

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Michel Chaves

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE DOPAGEM E EFICIÊNCIA DE IONIZAÇÃO EM
FILMES FINOS DE ZnO:Al**

SOROCABA

2018

Michel Chaves

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE DOPAGEM E EFICIÊNCIA DE IONIZAÇÃO EM
FILMES FINOS DE ZnO:Al**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais Eletrônicos e Fotônicos, sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

SOROCABA

2018

Chaves, Michel.

Estudos dos mecanismos de dopagem e eficiência
de ionização em filmes finos de ZnO:Al/ Michel
Chaves, 2018

108 f. : il.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1. ZnO. 2. Sputtering. 3. Eficiência de
ionização. 4. TCO. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



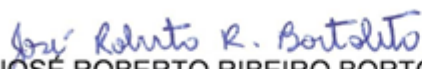
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

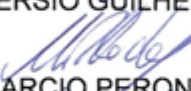


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MICHEL CHAVES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de outubro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Sala de Videoconferência - UNESP/Câmpus Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ do(a) Campus de Sorocaba / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS, Prof. Dr. MARCIO PERON FRANCO DE GODOY do(a) Departamento de Física / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MICHEL CHAVES, intitulada **Estudo dos mecanismos de dopagem e eficiência de ionização em filmes finos de ZnO:Al**. 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. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ


Prof. Dr. MARCIO PERON FRANCO DE GODOY


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, por ter dado forças durante todos esses anos de estudos e ter me ajudado a realizar mais este trabalho, dando coragem, fé, persistência e ânimo para a conclusão deste ciclo.

Aos meus pais Reinaldo e Rode, aos meus irmãos Micael e Micaelli, meus avós Fuade e Irene, meu tio Milquiades e minha esposa Letícia que deram total apoio e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto por esses anos de pesquisa desde a iniciação científica até ao doutorado, pela orientação, paciência, amizade e pelo seu conhecimento transmitido ao longo desta jornada.

À Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pelo apoio e colaboração através das análises de EDS.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pelas análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Steven Frederick Durrant pela sua paciência e colaboração pelas análises de espectroscopia UV-Vis-NIR.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva pela colaboração das análises ópticas e dicas.

À Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado pela sua paciência, incentivo e seu conhecimento transmitido.

Ao meu amigo Diego Albuquerque, pela amizade, pelas conversas e discussões sobre o trabalho.

Aos meus amigos do LaPTec, Diego, Cesar, Rita, Adriana, Rafael, Fábio, Raul, Paulo e Lucas pela ajuda, colaboração e companheirismo.

A todas as pessoas que aqui não foram citadas, mas que contribuíram de forma direta ou indireta não apenas para a realização deste trabalho, mas durante essa jornada científica.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

Às agências financiadoras CNPq e FAPESP.

M. CHAVES – **Estudo dos mecanismos de dopagem e eficiência de ionização em filmes finos de ZnO:Al**. 2018. 108f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2018.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo sobre o efeito da pressão e a evolução da espessura nos filmes de AZO, produzidos com alvo metálico e alvo cerâmico através da técnica RF *magnetron sputtering*. Este estudo teve a finalidade de investigar as propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e principalmente as propriedades elétricas, especificamente a causa que leva a baixa ativação dos átomos de alumínio nos filmes de AZO. O mesmo tem despertado a atenção de diversos pesquisadores, a fim de compreender a baixa eficiência de ionização. Para tanto, os filmes de AZO foram submetidos a investigação da pressão de *sputtering* na faixa de 0,1 a 6,7 Pa, utilizando alvo metálico de Zn-Al (5% at) crescidos a temperatura ambiente. Verificou-se que a melhor pressão de crescimento se encontra em 0,1 Pa, para esta pressão os valores de resistividade e mobilidade apresentada são $8,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ e $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e eficiência de ionização 6,2%. Após encontrado o melhor valor de pressão dentro do intervalo estipulado, a evolução da espessura foi investigada apresentando variação de 29 a 1033 nm utilizando alvo cerâmico de ZnO:Al₂O₃ (3,2% at) a temperatura ambiente. Este estudo revelou que os melhores filmes apresentaram valor médio da espessura entre 130 a 557 nm, com um valor máximo de mobilidade eletrônica de $33,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e eficiência de ionização de 18,3%.

Palavras-chave: ZnO:Al, sputtering, eficiência de ionização, TCO.

M. CHAVES – **Study of doping mechanisms and ionization efficiency in thin films of ZnO:Al**. 2018. 108f. Thesis (Phd. in Science and Technology of Materials). São Paulo State University - UNESP, Sorocaba, 2018.

ABSTRACT

In this work the effect of the pressure and the thickness evolution on the AZO films produced with metallic target and ceramic target through the magnetron sputtering RF technique was carried out. This study aimed to investigate the optical, structural, morphological and especially electrical properties, specifically the cause that leads to the low activation of aluminum atoms in AZO films. The same has attracted the attention of several researchers in order to understand the low ionization efficiency. To do so, the AZO films were subjected to sputtering pressure investigations in the range of 0.1 to 6.7 Pa, using Zn-Al metal target (5% at) grown at room temperature. It has been found that the best growth pressure is at 0.1 Pa, for this pressure the values of resistivity and mobility presented are $8.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and ionization efficiency 6.2%. After the best pressure value was found within the stipulated range, the thickness evolution was investigated, varying from 29 to 1033 nm using a ZnO:Al₂O₃ ceramic target (3.2% at) at room temperature. This study showed that the best films had a mean value of thickness between 130 and 557 nm, with a maximum electronic mobility of $33.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and ionization efficiency of 18.3%.

