas para as composições tratadas a 800°C foram refinadas pelo Método de Rietveld. No entanto os valores de refinamento não foram bons, tendo χ^2 variando entre 3,8 e 5. Nesta circunstância, não haveria ainda homogeneidade de orientações cristalográficas preferenciais. Além disso, foi identificado que nos materiais tratados numa temperatura superior, houve uma maior intensidade dos picos e uma pequena redução do alargamento dos mesmos, o que pode indicar o aumento da cristalinidade destas fases.

Também foi utilizado o Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld também nas análises dos DRX dos pós com tratamento térmico de 1200°C que está coerente com alguns trabalhos. Estes trabalhos sugerem que o melhor tratamento térmico se dá acima de 1300°C. No entanto, acima desta temperatura, há uma maior tendência também da formação das fases alumina e/ou aluminato de zinco.

O refinamento permitiu uma melhor avaliação composicional, dentre eles pode-se destacar os parâmetros de rede, identificação de fases secundárias, bem como sua quantificação além da densidade. Todos os refinamentos realizados tiveram uma boa coerência entre os valores observados nas análises DRX com aquelas simuladas, sendo que os valores de χ^2 variaram entre 1,023 e 1,442.

Os padrões das amostras de ZnO, AZO1, e AZO2, tratados a 1200°C, não apresentaram picos característicos de impurezas tais como aluminato de zinco e alumina como citados na literatura, (ZHIWU et al., 2014). Segundo Zhiwu e colaboradores, observa-se uma completa difusão dos íons alumínio na rede cristalina da wurtzita, formando assim, uma solução sólida.

Mesmo nas outras composições AZO3 e AZO4, os resultados de DRX indicaram que não há picos sobressalentes para impurezas quando é observado o aumento do alumínio dopado. Além disso, os espectros mostram picos de difração muito estreitos, o que sugere alta cristalinidade em todas as composições estudadas contrariando alguns trabalhos (SHANMUGAM, et al., 2010 MERCURIO, 2010) sendo que nestes artigos reportam que o aumento de átomos de dopantes decresce de forma significativa a cristalinidade do material. Todas as composições obtiveram tamanhos de cristalitos

homogêneos, havendo uma sobreposição dos picos principais entre os compostos sintetizados.

Na Tabela 4.1 está indicado que os parâmetros de rede a e c diminuí gradativamente com o aumento dos íons de alumínio. Segundo Zhiwu e colaboradores, (ZHIWU et al., 2014), este fato deve-se a diferença de raio iônico de alumínio: 0,053 nm e íon zinco 0,074 nm. Devido ao menor raio iônico de alumínio, quando estes substituem os íons de zinco nos sítios pertencentes a wurtzita, a ligação Al-O é mais forte do que a ligação de Zn-O, o que também auxilia na contração do parâmetro de rede.

Na Tabela 4.1, observa-se também um aumento dos parâmetros a acima da dopagem de 2%at de alumínio, conforme observado nos parâmetros de rede a e c ao analisar as composições AZO3 e AZO4. Yoon e colaboradores (YOON et al., 2002) relataram que a solubilidade sólida de átomos de Al no ZnO é baixa, sendo que esta é observada até 2%.

Frente a esta observação, foi necessário realizar a análise quantitativa de fases (AQF) pelo Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld para verificar a presença de possíveis fases secundárias. Ao realizar as análises quantitativas de fase, observou-se que realmente não havia nenhuma fase secundária tais como alumina ou aluminato de zinco nas composições AZO1 e AZO2. Já nas composições AZO3 e AZO4, determinou-se respectivos traços gradativos da presença de aluminato de zinco 0,3% e 0,8% valores menores do que os valores apontados por Neves e colaboradores (NEVES et al. 2012, 2014), que apontam valores dentre 3 a 5%.

A formação de fases secundárias pode estar aliada ao tratamento térmico o que é coerente que, por volta da composição AZO2, está um ponto

de saturação de alumínio na rede wurtzita como citado por Yoon e seus colaboradores (YOON, et al 2002). Acima desta composição há, preferencialmente, tendência de formar a fase aluminato de zinco sob estrutura de espinélio.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, estão os refinamentos estruturais. Pode-se verificar traços da presença do aluminato de zinco, onde pode-se comparar com padrões de difração que melhor descreve os picos do aluminato na Figura 4.7. e Figura 4.8 ocorridos nesta tese.

Alguns trabalhos (SHANMUGAM et al., 2010; MERCURIO, 2010) mostram também valores, com dopantes diferentes tais como cobalto e cobre, que há um ponto máximo de aumento do parâmetro de rede, estes trabalhos atribuem estas flutuações de valores devido ao surgimento de fase secundária o que também converge para as análises feitas na presente tese.

Tabela 4.1 : Valores obtidos pelo Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld a 1200°C

	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	Densidade	O (%)	ZnAl ₂ O ₃ (%)
ZnO	3,249669	5,203430	47,588	5,595	85,2	0
AZO1	3,250155	5,204506	47,612	5,607	90,2	0
AZO2	3,250642	5,205582	47,636	5,619	93,0	0
AZO3	3,249603	5,204609	47,599	5,621	93,1	0,3
AZO4	3,248565	5,203676	47,558	5,621	93,2	0,8

* (O (%)) porcentagem de oxigênio em sua respectiva posição na fase wurtzita)

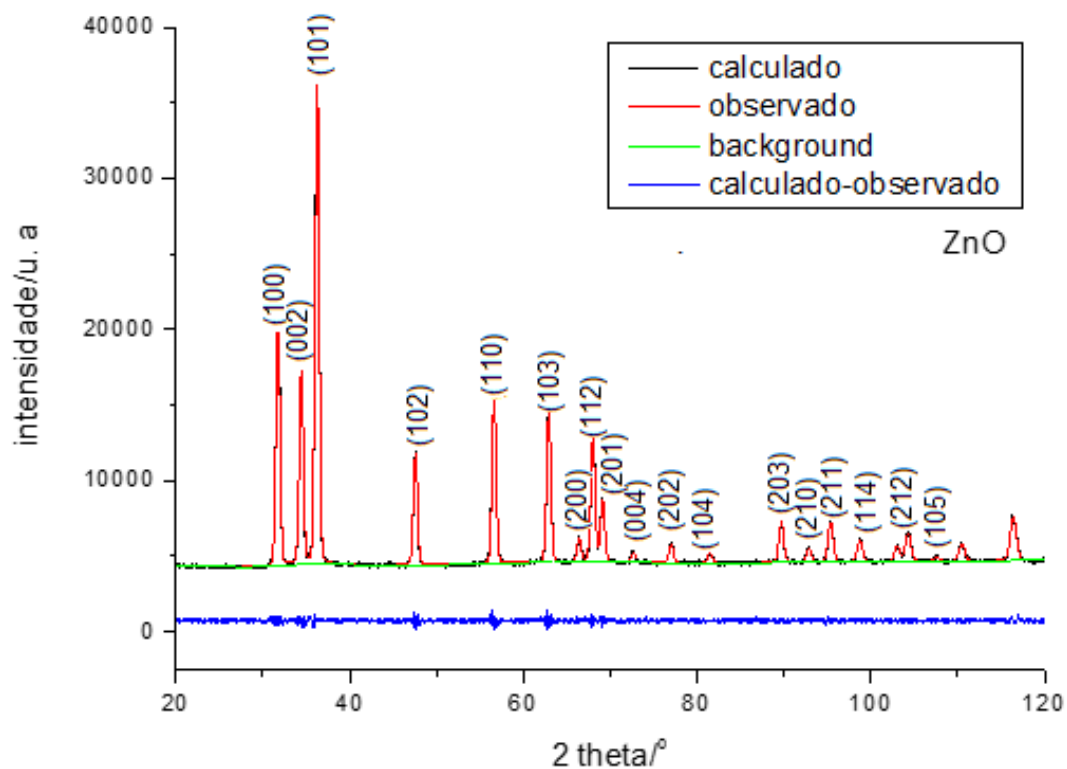
É importante ressaltar que os refinamentos pelo Método de Rietveld, são executados a partir dos íons com seus estados de oxidação já previstos durante as suas operações. Sendo assim, espera-se que dentro da cela unitária não simule os átomos intersticiais, e que deve haver a prevalência de

defeitos do tipo lacuna, em especial, nos sítios que deveriam ser ocupados pelo oxigênio observando a variação percentual da concentração de oxigênio nas amostras. A Tabela 4.2 apresenta valores comparativos entre íons e átomos envolvidos.

Tabela 4.2 Valores dos raios das espécies atômicas e iônicas envolvidos

Espécie	Raio (nm)	Massa atômica (u)
Al	0,143	26,98
Al ⁺³	0,050	26,98
O ⁻²	0,140	16,00
Zn	0,133	65,38
Zn ⁺²	0,074	65,38

Figura 4.4 Difratograma da amostra ZnO tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.



Na Figura 4.4, observa-se ausência de fases secundárias, visto os padrões utilizados no refinamento estrutural. Também pode ser observado qualitativamente sobre os picos principais. Os mesmos são estreitos e alta intensidade sendo que estas características são observadas também em todos os outros padrões de difração obtidos conforme as Figuras 4.5, 4.6, 4.7, e 4.8.

Nas Figura 4.7 e 4.8 observa-se padrões de alto grau de cristalinidade, não sendo possível a percepção de qualquer outra fase. O que confirma com os dados da literatura que apontam que o óxido de zinco em até 2%at tenderia a um ponto de saturação, ou de maior dificuldade de adesão de átomos de alumínio.

Figura 4.5 Difratoograma da amostra AZO1 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.

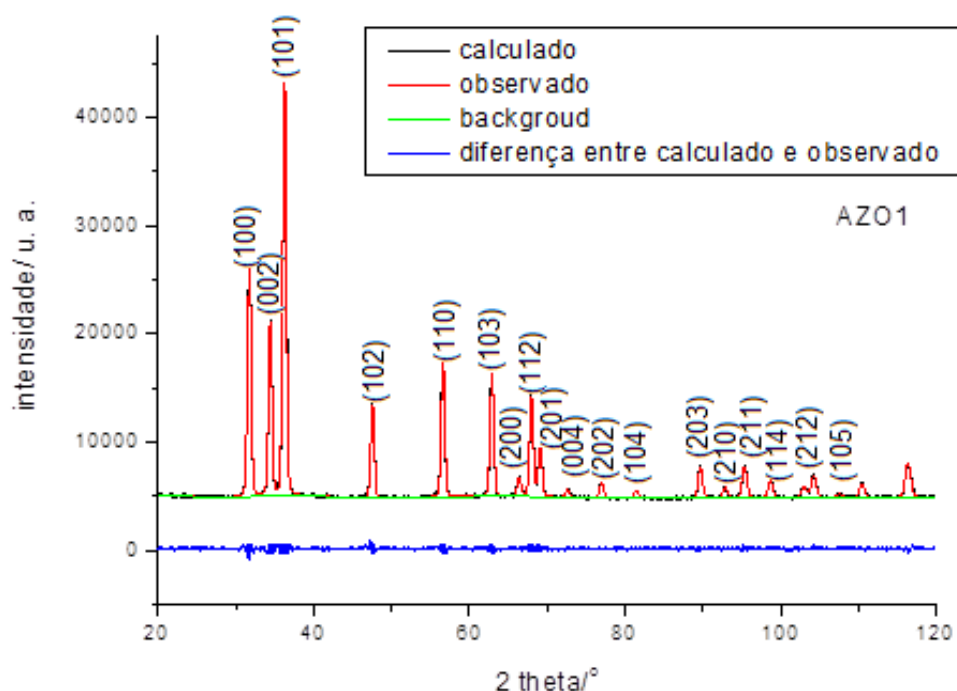


Figura 4.6 Difractograma da amostra AZO2 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.