Keywords: ZnO:Al, sputtering, ionization efficiency, TCO.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. 1 - Micrografia de MEV em <i>cross-section</i> de uma célula fotovoltaica do tipo CIGS.	14
Figura 1. 2 - Esquema de uma célula fotovoltaica de silício amorfo microcristalino do tipo p-i-n.	15
Figura 1. 3 - Resistividade elétrica dos filmes finos de ZnO:Al em função da concentração de alumínio.	17
Figura 2. 1 - Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cristalina cúbica <i>rocksalt</i> , (b) estrutura cúbica <i>zinc blende</i> e (c) estrutura wurtzita.	21
Figura 2. 2 - Representação esquemática de estrutura wurtzita do ZnO.	22
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.	23
Figura 2. 4 - Ilustração do método de <i>magnetron sputtering</i> . (a) esquema do alvo de Zn-Al sendo bombardeado por átomos de Ar^+ para a formação do filme AZO. (b) ilustração da trajetória dos elétrons sobre o alvo provocada pelo campo magnético.	26
Figura 2. 5 - Modelo de estrutura por zona de Thornton modificado por Kluth <i>et al.</i> (2003) para filmes finos de AZO. As micrografias localizadas à esquerda indicam a zona de crescimento e sua morfologia.	30
Figura 2. 6 - Gráfico de transmitância, refletância e absorbância óptica típico de filmes finos de ZnO. A borda de absorção está indicada por λ_g e a região de refletância é representada por λ_p . Onde λ_g é o comprimento de onda do <i>gáp</i> e λ_p é o comprimento de onda do plasma.	38
Figura 2. 7 - Modelo de estrutura de banda para semicondutores, comparando o material não dopado (a) com o (b) dopado. A região em azul no modelo indica os estados ocupados.	44
Figura 3. 1 - A fotografia (a) mostra o sistema de deposição utilizado para a obtenção dos filmes de AZO, a imagem i) mostra o sistema de <i>sputtering</i> completo, ii) câmara de deposição, iii) Display do fluxômetro, iv) fonte de rádio frequência, v) Display do medidor de pressão e vi) bomba de vácuo. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.	49
Figura 3. 2 - A fotografia (a) mostra o sistema de deposição para produção dos filmes de AZO utilizando alvo cerâmico, a imagem i) mostra o sistema de <i>sputtering</i> completo, ii) câmara de deposição, iii) bomba turbo molecular, iv) Display do fluxômetro (MKS), v) Display do medidor de pressão e vi) fonte de rádio frequência. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.	51
Figura 3. 3 - Microscópio de força atômica XE-100 (Park Systems), processo FAPESP 2008/53311-5.	54
Figura 3. 4 - Fotografia frontal do perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150.	56
Figura 3. 5 - Ilustração da difração de raios-X em uma estrutura cristalina apresentando uma interferência construtiva.	57
Figura 3. 6 - Fotografia interna do difratômetro.	58

Figura 3. 7 - Fotografia do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com EDS acoplado para a identificação da composição química do material.	61
Figura 3. 8 - Fotografia do espectrômetro Uv-Vis-NIR modelo Lambda 750 da marca Perkin Elmer utilizado nas medidas de transmitância óptica.	62
Figura 3. 9 - Espectro típico de emissão óptica do plasma utilizado nesse trabalho. As linhas espectrais de Zn e Ar utilizadas para estimar a concentração de átomos de zinco estão indicadas no espectro....	64
Figura 3. 10 - Ilustração do espectrômetro modelo USB 4000 <i>Ocean Optics</i>	65
Figura 3. 11 - (a) Ilustração do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica. (b) Fotografia do sistema de medição por quatro pontas desenvolvido no LabVIEW, processo FAPESP nº 2008/53311-5.	66
Figura 4. 1 – Difratogramas dos filmes finos de AZO sintetizados com alvo metálico Zn-Al (5% at) a temperatura ambiente.	70
Figura 4. 2 - Tamanho de cristalito dos filmes de AZO em função da pressão de pulverização. Para comparação, os tamanhos de cristalitos obtidos por Zhou et al. (2012), Yue et al. (2011) e Kim; Kim, (2011) também são mostrados.....	72
Figura 4. 3 - Imagens de AFM de 2 µm x 2 µm de filmes de AZO sintetizados a partir de alvo de Zn-Al a diferentes pressões de pulverização: (a) 0,16 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,7 Pa, (d) 4,0 Pa (e) 5,3 Pa e (f) 6,7 Pa.....	73
Figura 4. 4 - Taxa de crescimento e relação RMS/espessura em função da pressão de pulverização catódica para filmes de AZO sintetizados a partir do alvo Zn-Al metálico.	75
Figura 4. 5 - Cálculo de energia de gap óptico a partir dos espectros de transmitância óptica em função da energia de fóton para filmes finos de AZO sintetizados a diferentes pressões de pulverização catódica.	76
Figura 4. 6 - Resistividade elétrica de filmes finos ZnO:Al em função da pressão de pulverização catódica.	78
Figura 4. 7 - Espectro de transmitância óptica de filmes de AZO depositado sobre vidro. Um espectro típico de substrato de vidro é mostrado também.	80
Figura 4. 8 - Cálculo de energia de gap óptico a partir dos espectros de transmitância óptica em função da energia do fóton para filmes finos de AZO com espessuras diferentes.....	81
Figura 4. 9 - Difratograma dos filmes finos de AZO sintetizados com alvo cerâmico ZnO:Al ₂ O ₃ (3,2% at) a temperatura ambiente.	82
Figura 4. 10 - Gráfico de largura meia altura dos picos de (002) e tamanho de cristalito em função da espessura para filmes finos de AZO.....	83
Figura 4. 11 – Gráfico de mobilidade eletrônica em função da densidade de portadores, para diferentes concentrações de alumínio no alvo sintetizados através da técnica de RF <i>magnetron sputtering</i>	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 MOTIVAÇÃO	12
1.2 OBJETIVOS	19
2 REVISÃO TEÓRICA	20
2.1 INTRODUÇÃO AO ÓXIDO DE ZINCO	20
2.2 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	23
2.2.1 Magnetron Sputtering	25
2.2.2 Sputtering Reativo	27
2.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS POR SPUTTERING	28
2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	32
2.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS	37
3 EXPERIMENTAL	47
3.1 SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE AZO	47
3.1.1 Limpeza dos Substratos e do Alvo	48
3.1.2 Sistema de Síntese	49
3.1.2.1 Configuração do sistema para alvo metálico	49
3.1.2.2 Configuração do sistema para alvo cerâmico	50
3.1.3 Parâmetros de Síntese	51
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	53
3.2.1 Caracterização Morfológica e Estrutural	53
3.2.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)	53