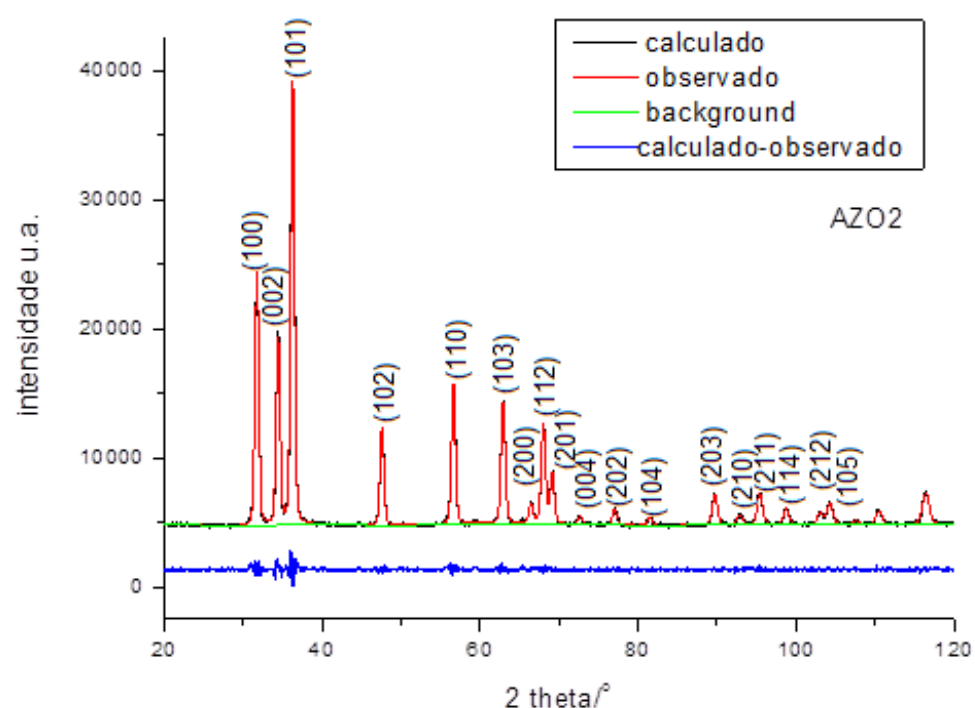


Figura 4.7 Difractograma da amostra AZO3 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles. *Fase de Aluminato de Zinco.

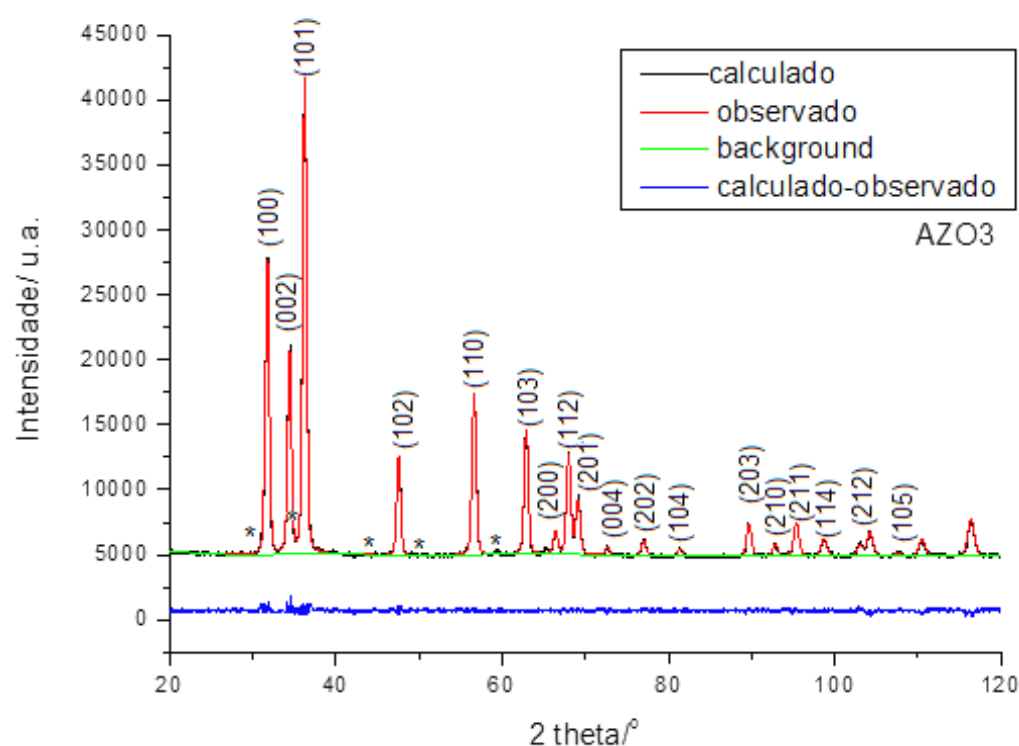
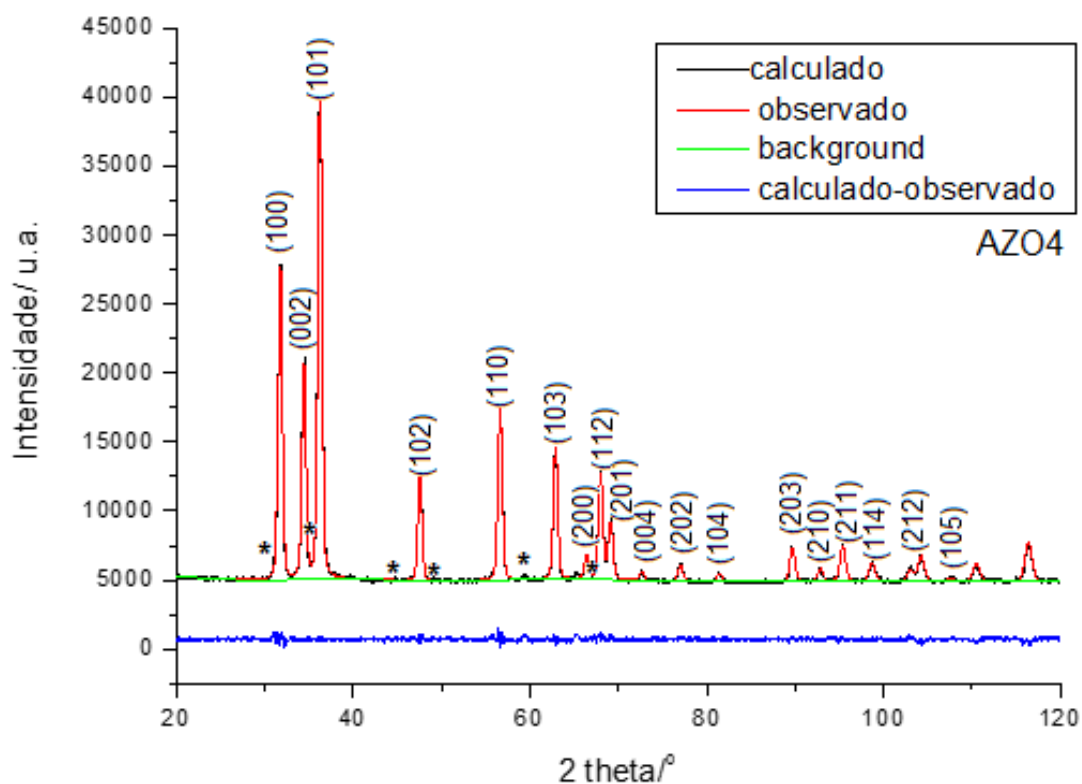


Figura 4.8 Difratoograma da amostra AZO4 tratada termicamente a 1200 °C. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles *Fase de Aluminato de Zinco.



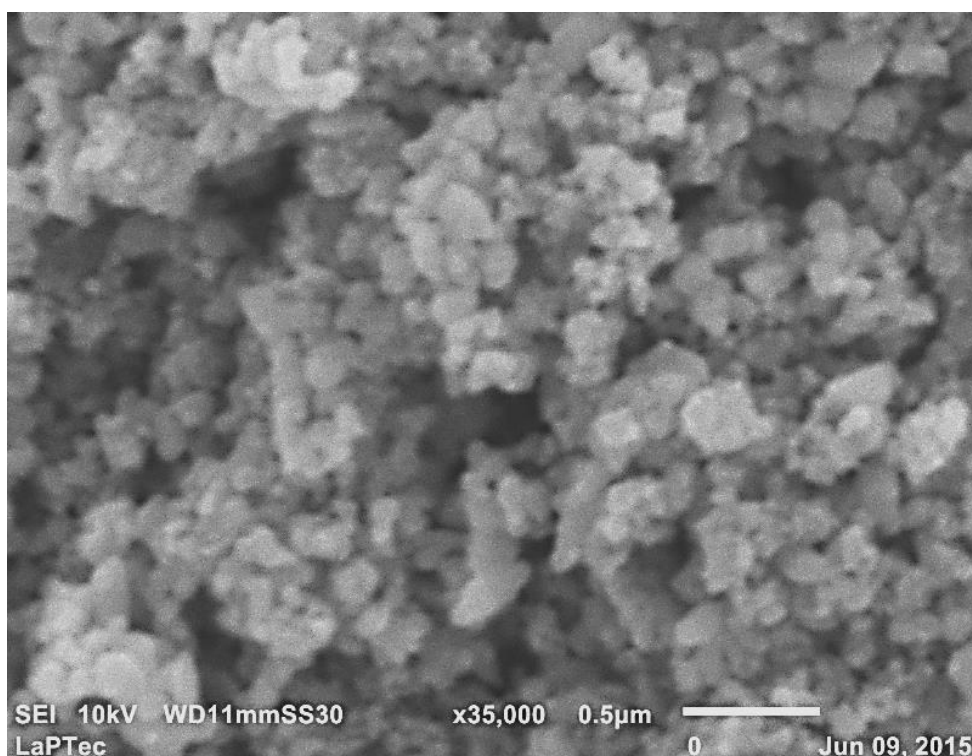
Pelas análises de DRX, pôde-se observar a alta cristalinidade da cerâmica obtida em todas as composições. Considera-se que o tamanho de cristalito e intensidades tem valores praticamente iguais, mais observados nas amostras acima de 1000°C. O refinamento estrutural, pelo Método de Rietveld, possibilitou simular os parâmetros de rede dos pós de AZO já estruturados. Além disso, o refinamento pôde elucidar o número de vacâncias nos sítios de oxigênio da fase wurtzita.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A suspensão cerâmica foi sintetizada a partir do pó tratado a 600°C. O tratamento foi escolhido segundo os dados obtidos pelas análises térmicas, como mencionado anteriormente, no intervalo de temperatura de 500 a 600°C onde observou-se a eliminação dos orgânicos remanescentes da síntese.