3.2.1.2 Perfilômetria	55
3.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)	56
3.2.2 <i>Caracterização Química</i>	60
3.2.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	60
3.2.3 <i>Caracterização Óptica</i>	62
3.2.3.1 Espectroscopia Óptica no UV-Vís-NIR	62
3.2.3.2 Espectroscopia Óptica de Emissão (OES).....	63
3.2.4 <i>Caracterização Elétrica</i>	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NOS FILMES DE AZO	69
4.1.1 <i>Propriedade Estrutural</i>	69
4.1.2 <i>Superfície Morfológica</i>	73
4.1.3 <i>Propriedades Ópticas e Elétricas</i>	75
4.2 INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NOS FILMES DE AZO	78
4.2.1 <i>Propriedades Ópticas</i>	79
4.2.2 <i>Propriedade Estrutural</i>	82
4.2.3 <i>Propriedade Elétrica</i>	85
5 CONCLUSÕES.....	95
REFERÊNCIAS	98
TRABALHOS PUBLICADOS.....	108

1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O óxido de zinco (ZnO) é um material da família II-VI que possui estrutura cristalina wurtzita estável a temperatura ambiente com parâmetro de rede $a = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm. Ele é um semicondutor tipo N com energia de *gap* óptico largo de cerca de 3,3 eV a temperatura ambiente. Dessa forma, é um material normalmente transparente à radiação eletromagnética na faixa do visível, absorvendo somente em comprimentos de onda inferiores a 368 nm.

Em termos práticos, o ZnO é um material multifuncional que tem sido investigado desde a década de 1950 e vem sendo empregado em diversas aplicações, incluindo monitores de tela plana, janelas ópticas, varistores, dispositivos de ondas acústicas superficiais, e sensores para gases (LEE et al., 2005; MELLOCH; WAGERS, 1983; NOMURA et al., 2003).

Além disso, ele está na classe dos óxidos transparentes condutivos (TCOs), uma vez que pode ser simultaneamente transparente à luz visível e eletricamente condutivo, principalmente quando dopado (HIRAMATSU et al., 1998; YAMAGUCHI; TANAKA; YOSHIDA, 2002). A dopagem do ZnO pode ser feita com elementos do grupo IIIA, tais como B, Al, Ga e In e do grupo VA, como Sb (antimônio) e Bi (bismuto). Entretanto, íons de Al^{3+} (0,50 Å), In^{3+} (0,81 Å) e Ga^{3+} (0,62 Å) são considerados os melhores dopantes por possuírem raios iônicos próximos do raio iônico do íon Zn^{2+} (0,74 Å).

Em particular, os filmes finos de óxido de zinco dopados com alumínio (AZO) têm se mostrado eletricamente condutivos (resistividade elétrica em torno de 10^{-3} a $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) e opticamente transparentes (80%) na região do visível (VINODKUMAR et al., 2010). Além disso, oferecem certas vantagens sobre os filmes TCOs existentes, tais como o de óxido de índio-estanho (ITO), a saber: baixo custo, abundância natural do zinco e alumínio, alta estabilidade térmica e ausência de toxicidade. Dessa forma, o AZO tem sido considerado como uma alternativa promissora para substituir o ITO, que é atualmente o mais empregado industrialmente, em uma variedade de aplicações: células fotovoltaicas, eletrodos em LCDs, contatos transparentes em painéis sensíveis ao toque, monitores de tela plana e janelas ópticas no infravermelho (LU et al., 2009; OKUHARA et al., 2011).

Na aplicação em células fotovoltaicas baseadas na tecnologia de filmes finos, o AZO pode ser empregado em diferentes funções em um mesmo dispositivo. Por exemplo, na fabricação de células fotovoltaicas baseadas nos semicondutores CIGS (Cobre-índio-Gálio-Selênio), o AZO tem sido utilizado como eletrodo transparente. A Figura 1.1 apresenta uma micrografia de MEV vista lateral de uma célula fotovoltaica do tipo CIGS (CHOPRA; PAULSON; DUTTA, 2004). A camada de ZnO:Al é depositada sobre a camada ativa do dispositivo. Além disso, há uma camada de ZnO intrínseco (com cerca de 100 nm de espessura)

empregada para evitar correntes elétricas de curto circuito no dispositivo e, assim, aumentar a eficiência do mesmo.

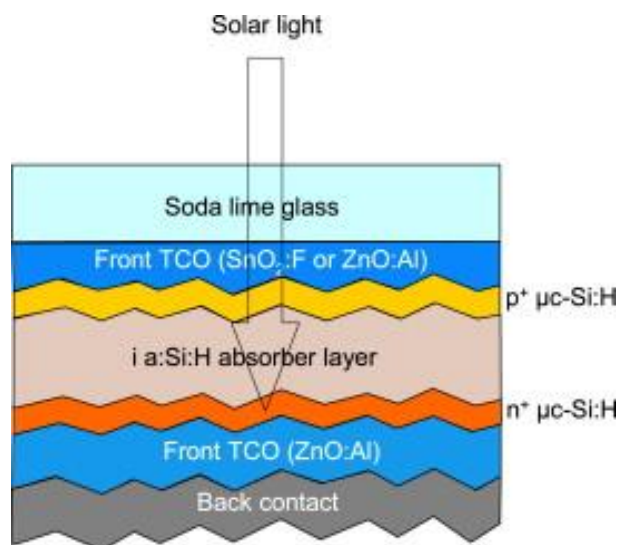
Figura 1. 1 - Micrografia de MEV em *cross-section* de uma célula fotovoltaica do tipo CIGS.