Os pós foram moídos manualmente em almofariz e pistilo de ágata. O processo foi realizado a fim de obter pós menores que possibilitassem melhores condições de homogeneidade para o processo de sinterização e/ou conformação. Os pós desta forma foram classificados por duas vezes em peneira abertura de 0,045mm. Onde obteve-se grãos conforme a Figura 4.9.

Figura 4.9 Micrografia obtida por MEV, do pó de ZnO obtido a 600°C/4h, moídos e classificados em peneira com abertura de 0,045mm, com magnificação de 35000vezes.



Para todas as composições estudadas, houve granulometria semelhante ao da apresentada pela Figura 4.9, onde pode-se verificar grãos em torno de

50 a 150nm, que está coerente com as propriedades exigidas para a confecção de alvos de AZO como cita Neves e seus colaboradores (NEVES et al. 2012, 2014) em seus artigos propõe que estas dimensões dos grãos favorecem, positivamente, a sinterização dos grãos de AZO com densidade homogênea.

4.1.4. Análise superficial do disco de alumina

O etilenoglicol somado aos pós obtidos possibilitou a síntese de uma suspensão de alta viscosidade e de aparência homogênea, que pode favorecer a deposição da cerâmica de AZO em substrato de alumina pela técnica de deposição em demarcação por máscara adesiva. Esta técnica de deposição consiste na demarcação por adesivos para o confinamento da suspensão cerâmica. Nota-se, na Figura 4.11, imagens do filme espesso de ZnO sobre o substrato de alumina, constituindo o alvo. Este filme foi depositado como suspensão cerâmica, seco em mufla de 60°C, e calcinado a 1200°C/h. Neste caso, o substrato de alumina já havia recebido tratamento de ataque químico de superfície, realizado devido a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica, como mencionado anteriormente, houve a necessidade de promover o tratamento de ataque químico de superfície no substrato.

A Figura 4.10, é uma micrografia obtida por MEV, da superfície do substrato de alumina sem o tratamento de ataque químico de superfície e pode ser comparada com a Figura 4.11, mostrando que o ataque químico promoveu ranhuras no substrato melhorando a aderência do filme espesso junto ao substrato.

Figura 5.10 Micrografia obtida por MEV do substrato de alumina sem o tratamento de ataque químico de superfície

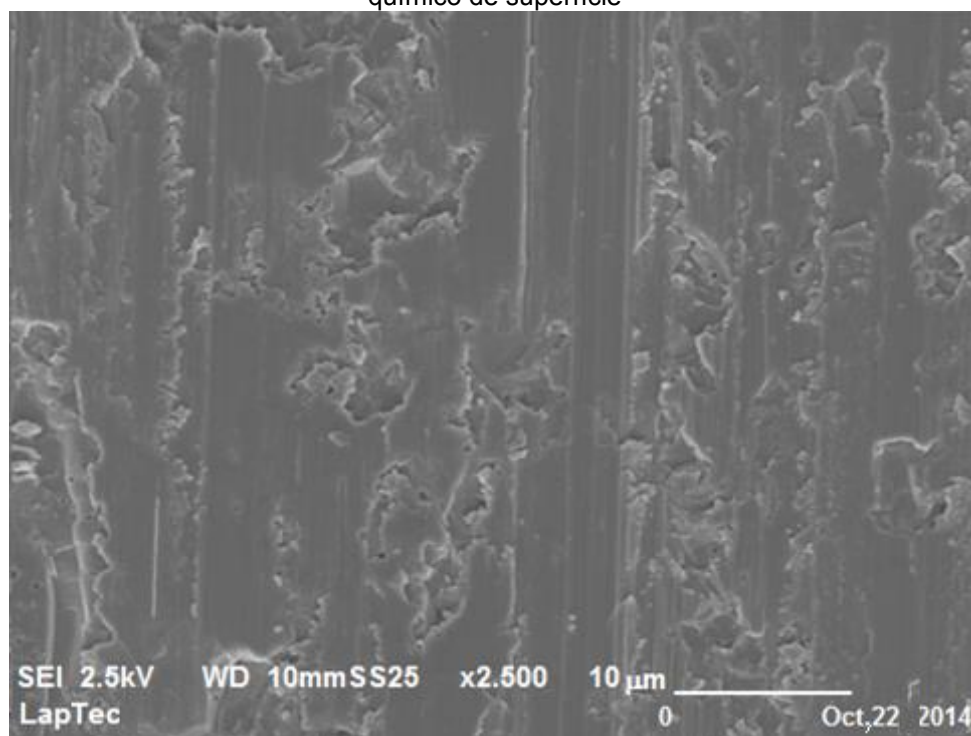
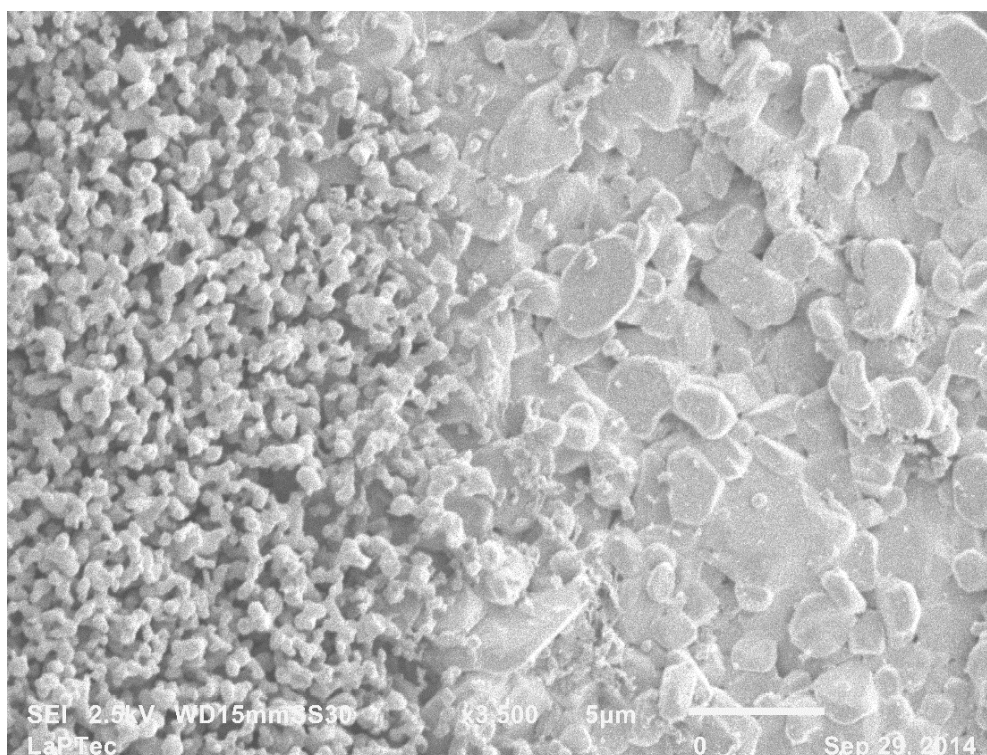


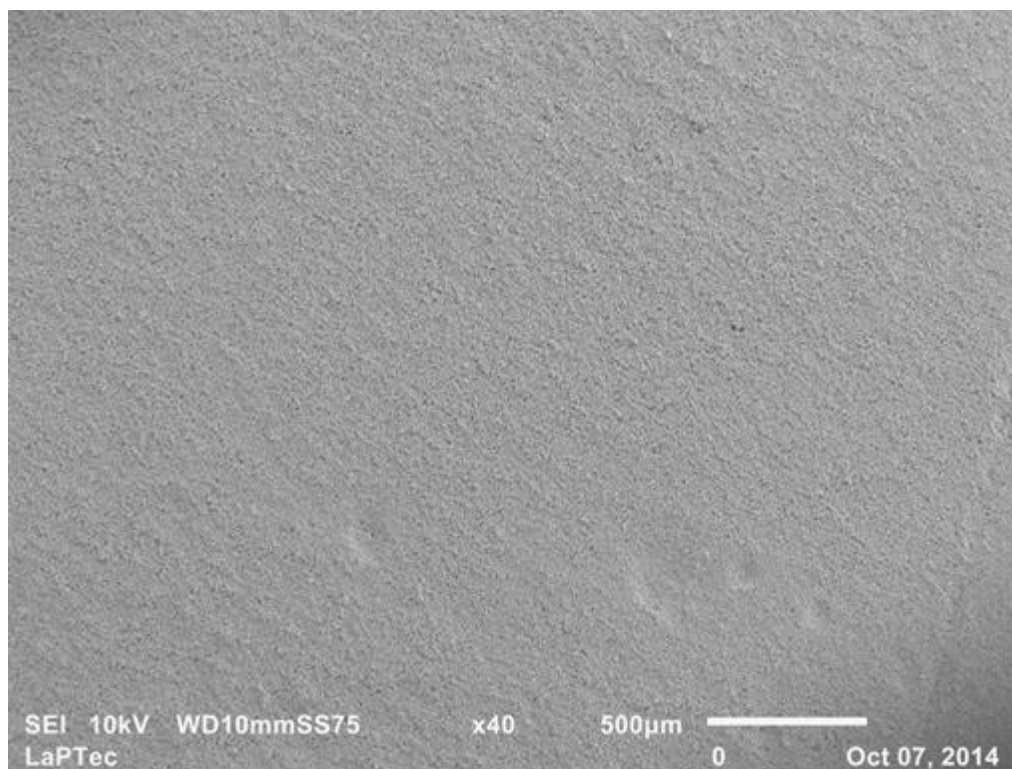
Figura 5.11 Micrografia obtida por MEV do pó de ZnO (à esquerda) depositado sobre o substrato de alumina já submetido ao tratamento de ataque químico de superfície (à direita).



4.1.5. Análise do filme espesso de AZO depositado

A Figura 4.12, mostra a superfície do filme de AZO depositado no substrato já recebido o tratamento de ataque químico de superfície. Como pode-se observar na Figura 4.15, a superfície não apresentou trincas mostrando que o tratamento superficial como a deposição em demarcação por máscara adesiva, foi bem-sucedida. No entanto, apenas após a utilização do filme espesso como alvo, poderá indicar se a morfologia apresentada pelo alvo, em forma porosa, será adequada, uma vez em que na literatura afirma que os melhores desempenhos são correlacionados pela densidade homogênea do Alvo.