Fonte: (CHOPRA; PAULSON; DUTTA, 2004).

Já na tecnologia de células de silício amorfo ou orgânicas, o AZO pode ser usado como eletrodo transparente e também como camada refletiva para aumentar a eficiência de conversão. A Figura 1.2 mostra um esquema de uma célula fotovoltaica de silício amorfo microcristalino do tipo p-i-n. Nessa arquitetura, O TCO é utilizado como eletrodo de contato, sendo depositado sobre um substrato transparente (por exemplo, vidro ou PET) e depois como camada refletiva ou mesmo segundo eletrodo de contato, sendo depositado sobre as camadas ativas do dispositivo. Em particular, se ambos os eletrodos são TCOs, é possível a integração das células fotovoltaicas semitransparentes sobre janelas de residências e prédios.

Figura 1. 2 - Esquema de uma célula fotovoltaica de silício amorfo microcristalino do tipo p-i-n.



Fonte: (AVRUTIN; IZYUMSKAYA; MORKOÇ, 2011).

Quando o AZO ou outro filme TCO é empregado como eletrodo de contato transparente, ele deve exibir os seguintes requisitos:

- Alta transparência óptica na região visível e infravermelho próximo do espectro solar;
- Alta estabilidade química e boa adesão;
- Superfície com textura para aumentar o espalhamento e absorção dentro da célula.

Com relação ao último requisito, estudos teóricos e experimentais têm demonstrado a importância da captura da luz dentro das células solares de filmes finos. Uma superfície texturizada pode aumentar a capacidade de dispersão da luz e, assim, melhorar o desempenho da célula solar. Mais especificamente, uma textura superficial apropriada ajuda a reduzir a reflexão da luz no eletrodo frontal e a aumentar a refletividade no eletrodo posterior. Geralmente, isto é obtido por corrosões químicas após a deposição. Para tanto, deposita-se um filme com espessura da ordem de 1000 nm, de forma que 300 nm possam ser removidos pelo processo de corrosão na padronização da superfície. Por outro lado, diversas pesquisas têm relatado filmes finos de ZnO texturizados sobre substratos de vidro pré tratados (KAJIKAWA,

2006). Este método de texturização *in situ* para filmes finos de ZnO:Al permite a redução dos custos de produção e o tempo de processamento industrial da célula fotovoltaica (KAJIKAWA, 2006).

Os filmes finos de ZnO tem sido produzidos a partir de uma variedade de técnicas tais como deposição por vapor químico (CVD) (NAM et al., 2008), *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) (ROBBINS et al., 2005), ablação a laser (VASCO; ZALDO; VAZQUEZ, 2001), *spray pyrolysis* (KHOURY et al., 2010), método sol-gel (TSAY et al., 2010) e *magnetron sputtering* (LIAO et al., 2010). Dentre estas técnicas, *magnetron sputtering* é especialmente interessante, porque permite a síntese com altas taxas de deposição e em grandes substratos, fatores essenciais para a produção em larga escala. Além disso, no caso de materiais semicondutores e óxidos, esta técnica propicia a formação de filmes finos a temperaturas mais baixas do que as normalmente utilizadas por CVD térmico ou MOCVD, permitindo a deposição sobre materiais poliméricos. Isto viabiliza o desenvolvimento de painéis luminosos e células fotovoltaicas flexíveis.

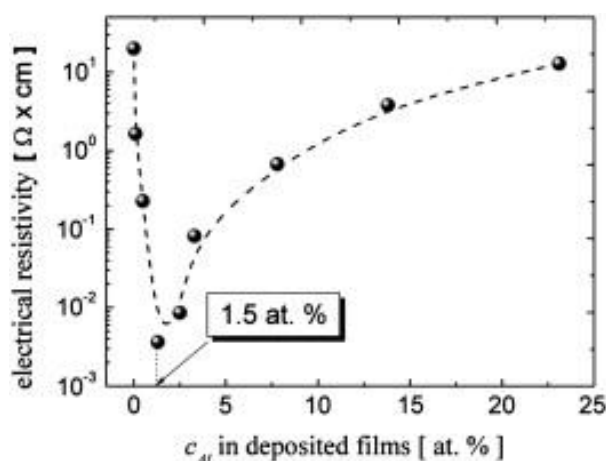
No caso de filmes de ligas III-V e II-VI (tais como GaN e ZnO, respectivamente), eles podem ser sintetizados por *sputtering* tanto a partir de alvos metálicos, onde o gás reativo é introduzido na câmara de deposição, como através de alvos cerâmicos em atmosfera de argônio. Em ambos os casos, é possível definir e controlar a estequiometria do filme desejado. No entanto, o *sputtering* reativo demanda normalmente sistemas de controle mais sofisticados, uma vez que a dinâmica de *sputtering* e deposição é um processo instável.

Independente do método de *sputtering*, as propriedades do filme obtido, como a densidade de portadores, mobilidade eletrônica, resistividade elétrica, transmitância óptica e morfologia superficial são fortemente influenciadas pelos parâmetros de deposição, como temperatura, composição, taxa de crescimento, entre outros. Recentemente, filmes de ZnO dopados com alumínio (ZnO:Al ou AZO) têm sido extensivamente estudados a fim de

investigar a influência do dopante nas suas propriedades ópticas e elétricas em diversas aplicações (LIN; HUANG; LII, 2004; LU et al., 2009; OKUHARA et al., 2011).

Em particular, o estudo realizado por Tiron; Sirghi; Popa, (2012) revelou que a resistividade elétrica do ZnO:Al possui um valor mínimo em função da concentração de alumínio, como pode ser visto na Figura 1.3. Este trabalho relata um valor mínimo de resistividade elétrica de $3,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ para uma concentração de 1,5 % at. No entanto, não é possível determinar se a porcentagem em questão seja a proporção entre átomos metálicos. Presume-se que seja em relação a todos os átomos do filme de ZnO:Al e nesse caso, é equivalente aos 3% at do trabalho de Cornelius et al. (2009).