Figura 4.12 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO₃ depositado sobre o substrato de alumina. A micrografia está com uma abrangência maior para avaliar trincas.



As Figuras 4.13, 4.14, 4.15, e 4.16, mostram respectivamente o tratamento térmico de 1000°C/2h para as composições ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3. Nas figuras citadas, pode-se observar que conforme há o aumento da concentração de alumínio, há uma maior dificuldade da sinterização. Observando que na Figura 5.16, onde o óxido não possui carga de alumínio dopante, os grãos possuem uma melhor homogeneidade e de aparência que tende a ser globular e lisa.

Figura 4.13 Micrografia obtida por MEV do pó de ZnO depositado sobre o substrato de alumina com tratamento térmico de 1000°C/2h.

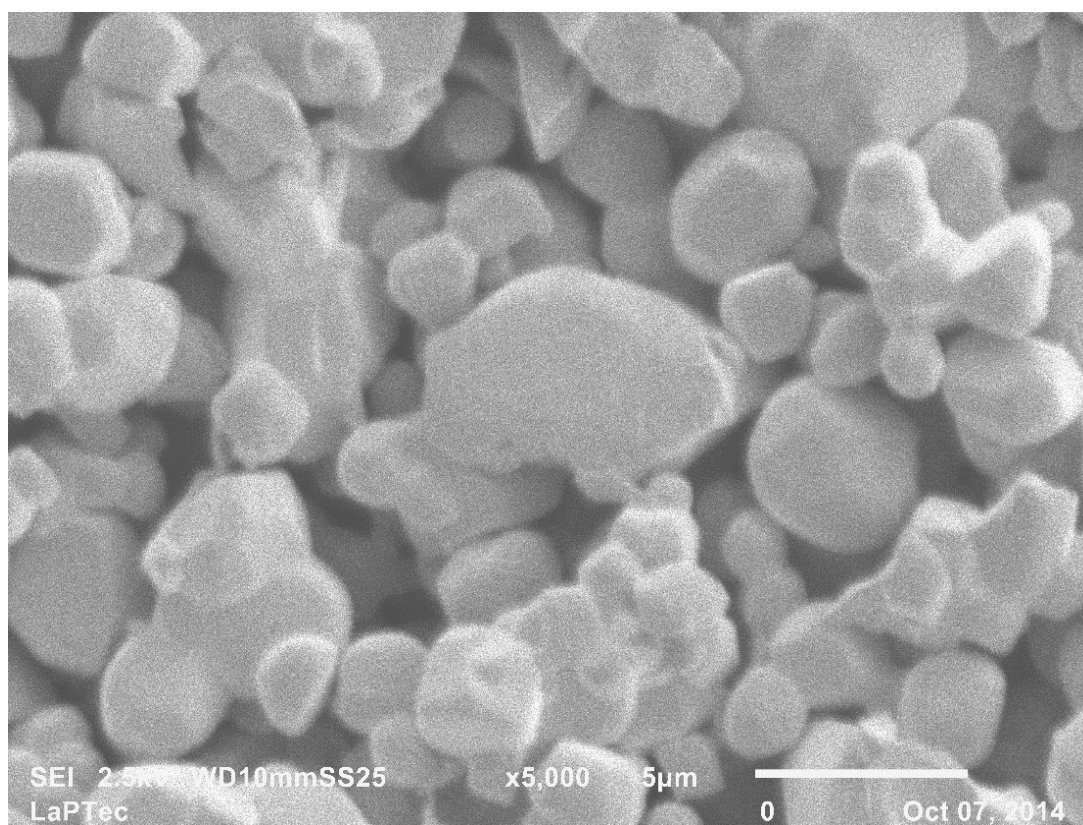


Figura 4.14 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO1 depositado sobre o substrato de alumina. com tratamento térmico de 1000°C/2h.

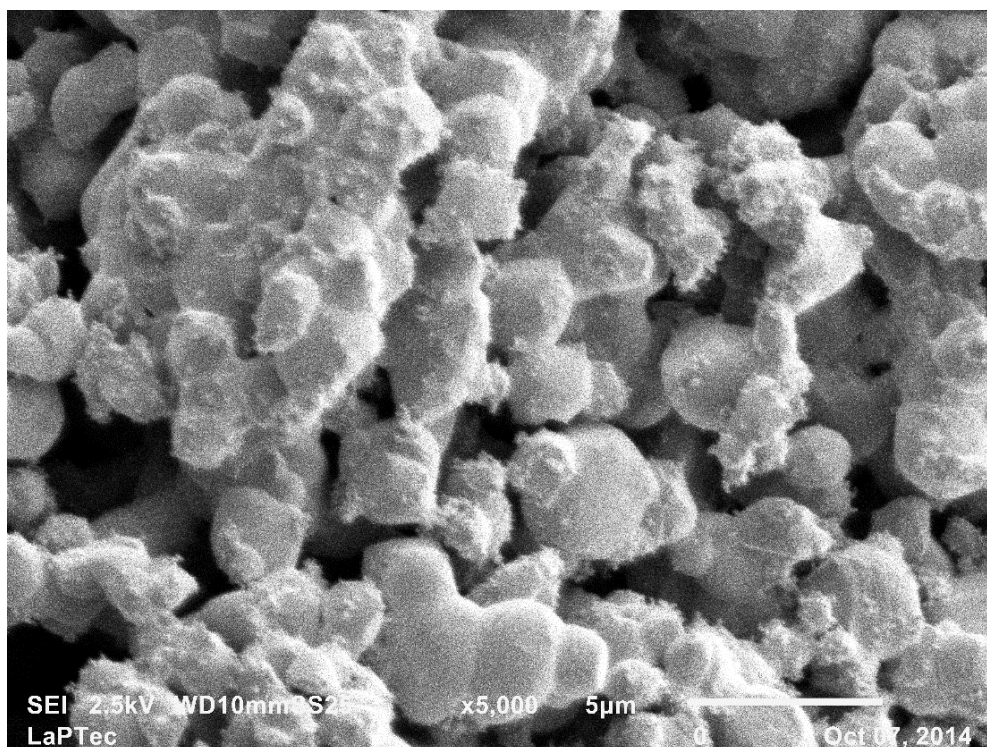


Figura 4.15 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO2 depositado sobre o substrato de alumina. com tratamento térmico de 1000°C/2h.

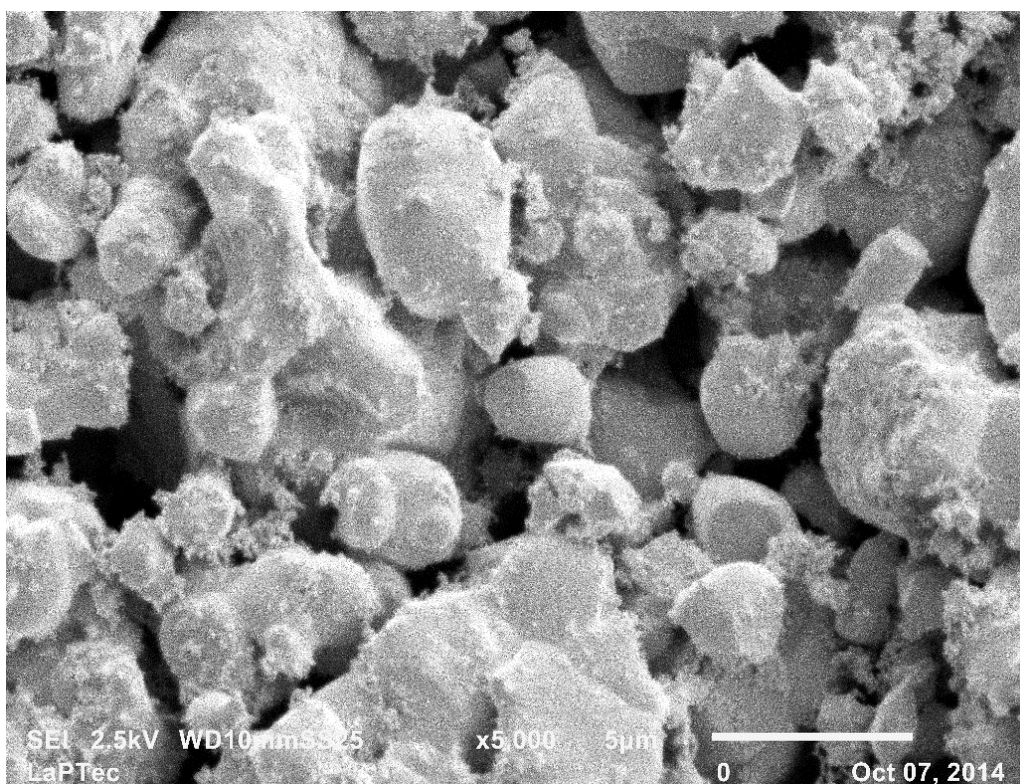
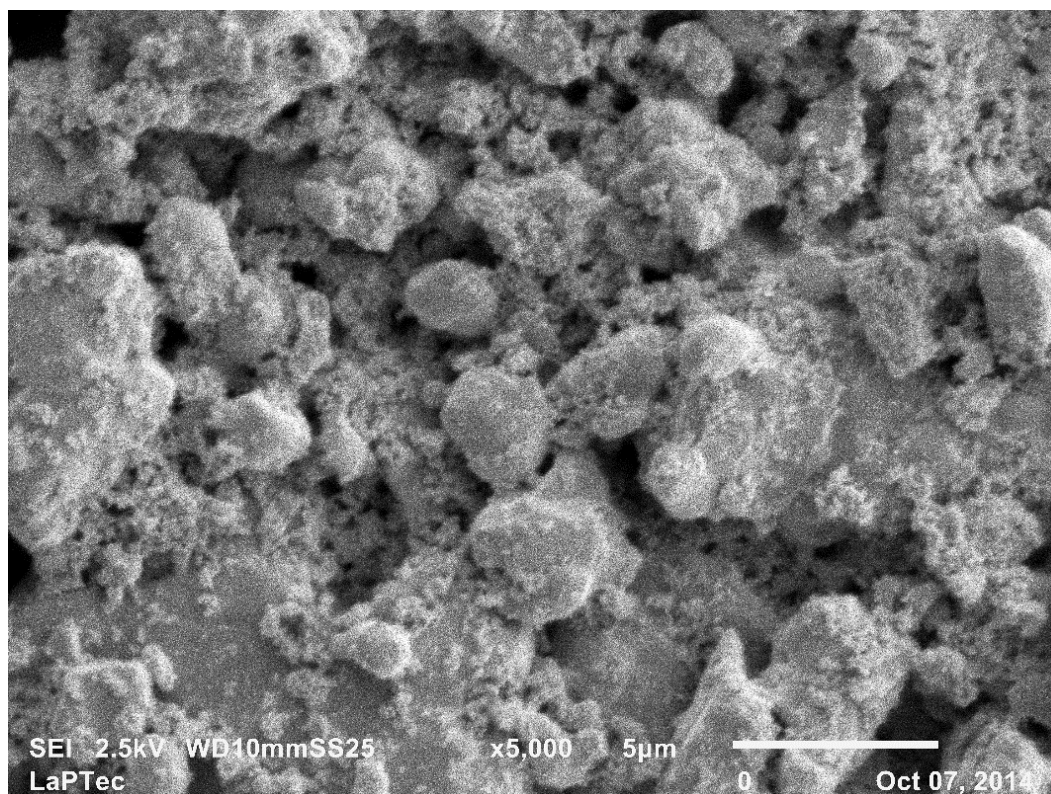