Figura 1. 3 - Resistividade elétrica dos filmes finos de ZnO:Al em função da concentração de alumínio.



Fonte: (TIRON; SIRGHI; POPA, 2012).

Por outro lado, os filmes TCOs como ZnO:Al, ZnO:Ga e ZnO:In são materiais considerados meta-estáveis, uma vez que pode ocorrer segregação de fase, como por exemplo, pela formação de Al_2O_3 no ZnO:Al. Este fenômeno reduz a eficiência da dopagem da matriz semicondutora. De acordo com o trabalho de Cornelius et al. (2009), para concentrações de Al no filme superior à 3% at, há um excesso de átomos de alumínio eletricamente inativos, o que

pode levar a formação de uma fase $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Esses defeitos atuam como centros espalhadores, reduzindo também a mobilidade dos elétrons livres (HONG et al., 2003).

Além da concentração de átomos dopantes, outro aspecto importante para reduzir a resistividade dos filmes TCOs é maximizar a eficiência de ionização dos átomos de alumínio. No entanto, filmes de $\text{ZnO}:\text{Al}$ sintetizados pela técnica de *magnetron sputtering* têm apresentado valores de eficiência de ionização abaixo de 50% (HONG et al., 2003; OKUHARA et al., 2011). Para filmes de AZO sintetizados a temperatura ambiente, os valores de eficiência de ionização encontrados na literatura são da ordem de 19% (WANG et al., 2011). Em contra ponto, Tanaka et al. (2004) relataram valores de concentração de portadores que corresponde a uma eficiência de ionização de 80% para filmes de $\text{ZnO}:\text{Al}$ sintetizados pela técnica de ablação a laser. Isto indica que os parâmetros de deposição (técnica, temperatura, pressão, concentração de oxigênio e dopante, entre outros) podem influenciar na eficiência de ionização. Nesse contexto, o estudo da dopagem e da eficiência de ionização de filmes de $\text{ZnO}:\text{Al}$ necessita de resultados experimentais que possam determinar de forma mais quantitativa os mecanismos físicos mais importantes, permitindo a síntese de filmes dopados com maior eficiência de ionização. É nesse contexto, que o presente trabalho de doutorado está inserido.

1.2 Objetivos

O objetivo central desse trabalho é estudar os mecanismos de dopagem e a eficiência de ionização de filmes finos de óxido de zinco dopados com alumínio através da técnica RF *magnetron sputtering* e, a partir disso, melhorar os valores de mobilidade e condutividade elétrica. Para tanto, certos parâmetros serão investigados como o tipo de alvo e concentração de dopante e a concentração de oxigênio, uma vez que estes parâmetros estão diretamente associados ao desenvolvimento de defeitos na rede cristalina (CHIANG; DAI; LIAN, 2011; LI et al., 2003). Além disso, será investigado a evolução estrutural/morfológica dos filmes de ZnO:Al, uma vez que o tamanho de grão e a rugosidade superficial são aspectos importantes para a condutividade elétrica e captura da luz, respectivamente.

2

REVISÃO TEÓRICA

2.1 Introdução ao Óxido de Zinco

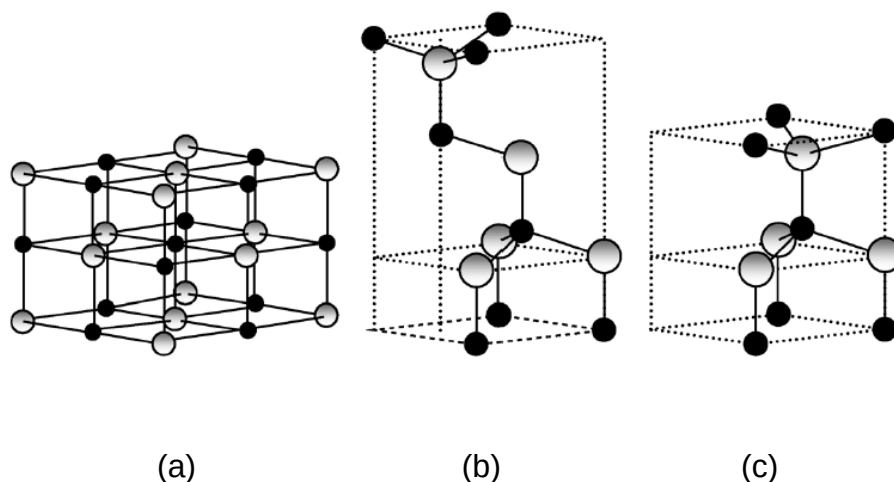
Óxido de zinco (ZnO) ou zincita como também pode ser chamado, é um material de grande importância, devido as suas propriedades ópticas, elétricas e piezoelétricas. Estas características fazem do ZnO um material aplicável em diversas áreas tecnológicas.

Em particular, o ZnO é considerado um excelente TCO uma vez que exibe alta condutividade elétrica quando dopado e transparência a luz visível, ponto de fusão em torno de 1975 °C, alta abundância natural, energia de *band gap* alta e baixa toxicidade. Em sua forma cristalina mais estável, possui densidade em torno de 5,6 g/cm³ (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

O ZnO pode ser encontrado em três formas cristalinas: *zinc blende*, *rocksalt* e wurtzita como pode ser visto 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 estruturas cristalina cúbica (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009). O ZnO é encontrado

mais comumente na forma de estrutura cristalina wurtzita, a qual 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.

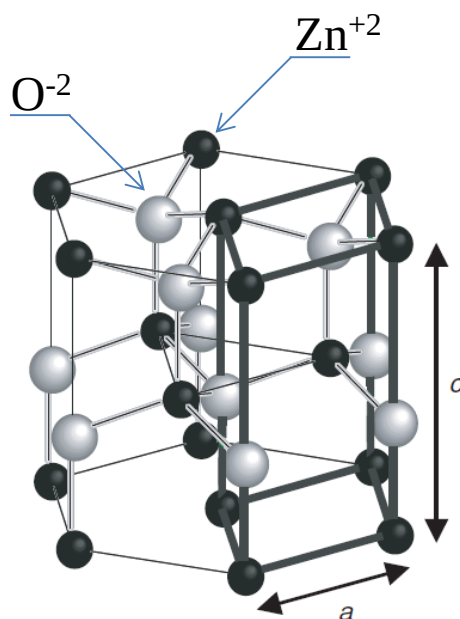


Fonte: MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009.

A estrutura wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial $P6_3mc$, a qual 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, a qual 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.

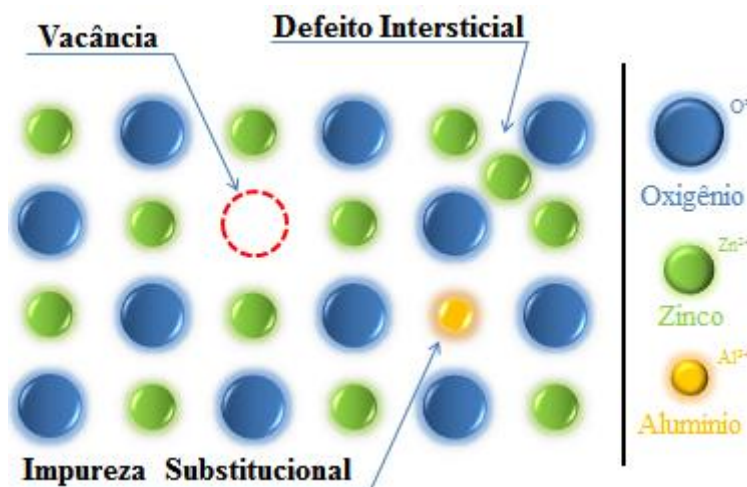


Fonte: BUNDESMANN *et al.* 2008.

Devido o ZnO ter uma estrutura aberta, ele 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 resultado é chamado de defeitos intrínsecos. Este tipo de defeito em sua estrutura cristalina, faz com que o ZnO seja um semicondutor do tipo-n com um *band gap* na faixa de 3,1 a 3,5 eV (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, há uma discussão 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.



Fonte: Própria Autoria.

O ZnO pertence a família II-VI, e possui uma energia de ligação de éxciton de 60 meV (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 Zn²⁺ ao se ionizar em Al³⁺. Desta maneira, os átomos de alumínio tem uma grande participação na rede cristalina atuando como íons substitucionais. Em consequência, origina-se um elétron livre na banda de condução por cada átomo de Al (YU *et al.*, 2005).

2.2 Pulverização Catódica

A técnica de pulverização catódica (do inglês *sputtering*) foi descoberta no século XIX, tendo sua primeira aplicação em 1877 como processo de deposição de filmes finos. Esta técnica consistia de dois eletrodos paralelos entre si, iguais a um capacitor no interior de uma câmara de vácuo contendo um gás nobre. Ao longo do tempo, a técnica de *sputtering* recebeu várias modificações em sua estrutura para aumentar sua eficiência, se tornando uma das técnicas

mais utilizadas na deposição de filmes finos. Duas modificações significativas que merecem ser citadas são a utilização de campos magnéticos buscando o aumento da eficiência de ionização e o emprego de fontes de rádio frequência (FERREIRA, 2008).

Para que haja o fenômeno físico *sputtering*, uma descarga elétrica ou uma ddp (diferença de potencial) deve ser aplicada entre os dois eletrodos paralelos em ambiente com gás inerte a baixa pressão. Geralmente é utilizado gás argônio devido ao seu peso atômico, que torna o processo de *sputtering* mais eficiente. Ao ser aplicada uma tensão elétrica, os elétrons livres do argônio são acelerados através do campo elétrico, colidindo com os átomos do próprio gás, provocando sua ionização e gerando assim, uma descarga gasosa luminescente dentro da câmara (FILHO, 1991).

No sistema de *sputtering* convencional, também conhecido como diodo de corrente contínua, o material ou o alvo que se deseja fazer o *sputtering* é conectado ao polo negativo (cátodo) de uma fonte de corrente contínua de alta tensão. Durante a descarga luminescente, os íons gerados são acelerados pelo campo elétrico em direção ao eletrodo que possui polaridade oposta em relação à carga do íon, produzindo assim, uma corrente elétrica no sistema. Estes íons são acelerados em direção ao cátodo onde se encontra o alvo sólido, arrancando fisicamente átomos da superfície. Os átomos ejetados da superfície são arrancados através da transferência de momento linear na colisão do íon positivo com os átomos da superfície do alvo, que ao ganharem energia conseguem se desprender da superfície. Os átomos ejetados vão para todas as direções, inclusive sobre o substrato, formando um filme fino do mesmo material do alvo (FILHO, 1991; OHRING, 1991). O porta-amostra permanece geralmente aterrado ou em potencial flutuante durante a deposição (FILHO, 1991).

O processo de *sputtering* utilizando uma fonte de rádio frequência é parecido com o sistema convencional. Nesse caso, o cátodo é conectado a uma fonte de corrente alternada em alta frequência, normalmente 13,56 MHz, fazendo com que a polarização do alvo seja alternada.