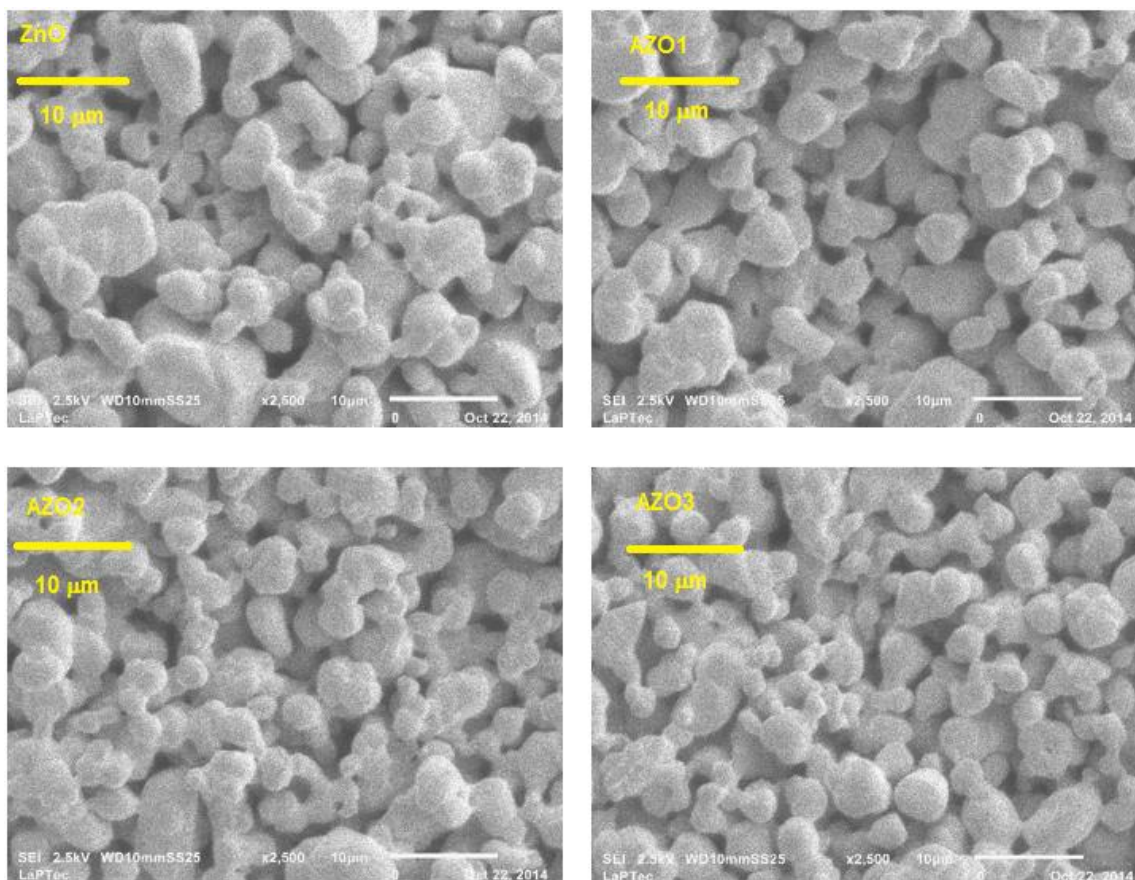
Figura 4.16 Micrografia obtida por MEV do pó de AZO3 depositado sobre o substrato de alumina. com tratamento térmico de 1000°C/2h.



A Figura 4.17, mostra um conjunto de imagens dos pós ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3, sinterizados com rampa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 4 horas e arrefecimento de 5°C/min.

É possível observar, pelas imagens obtidas por MEV, que houve um maior crescimento e sinterização entre os grãos do filme espesso de AZO em função do tempo de tratamento térmico.

Figura 4.17 Micrografia obtida por MEV dos pós sinterizados tratamento térmico de 1200°C/4h. Direita superior ZnO, Esquerda superior, AZO1, Direita inferior, AZO2 e Esquerda inferior, AZO3.



4.1.6. Análise semi-quantitativa por energia dispersiva de Raios-X

Para verificar os valores composicionais da síntese e da simulação feita pelo refinamento estrutural pelo método de Rietveld, os precursores de AZO/ZnO foram submetidos a análise semi-quantitativa por energia dispersiva de Raios-X. A análise comprovou os valores esperados pela síntese assim como está coerente com os dados obtidos pelo refinamento estrutural pelo Método de Rietveld. A flutuação de valores pode ser atribuída, ao erro das contagens obtidas pelo equipamento, assim como também da própria síntese, visto que os nitratos são altamente higroscópicos e podem adsorver água da atmosfera durante a pesagem. Para tanto, a Tabela 4.3, mostra os valores comparados entre as composições.

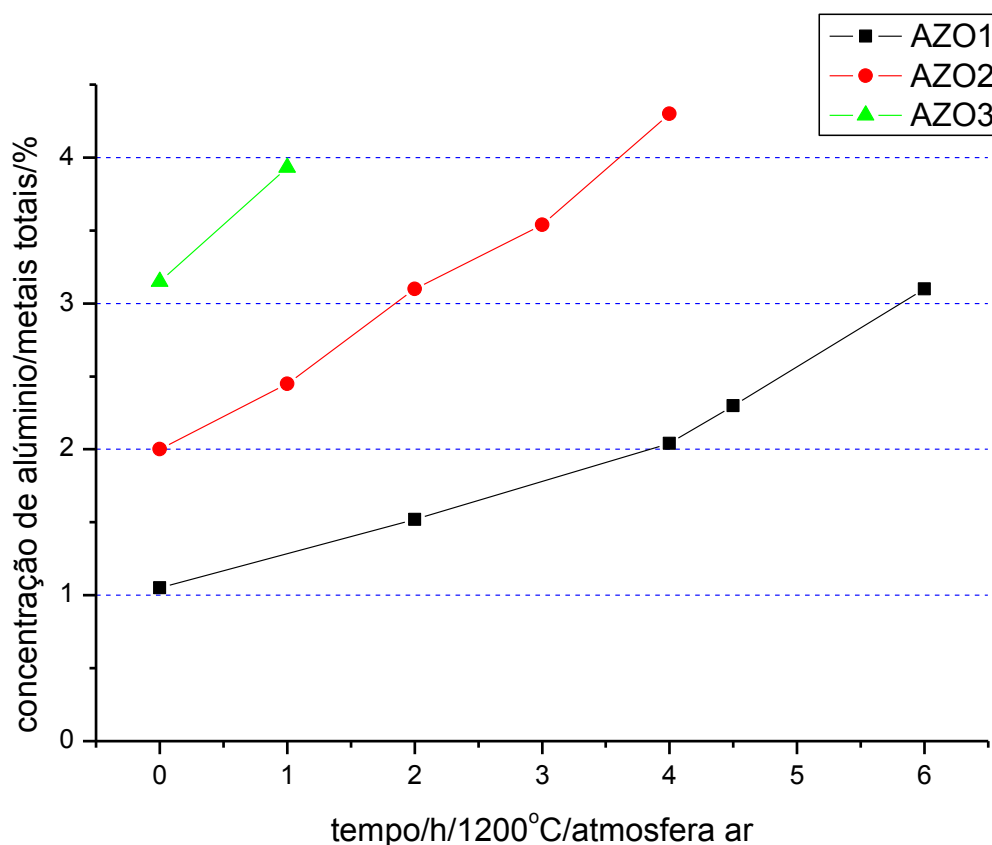
Tabela 4.3 Valores obtidos por EDS comparados com DRX/Rietveld para os pós tratados atingindo pico de 1200°C em atmosfera ar.

Amostra	Nominal			EDS			DRX/Rietveld		
	Zn(%)	Al(%)	O(%)	Zn(%)	Al(%)	O(%)	Zn(%)	Al(%)	O(%)
ZnO	100	0	100	100	0	85,1	100	0	85,2
AZO1	99	1	100	99	1,10	90,1	99	1,02	90,2
AZO2	98	2	100	98	2,05	93,4	98	2,00	93,0
AZO3	97	3	100	97	3,21	93,3	97	3,10	93,1
AZO4	96	4	100	96	4,03	94,8	96	3,99	93,2

Nesta tese utilizou-se um alvo cerâmico comercial com as proporções de 3,2 alumínio/metais totais, o que corresponde 2% em peso de óxido de alumínio/óxido total e para fins de comparação também foi produzido, a partir dos métodos apresentados nesta tese, um material com a mesma composição. Sendo assim, o material AZO3 seria o mais próximo do comercial a ser comparado. No entanto, foi constatado que o material AZO3, o que mais se assemelhava ao alvo comercial, sofria um acréscimo significativo durante o

processo de sinterização a 1200°C num intervalo de tempo de 1h conforme apontado no gráfico da Figura 4.18.

Figura 4.18 Valores percentuais obtidos por EDS. Concentração de alumínio por composição metálica de AZO em função do tempo em mufla a temperatura de 1200°C em função do tempo.



Então, para atingir a estequiometria desejada, foi utilizado materiais advindos dos precursores de AZO1 e AZO2, onde foi possível controlar esta estequiometria. Por isso uma porção deste material foi analisada paralelamente para que fosse feito também análises de DRX conjunto ao REMR, onde não constatou a presença de fases secundárias. O Refinamento convergiu para o valor de $\chi^2=1,02$ que é um valor considerado bom para este tipo de refinamento.

De forma geral, acima de 1000°C, o óxido de zinco tem a tendência de volatilizar-se (KLINGSHIRN, 2007) e esta é a razão da modificação dos valores da concentração de alumínio apresentadas pelo EDS.

4.2. Caracterizações e deposições de Filmes Fino

Para as comparações de desempenho elétricos e ópticos, foi providenciado um alvo comercial preparado com a mistura entre os pós dos óxidos de zinco e alumínio da marca *Matsurf*, nas proporções de 3,2 alumínio/metais totais, o que corresponde 2% em peso de óxido de alumínio/óxido total, este alvo possui a pureza de 99,95%. Esta concentração foi escolhida devido os melhores resultados obtidos em literatura. Assim, projetou-se obter alvos advindos do Método Pechini com a mesma concentração. Os filmes finos obtidos pela pulverização catódica, depositados sobre substrato de vidro, foram caracterizados por medidas ópticas de transmitância e resistividade elétrica.