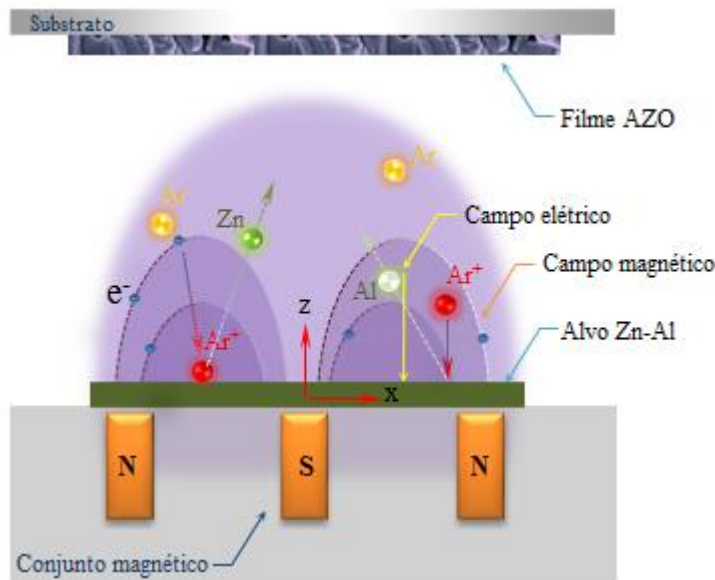
Uma das vantagens de se utilizar sistema de *sputtering* com fonte de RF é a possibilidade de trabalhar com alvos cerâmicos (eletricamente isolantes) (FILHO, 1991). Quando o alvo está polarizado negativamente, íons positivos são atraídos em sua direção carregando positivamente. No meio ciclo seguinte o alvo é polarizado positivamente atraindo os elétrons e neutralizando o alvo (FERREIRA, 2008; FILHO, 1991).

2.2.1 Magnetron Sputtering

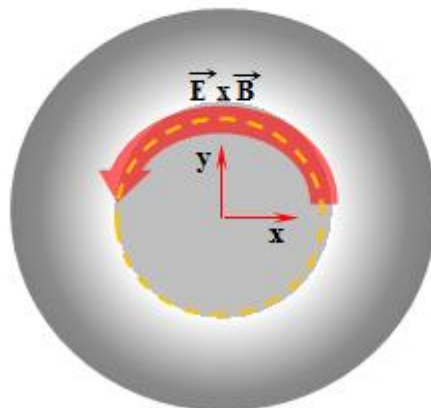
No início dos anos 70, a técnica *sputtering* passou por um desenvolvimento em seu sistema, quando foi adaptado um *magnetron* próximo ao alvo, onde se faz uso de imãs para a geração de campos magnéticos, proporcionando vantagens sobre outras técnicas de deposição e conseqüentemente um aumento em sua utilização (FILHO, 1991).

A técnica de *magnetron sputtering* consiste basicamente do uso de imãs colocados estrategicamente em relação ao cátodo gerando um campo magnético que confina o plasma próximo à superfície do alvo, conforme esquematizado na Figura 2.4(a). As linhas formadas pelo campo magnético fazem os elétrons descreverem orbitais helicoidais como ilustrado na Figura 2.4(b). O percurso realizado pelo elétron de forma espiralada aumenta seu livre caminho médio. Dessa maneira, a probabilidade de colisões entre os elétrons e os átomos do gás aumenta significativamente, ocorrendo assim, um aumento na eficiência de ionização. Durante estas colisões, os elétrons perdem velocidade, porém, a ação de um campo elétrico acelera-os novamente antes de atingir a superfície do alvo, fazendo com que os elétrons voltem a descrever novamente o percurso helicoidal (OHRING, 1991).

Figura 2. 4 - Ilustração do método de *magnetron sputtering*. (a) esquema do alvo de Zn-Al sendo bombardeado por átomos de Ar^+ para a formação do filme AZO. (b) ilustração da trajetória dos elétrons sobre o alvo provocada pelo campo magnético.



(a)



(b) Vista Superior

Fonte: Própria Autoria.

O método *magnetron sputtering* proporciona diversas vantagens: boa aderência dos filmes depositados sobre os substratos; filmes com densidade igual ao do alvo; deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes ou refratários; e também é uma técnica em que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e

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

2.2.2 *Sputtering* Reativo

O *sputtering* reativo é um processo no qual, além de utilizar um gás inerte (geralmente argônio) para retirar átomos da superfície de um alvo metálico, utiliza-se também um gás reativo, como precursor para a formação do filme fino. Nesse caso pode ser utilizado um alvo de metal puro, liga ou composto da mistura de espécie que deseja depositar, numa atmosfera de gás reativo combinado com gás inerte (FILHO, 1991).

O *sputtering* reativo normalmente é empregado em alvos metálicos para a formação de óxidos/nitretos, mas também pode ser utilizado em alvos cerâmicos para compensar ou variar limitadamente a estequiometria do filme. A vantagem de utilizar um alvo metálico é a obtenção de alta taxa de deposição, redução de custo e a possibilidade da variação da estequiometria do filme fino. Em contra-partida, uma das desvantagens é o controle do processo, que neste caso exige o monitoramento do plasma para a obtenção de filmes estequiométricos e estabilidade da descarga elétrica (SAFI, 2000).

No caso do bombardeamento iônico de alvos cerâmicos, estes podem apresentar decomposição química afetando na formação do filme com deficiência de um ou mais

constituintes do alvo. Assim, a função do gás reativo é compensar o constituinte perdido (FILHO, 1991).

Existe um grande número de gases reativos que podem ser utilizados no processo de *sputtering* de alvos metálicos. Estes gases podem ser O_2 para a formação de filmes óxidos, N_2 ou NH_3 utilizados para filmes de nitretos e mistura de O_2 e N_2 para a formação de filmes oxi-nitretos. Também são empregados outros gases reativos tais como, SiH_4 (silicetos), HF ou CF_4 (fluoretos), H_2S (sulfetos) e C_2H_2 ou CH_4 (carbetos) (FILHO, 1991).

2.3 Propriedades Estruturais de Filmes Finos por *Sputtering*

A evolução do crescimento de filmes finos pode ser dividida em dois estágios, sendo eles o estágio inicial responsável pela nucleação e coalescência e o estágio intermediário responsável pelo crescimento. O estágio inicial tem um papel muito importante, pois ele é responsável pela primeira formação do filme com a superfície do substrato. Quando as primeiras camadas formadas no estágio inicial recobrem toda a superfície do substrato, o crescimento intermediário é iniciado, ocorrendo a interação entre as partículas que irão ser depositadas com o filme já formado (FERREIRA, 2008).