4.2.1. Deposição do filme fino sobre substrato de vidro.

A fim de verificar o desempenho dos alvos, foi utilizada a câmara de *sputtering*. Para os alvos, comercial e obtido pelo Método Pechini, foi adotado deposições de 20 e 10 minutos, sob potência de 100W, utilizando como substrato o vidro. É importante ressaltar, que não houve fonte de aquecimento para o sistema. No entanto percebeu-se que a temperatura final pouco acima da temperatura ambiente. Os parâmetros e deposição estão dispostos na Tabela 4.4

Tabela 4.4 Parâmetros das condições de deposição dos filmes finos

Filmes	Pressão inicial de argônio / mTorr	Pressão final de argônio / mTorr	Fluxo inicial de argônio / sccm	Fluxo inicial de argônio/ sccm	Pressão de Fundo/ mTorr	Pressão de fundo / mTorr	Taxa de deposição/ nm/min	Temperatura final do alvo / °C	Temperatura final do Substrato / °C
Alvo Comercial (10min)	1,09	1,17	1,56	1,51	-0,12	0,03	26,20	32	33,5
Alvo Comercial (20min)	1,08	1,20	1,52	1,50	-0,08	0,08	23,95	32,9	43,8
Alvo AZO (10 min)	1,16	1,25	1,50	1,48	0,02	0,15	22,10	41,5	52,3
Alvo AZO (20 min)	1,53	1,48	1,53	1,48	0,00	0,14	19,00	40	71,3

4.2.2. Resistência elétrica do filme fino de AZO

A resistividade elétrica do filme obtida foi realizada pela técnica de medição por quatro pontas, indicadas anteriormente na seção de materiais e métodos. Com esta técnica pode-se determinar a resistência superficial do filme. Para encontrar o valor de espessura do filme foi utilizado um perfilômetro da marca Veeco Dektak 150(Figura 4.20). Conhecendo os valores de espessura e de resistência superficial é possível calcular, pelo produto destes, a resistência elétrica. Os valores obtidos são descritos pela Tabela 4.5.

Figura 4.20 Perfilômetro da marca Veeco Dektak 150 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, da UNESP-Sorocaba

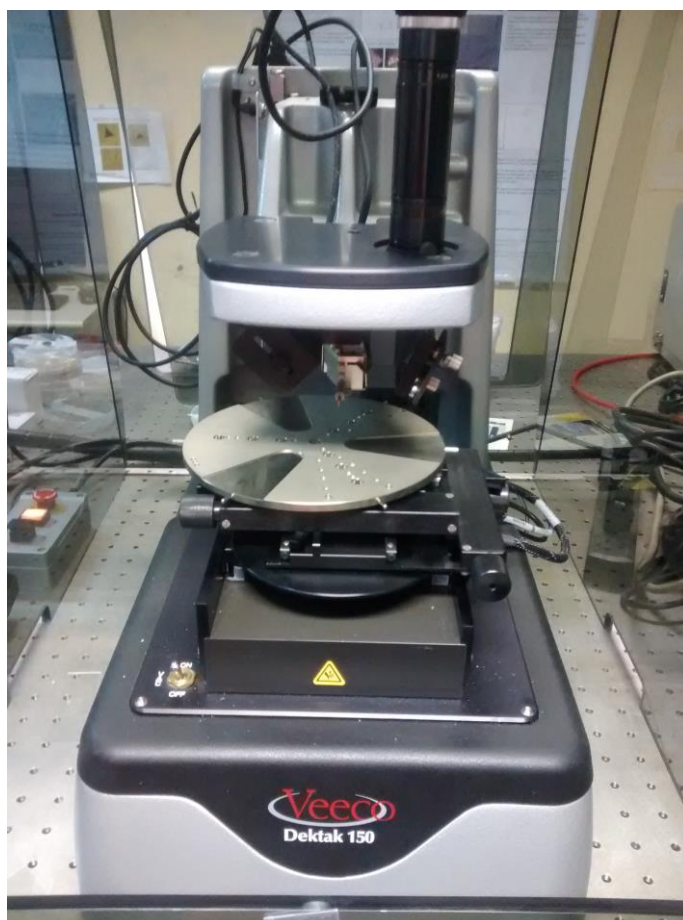


Tabela 4.5 Valores de Resistência Superficial, Espessura e Resistividade dos filmes advindos por: (i) Alvo comercial (ii) Alvo proposto pela tese

Filmes	Resistência Superficial / $\Omega/\square$.	Espessura / 10^{-7} cm	Resistividade/ $10^{-3} \Omega \text{ cm}$
Alvo Comercial	20,9	479	1,01
Alvo Comercial	59,0	262	1,03
Alvo AZO	28,8	380	1,08
Alvo AZO	48,5	221	1,07

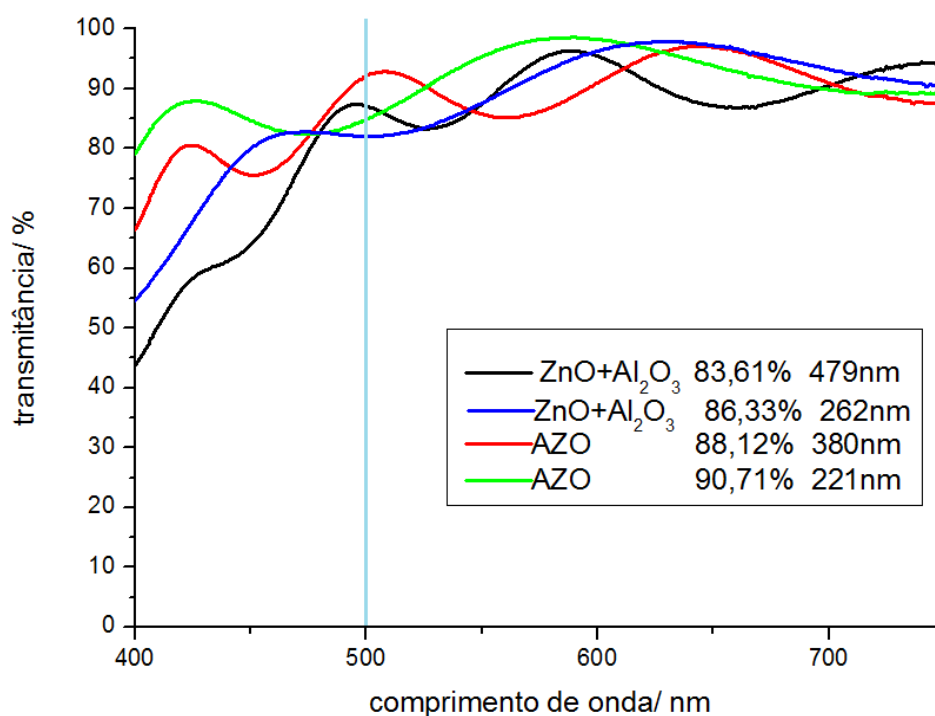
* Alvo comercial ZnO+Al₂O₃, Alvo AZO é o alvo proposto nesta tese

As resistividades elétricas de todos os filmes advindos tanto do alvo comercial quanto do proposto nesta tese, revelam valores adequados de resistividade elétrica para atuar como TCO como mencionado na revisão bibliográfica desta tese que apontam que os valores de resistividade de AZO estão entre $4 \cdot 10^{-4}$ e $1,4 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, sendo que nos melhores resultados (NEVES, et al, 2012, 2014) houve aquecimento durante a deposição por pulverização catódica. Por exemplo, nos trabalhos publicados por Neves e seus colaboradores temperaturas do porta amostra do substrato/filme foi de até 300°C.

4.2.3. Medidas de Transmitância Óptica

Embora os valores de resistividade elétrica entre os filmes advindos pelos diferentes alvos, comercial e o proposto por esta tese, tenham apresentado valores próximos. O mesmo não foi observado nas medidas de transmitância óptica na região do espectro visível como observa-se no gráfico da Figura 4.19.

Figura 4.19 Espectroscopia óptica de transmitância na região do espectro visível do filme fino sobre o substrato de vidro, onde AZO são filmes advindos do alvo proposto pela tese e $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ são filmes advindos do alvo comercial.

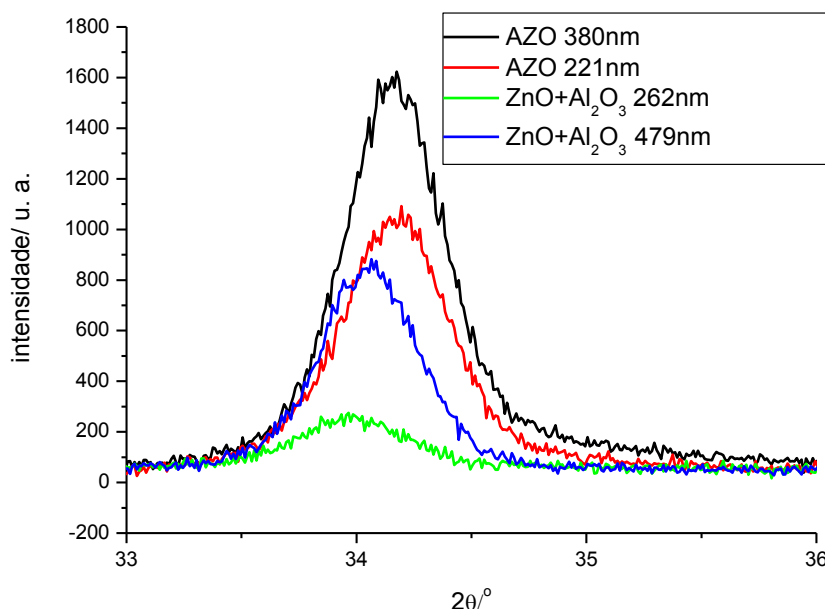


No gráfico da Figura 4.19, observa-se considerável defasagem de transmitância do filme advindo do alvo comercial em relação ao proposto por esta tese principalmente entre os intervalos 400-500nm após este intervalo, os filmes possuem uma média semelhante de transmitância.

No entanto, os filmes crescidos a partir do alvo proposto por esta tese, mostraram valores de transmitância consideravelmente maiores quando analisados na

totalidade região do espectro visível sendo que, o obtido pelo alvo comercial atingiu transmitâncias próximas a 86% enquanto o alvo proposto pela tese atingiu 90%.

Figura 4.20 DRX dos filmes obtidos no intervalo de 33° a 36° (2θ). Intervalo onde se encontra o pico principal do óxido de zinco estruturado como wurtzita (200).



A Figura 4.20 mostra que os valores obtidos pelos filmes advindo pelo alvo do Método Pechini (Alvo AZO) possuem maiores intensidades relativas dos picos apresentados, além de uma largura mais estreita a meia altura (FWHM) ao se comparar com os filmes obtidos pelo alvo cerâmico comercial. A Tabela 4.6 faz uma comparação entre os parâmetros, FWHM, distância interplanar no plano (200), e tamanho de cristalito.

Tabela 4.6 Valores de tamanho de cristalito, distância interplanar, e largura do pico a meia altura para os filmes * Alvo comercial ZnO+Al₂O₃, Alvo AZO é o alvo proposto nesta tese

Filmes	FWHM/ 10^{-3} rad	Distância interplanar/ $d_{200}/10^{-11}\text{m}$	Tamanho de cristalito/nm
Alvo Comercial ₁	10,47	26,34	13,90
Alvo Comercial ₂	10,40	26,33	13,86
Alvo AZO ₁	8,72	26,15	16,62
Alvo AZO ₂	8,70	26,14	16,62

Como pode ser observado na Tabela 4.6, os valores do alvo obtido pelo Método Pechini, possui maior cristalinidade, visto que possui maior tamanho de cristalito e menores valores de FWHM. Uma informação importante fornecida pela

difração de Raios-X é a de que os filmes finos obtidos pelo alvo comercial possuem valores de distância interplanar maior do que as do filme com alvos provenientes pelo Método Pechini.

Para o caso do óxido de zinco, de estrutura wurtzita, há a possibilidade ter dois tipos de defeitos principais, sendo (i) o de vacâncias de oxigênio, e (ii) o de posicionamento de zinco intersticiais. Ambos os defeitos contribuem positivamente para a condutividade do óxido.

Os defeitos do tipo vacância de oxigênio fazem com que a distância interplanar seja diminuída, o que leva a compreender que há uma retração dos parâmetros de rede. Por outro lado, quando há a presença de zinco em posições intersticiais, haverá uma contribuição em distorcer a rede e aumentar os parâmetros de rede e a distância interplanar obtendo um tamanho de cristalito menor devido as tensões de rede. Isso pode explicar os menores valores de transmitância óptica que os filmes obtidos pelo alvo comercial apresentam.

O que leva a concluir que os filmes obtidos pelo alvo comercial tende a apresentar os defeitos de zinco intersticial, enquanto os filmes obtidos pelo alvo advindo do Método Pechini podem apresentar uma concentração menor destes defeitos ou deve prevalecer maior concentração de defeitos do tipo vacância de oxigênio.

5. CONCLUSÃO

Com base nas caracterizações realizadas, conclui-se que os óxidos de zinco dopados com alumínio, sintetizados pelo Método Pechini, possuem alta performance para empregar-se como alvos cerâmicos para deposições de filmes finos do tipo óxido condutor transparente pela técnica de *Magnetron Sputtering* o que atende o objetivo proposto pela tese.

A síntese do material é um processo fácil, de baixo custo e os reagentes são de fácil acesso. Além disso, composto obtido pela síntese, destaca-se pelas propriedades de pureza, estequiometria, granulometria, cristalinidade, manufaturabilidade, facilidade de deposição e/ou conformação consideradas ótimas para a confecção do alvo.

A partir do alvo construído, verificou-se que os filmes se apresentaram adequados com transmitância entre os valores 86-90%, melhor que nos alvos cerâmicos confeccionados a partir da mistura de óxidos. A resistividade elétrica apresentou-se valor adequado, inclusive muito próximo do valor do comercial utilizado com referência com valor de $1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$.

O potencial da utilização do material obtido pelo Método Pechini pode ser melhor ainda do que o exposto nesta tese. Pode haver projeções inclusive de trabalhar com alvos cerâmicos prensados e/ou usinados, o que possibilita uma melhor sinterização levando uma melhor deposição, visto que, estes processos não fizeram parte da proposta desta tese.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, D.R.; Castaneda, L.; Lopes, A.S.; Guillén, A.S. **Physica B**, v.404, p.1427-1431,2009.

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

ALAYA, A.; NOUIRIA, M; AYADIA, Z.; K., BEN DJESSASB; KHIROUNIA, K. Elaboration and characterization of Si(n)/PS/ZnO(n) structure obtained by rf-magnetron *sputtering* from aerogel nanopowder target material. **Materials Science and Engineering B**,v.2, p.159-160, 2009

BACHARI, E.M; BAUD, G; BEN AMOR, JACQUET,S. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. **Thin Solid Films**, v.348, p.165, 1999.

BAHEDI, K., ADDOU, M., EL JOUAD, M., SOFIANI, Z., EL OAUZZANI, H., SAHRAOUI, B. Influence of strain/stress on the nonlinear-optical properties of sprayed +deposited ZnO:Al thin films. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8003–8005, 2011.

BELLINGHAM, J. R.; PHILLIPS, W. A.; ADKINS, C. J. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11(5), p. 263-265, 1992.

BHUVANA, K.P.; Elanchezhian. J.; Gopalakrishnan, N.; Balasubramanian, T. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 14, 84-88, 2011.

BREEMEN, A. V; KAM, Benjamin; COBB, Brian; RODRIGUEZ, Francisco Gonzales; HECK, Gert van; MYNY, Kris; Ferroelectric transistor memory arrays on flexible foils. **Organic Electronics**, v. 14, p. 1966-1971, 2013.

BRETT, M. J. **Stoichiometry control mechanisms of bias sputtered zinc oxide films**. 1985. 137 f. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Universidade da Colúmbia Britânica, Vancouver, 1985.

BUNDESMANN, C.; SCHMIDT-GRUND, R.; SCHUBERT, M. Transparent Conductive Oxide: Basic and Applications in Thin Film Solar Cells. In: ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. (Org). **Optical Properties of ZnO and Related Compounds**. Berlin: Ed. Springer, 2008. p. 79-124.

BURSTEIN, E. Anomalous optical absorption limit in InSb. **Physical Review**, v. 93, n. 3, p. 632-633, 1954.

CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Editora: LTC. Rio de Janeiro,2008

CANEVAROLO, J. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber, 2004.

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

CHEN, C. C.; NASRALLAH, M., ANDERSON, H. U. Synthesis and characterization of SDC thin films from polymeric precursor. **Journal of Electrochemical Society** v. 140, n12, 1993.

CHIANG, T.Y.; DAI, C. L.; LIAN, D. M. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5623-5626, 2011.

CHOPRA, K. L.; PAULSON, P. D.; DUTTA, V. **Prog. Photovolt. Res. Appl**, v.12, p.69-92, 2004.

CORNELIUS, S. ; CORNELIUS, A. S.; VINNICHENKO, M.; SHEVCHENKO, N.; ROGOZIN, A.; KOLITSCH, A.; MÖLLER, W. Achieving high free electron mobility in ZnO:Al thin films grown by reactive pulsed magnetron *sputtering*. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 042103-3, 2009.

COUTTS, T. J.; YOUNG, D. L.; LI, X. N. Characterization of transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 58-65, 2000.

CZTERNASTEK H. ZnO thin films prepared by high pressure magnetron *sputtering*. **Opto-Electronics Review**, v. 12, p. 49-52, 2004.

DAMIANI, L. R. **Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering**. 2010. 112 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, p. 566-613, 1900.

ELLMER, K. Handbook of Transparent Conductors. In: GINLEY, D.S. (Org). **Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives**. New York: Ed. Springer, 2010. p. 193-263.

ELLMER, K. Transparent Conductive Oxide: Basic and Applications in Thin Film Solar Cells. In: ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. (Org). **Electrical Properties**. Berlin: Ed. Springer, 2008. p. 36-78.

ELLMER, K.; MIENTUS, R. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 4620-4627, 2008.

ELLMER, K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 34, p.3097, 2001

FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. Dissertação de Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2008.

ELEUTÉRIO FILHO, S. **Magnetron Sputtering planar construção e aplicação**. Dissertação de Mestrado em Física – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1991

FUJIMURA, N.; NISHIHARA, Tokihiro; GOTO, Seiki; XU, Jifang; ITO, Taichiro. Control of preferred orientation for ZnO films: control of self-texture. **Journal of Crystal Growth**, v. 130, p. 269-279, 1993.

GADELMAWALA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. **Journal of Materials Processing Technology**, v.123, p.133-145, 2002.

GEHMAN, B. L., JONSSON, S. T., RUDOLPH, M., SCHERER, **Solid Films**, 220, p. 333, 1992

GINLEY, D. S.; PERKINS, J. D. Handbook of Transparent Conductors. In: (Org). **Transparent Conductors**. New York: Ed. Springer, p. 1-25, 2010.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.

GUILLÉN, C.; HERRERO, J. Polycrystalline growth and recrystallization processes in sputtered ITO thin films. **Thin Solid Films**, v. 510, p. 260–264, 2006.

HARTNAGEL, H. L.; DAWAR, A. L.; JAIN, A. K.; JAGIDISH, C. **Institute of Physics publishing**, 1995.

HINZE, J.; ELLMER, K. In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal Applied Physics**, v. 88, p. 2443-2450, 2000.

HIRAMATSU, M.; IMAEDA, K.; HORIO, N.; NAWATA, M. J. **Vac. Sci. Technol.**, v.16, p. 669, 1998.

HONG, R. J.; JIANG, X.; SZYSZKA, B.; XU, S. H.; WERNER, W. Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 253, p. 117-128, 2003.

IWATA, K.; FONS, P.; NIKI, S.; YAMADA, A.; MATSUBARA, K. ZnO growth on Si by radical source MBE. **Journal of Crystal Growth**, v. 214/215, p. 50-54, 2000.

JAGADISH, C.; Pearton, S. **Elsevier Science**, 2006.

JIANG, X.; WONG, F. L.; FUNG, M. K.; LEE, S. T. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 1875, 2003.

JIN, B. J.; WOO, H.S.; IM, S.; BAE, S.H.; LEE, S.Y. **Appl. Surf. Sci.**, 521, 169-170 (2001).

JU, S.Y.; Facchetti, A.; Xuan, Y. **Nature Nanotechnology**, 2, 378-384, 2007.

KAPPERTZ, O.; DRESE, R.; WUTTIG, M. Correlation between structure, stress and deposition parameters in direct current sputtered zinc oxide films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 20, p. 2084-2095, 2002.

KESHMIRI, S. H.; ROKNABADI, M. R.; ASHOK, S. A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films. **Thin Solid Films**, v. 413, p. 167–170, 2002.

KHOURY, A.; AL ASMAR, R.; ABDALLAH, M.; EL HAJJ MOUSSA, G.; FOUCARAN, A. **Phys. Status Solidi**, 207, 1900–1904 (2010).

KIM, D. K.; KIM, H. B. Room temperature deposition of Al-doped ZnO thin films on glass by RF magnetron *sputtering* under different Ar gas pressure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 421–425, 2011.

KIM, J.H.; Ahn, B. D.; LEE, C.H. **Thin Solid Films**, v.516, p.1529-1532, 2008.

KISI, E. H. e ELCOMBE, M. M. **Acta Crystallogr. Sec. C**, v. 45, p. 1867, 1989.

KLINGSHIRN, C. "ZnO: Material, Physics and Applications". **ChemPhysChem** v.8, p. 782–803, 2007.

KLUTH, O.; KLUTH, O.; SCHÖPE, G.; HÜPKES, J.; AGASHE, C.;MÜLLER, J.; RECH, J. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 80-85, 2003.

KUCHIYAMA, T.; YAMAMOTO, K.; HASEGAWAB, S., ASAHIB, H. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 1488-1490, 2011.

KUMAR, B.; Gong, H.; Chow, S. Y.; Tripathy, S.; Hua, Y. I. Photoluminescence and multiphonon resonant Raman scattering in low-temperature grown ZnO nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 071922-3, 2006.

LEE, S.; BANG, S.; PARK, J.; PARK, S.; JEONG, W.; JEON, H. **Phys. Status Solidi**, v.207, p.1845–1849, 2010.

LOPES, K. P., **Desenvolvimento de pigmento nanométrica encapsulado**. Dissertação de Mestrado em Química, UFSCAR, 2014

LI, B. S. Effects of RF power on properties of ZnO thin films grown on Si (0 0 1) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 179–185, 2003.

LI, T.Q.; NODA, S.; TSUJI, Y.; OHSAWA, KOMIYAMA, H. **J. Vac. Sci. Technol.** v. 20 p.3, 2002.

LIAO, Y.; ZHANG, J. H.; LI, S. X.; GUO, Z. S.; CAO, J.; ZHU, W. Q.; LI, X. **Phys. Status Solidi**, v.207(8), p.1850–1853, 2010.

LIN, S. S.; Huang, J. L. **Surface & Coatings Technology**, v.185, p.222– 227, 2004

LIU, Y.; YANG, S.; WEI, G.; SONG, H.; CHENG, C.; XUÉ, C.; YUAN, Y. **Surface & Coatings Technology**, v.205, p.3530–3534, 2011.

LOOK, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 80, p. 383-387, 2001.

LU, J. G.; LU, J. G.; FUJITA, S.; KAWAHARAMURA, T. H.; NISHINAKA, Y.; KAMADA, T.; ZENG Y. J.; ZHANG Y. Z; ZHU L. P.; HE, H. P.; ZHAO, B. H.. Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 8, p 083705, 2007.

LUNAS, F. R. **Caracterização de filmes finos de ZnO dopados com Al e Mn depositados em substrato vítreo pelo método spray pirólise**. 2009. 121 f. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

MALLICK, A.; KOLE, A.; GHOSH,T.; CHAUDHURI, P.;BASAK, D. Zinc aluminate spinel impurity phase in Al doped ZnO ceramic target and pulsed laser ablated films: Curse or blessing? **Solar Energy** v.108, p.80–87, 2014.

MANIV, S. e WESTWOOD, W. D. Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers. **Journal of Vacuum and Technology**, v. 20, n. 2, p. 162-170, 1982.

MASETTI, G.; SEVERI, M.; SOLMI, S. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic, phosphorus, and boron doped silicon. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 30, p. 764-769, 1983.

MELLOCH, M. R.; WAGERS, R. S. **Appl. Phys. Lett.**, 43, 1008, 1983.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

MTANGI, W.; AURET, F. D.; VAN RENSBURG, P. J., S. M.; COELHO, M., LEGODI, M. J.; NEL, J. M.; MEYER, W. E.; CHAWANDA, A.. A comparative study of the electrical properties of Pd/ZnO Schottky contacts fabricated using electron beam deposition and resistive/thermal evaporation techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 094504-1-5, 2011.

NAKANISH, Y.; Miyake, A.; Kominami, H. **Appl. Surf. Sci.**, v.142, p.233, 1999.

NEVES, N.; B. ISHERWOODA., P.J.M; BOWERSA, J.W.; NEWBATTB, P.; WALLSA, J.M. High quality aluminium doped zinc oxide target synthesis from nanoparticulate powder and characterisation of sputtered thin films, **Thin Solid Films**, v. 566 p. 108-114, 2014

NEVES, N., BARROS, R.; ANTUNES, E.; CALADO, J.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R.; FERREIRA, I. Aluminum doped zinc oxide sputtering targets obtained from nanostructured powders: Processing and application, **Journal of the European Ceramic Society**, v.32, p. 4381–4391, 2012

NOMURA, K.; OHTA, J.; UEDA, K.; KAMIYA, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. **Science**, v.300, p.1269, 2003.

NSIMAMA, P. D.; SAMIJI, M. E. Electrical properties of dc reactive magnetron sputtered ZnO:Al films from optical spectra. **Tanzania Journal of Science**, v. 38, p. 39-52, 2012.

NYBERG, T.; Berg, S. **Appl. Physics. Letters**, v.86, 2005.

OGAWA, M. F. et al. Preparation and electrical properties of undoped zinc oxide films by CVD. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, p. 1351-1353, 1990.

OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1991.

OKUHARA, Y. Near-infrared reflection from periodically aluminium-doped zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 2280–2286, 2011.

ONG, K. S. Flexible polymer light emitting devices using polymer-reinforced ultrathin glass. **Thin Solid Films**, v. 477, p. 32-37, 2005.

ÖZGÜR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301-041301-103, 2005.

PARK, S. H. Effects of oxygen concentration on characteristics of RF-Sputtered In_2O_3 -ZnO thin films. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 40, p. 1429-1430, 2001.

PECHINI, M. P.; **US, Patente, 3.330.697**, 1967.

PLÁ, J. Optimization of ITO layers for applications in a-Si_{1-x}C_x-Si heterojunction solar cells. **Thin Solid Films**, v. 425, p. 185-192, 2003.

ROBBINS, J. J.; FRY, C.; WOLDEN, C. A. An interrogation of the zinc oxide-gallium oxide phase space by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 263, p. 283-290, 2004.

ROSA, A. M. Structural transition of ZnO thin films produced by RF magnetron sputtering at low temperatures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24(9), p. 3143-3148, 2013.

ROTH, A. P.; WEBB, J. B.; WILLIAMS, D. F. Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities. **Solid State Communications**, v. 39(12), p. 1269-1271, 1981.

SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 127, p. 203-219, 2000.

SAHU, D. R.; HUANG, J. L. High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 876-879, 2006.

SATO, H. Aluminum content dependence of milky transparent conducting ZnO:Al films with textured surface prepared by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 246, n. 1-2, p. 86-91, 1994.

SETO, J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. **Journal of Applied Physics**, v. 46, p. 5247-769, 1975.

SILVA, E. P. **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2012. 84 f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012.

SILVA, L. J. V. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2010. 58 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

SINGH, A. V. Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3640-3643, 2004.

SINGH, B. Highly conducting zinc oxide thin films achieved without postgrowth annealing. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 241903-3, 2010.

SINGH, B.; Khan, Z. A.; Khan, I.; Ghosh, S. **Appl. Phys. Lett.**, 97, 241903, 2010.

SINGH, S.; SRINIVASA, R. S.; MAJOR, S. S. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 8718–8722, 2007.

SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **The Bell System Technical Journal**, v. 37, p. 711-718, 1958.

SONG, S. Twistable nonvolatile organic resistive memory devices. **Organic Electronics**, v. 14, p. 2087-2092, 2013.

SOULETIE, P.; WESSELS, B. W. Growth kinetics of ZnO prepared by organometallic chemical vapor deposition. **Journal Materials Research**, v. 3, p. 740-744, 1988.

SILVA, E. P. Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco. 2012. 84 f. **Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais** – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012.

SU, J. Microstructure, optical and electrical properties of Al-doped ZnO films grown by MOCVD. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 8595-8598, 2012.

SZYMANSKI, S. F.; SEMAN, M. T.; WOLDEN, C. A. Plasma and gas-phase characterization of a pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition system engineered for self-limiting growth of aluminum oxide thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 8991–8997, 2007.

OMATA, M. K.; KITA, O T; OKADA, S.; YAO-MATSUO, O; ONO, N.; YKAWA, H. **Thin Solid Films** v. 503, p. 22, 2016.

QUINELATO, A. Effecte of ceria content on the sintering of. ZrO₂ based ceramic. **Journal of the European Ceramic Society** v. 20 p. 1077-1084, 2000.

TAK, Y. H. Criteria for ITO (indium–tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. **Thin Solid Films**, v. 411, p. 12-16, 2002.

TANAKA, H..Low resistivity polycrystalline ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, p. 1757-1762, 2004.

THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 666-670, 1974.

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

VASCO, E.; ZALDO, C.; V´AZQUEZ, L. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.13, p.663–672, 2001.

VINODKUMAR, R., NAVASA, I.; CHALANAA, S.R.; GOPCHANDRANA, K.G.; V. GANESANB, REJI PHILIPC, S.K. SUDHEERA, MAHADEVAN PILLAI, V.P. Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films. **Applied Surface Science**, v. 257(3), p. 708-716, 2010.

VOLINTIRU, M.; CREATORE, J.; LINDEN, L.; VAN DE SANDEN, M. C. M. Expanding thermal plasma-deposited ZnO films: Substrate temperature influence on films properties. Film growth studies. **Superlattices and Microstructures**, v. 39, p. 348–357, 2006.

WANG, Y.; Transparent conductive Al-doped ZnO thin films grown at room temperature. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 29, p. 031505-6, 2011.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.16, p.R829-R858, 2004.

WRIGHT, A. W. **Am. J. Sci. and Arts**, v.13, p.49,1877.

WU, M. W.; LIU, D.S.; SU, Y.-H. Comparative study of the sintering process and thin film sputtering of AZO, GZO and AGZO ceramics targets, **Ceramics International**, v.32 (12) p. 3265-3275, 2012

YAMAGUCHI, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, A. **Journal. Vac. Science Technol.**, v.20, p.1755, 2002.

YOON, M. H.; CHEN, C. C.; NASRALLAH, M., ANDERSON, H. U.; **Mater. Sci. Lett.**, 21, p. 1703-1704, 2002

YU, X. H.; MA, J.; JI, F. Effects of sputtering power on the properties of ZnO: Ga films deposited by r.f. magnetron sputtering at low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 274, p. 474-479, 2005.

YUE, H.; YU, X. H.; MA, J.; JI, F. Structures and properties of the Al-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5577–5581, 2011.

ZHOU, H. B.; ZHANG, H. Y.; TAN, M. L.; ZHANG, W. J.; ZHANG, W. L. Effects of sputtering pressure on properties of Al doped ZnO thin films dynamically deposited by rf magnetron sputtering. **Materials Research Innovations**, v. 16, p. 390-394, 2012.

ZHIUW C.; CHEN, C. C.; NASRALLAH, M., ANDERSON, H. U. Solvothermal synthesis and conductive properties of nanorod-constructed Al-doped ZnO microflowers, **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, 04/2014.