A formação da estrutura de grãos, assim como, a morfologia durante o crescimento do filme são determinadas por processos físicos de superfície, tais como, bombardeamento na superfície substrato/filme, adsorção dos átomos na colisão e difusão dos átomos na superfície dos filmes.

Os processos físicos estão relacionados com a interação física e química existentes entre os átomos e a superfície substrato/filme, assim como, com a absorção da energia no momento da colisão, com o ângulo de incidência, e com a temperatura do substrato, que influencia na difusão dos átomos (FERREIRA, 2008; VANDEPOL, 1990).

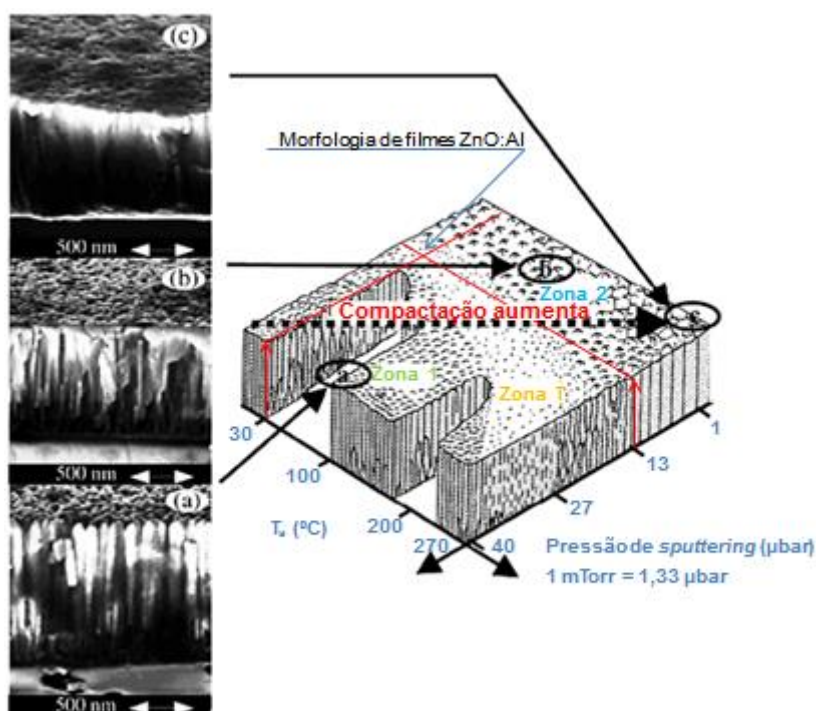
Uma maneira de correlacionar a estrutura de grãos e a morfologia dos filmes crescidos é através do modelo de estruturas por zona. Este modelo foi proposto por Thornton em 1974, e explica o crescimento da estrutura de grãos em função da pressão de argônio e da razão entre a temperatura do substrato pela temperatura de fusão do material a ser depositado. O modelo é dividido em quatro zonas diferentes, denominadas de zona I, zona T, zona II e zona III (THORNTON, 1974).

Embora, o modelo proposto por Thornton tenha sido desenvolvido para crescimento de metais através da técnica *sputtering*, ele é muito utilizado na literatura para explicar o crescimento de filmes com a utilização de outros materiais realizados pela mesma técnica. No entanto, as características apresentadas pelos materiais TCOs são diferentes dos materiais metálicos. Estas diferenças podem ser citadas, como exemplo, para o material ZnO, cujo ponto de fusão fica em torno de 1975 °C (ELLMER, 2010), valor bem mais alto comparado aos dos metais. Logo, a razão entre a temperatura do substrato T_s e a temperatura de fusão T_m do material a ser depositado, apresenta um valor muito pequeno em comparação aos valores propostos de T_s entre 80 – 400 °C (ELLMER, 2010) pelo modelo de Thornton durante a deposição. Logo, Kluth *et al.* (2003) propôs um modelo modificado de Thornton para filmes TCOs. Devido ao fato do valor entre T_s/T_m ser baixo, o modelo modificado de Thornton é analisado somente pela temperatura do substrato.

Este modelo pode ser visto na Figura 2.5, o qual apresenta três zonas de crescimento em função da pressão de trabalho pela temperatura do substrato T_s . É observado que neste novo modelo a zona III, que corresponde ao processo de recristalização dos grãos, é suprimida, devido ao ZnO apresentar um elevado ponto de fusão (1975 °C), sabendo que este processo só é presente em elevadas temperaturas do substrato (KLUTH *et al.*, 2003; ELLMER, 2010). Porém, outros aspectos do modelo original são mantidos como a relação entre o aumento da

temperatura do substrato com a diminuição da pressão de trabalho, resultando em um aumento da compactação e da densidade da estrutura dos filmes (KLUTH *et al.*, 2003).

Figura 2. 5 - Modelo de estrutura por zona de Thornton modificado por Kluth *et al.* (2003) para filmes finos de AZO. As micrografias localizadas à esquerda indicam a zona de crescimento e sua morfologia.



Fonte: Figura extraída e adaptada de KLUTH *et al.*, 2003.

A seguir os três tipos de zona são descritos em maiores detalhes para uma melhor compressão.

- A Zona I mostrado na Figura 2.5(a) corresponde ao desenvolvimento de estruturas com cristalitos cônicos estreitos separados por vazios. Este tipo de estrutura está relacionada à baixa difusão dos átomos.
- A Zona T é denominada região de transição. Nesta região os vazios deixados na Zona I são preenchidos através do aumento da difusão dos átomos. Dessa maneira, os contornos de grãos apresentam dificuldades para sua identificação. A superfície apresenta característica relativamente lisa com estruturas densas e formação de grãos em “V”.

- Já a Zona II, é caracterizada pela alta difusão dos átomos e também ao efeito de migração que ocorre nos contornos de grãos. Nesse caso, os grãos maiores seguem uma situação energética favorável, que é o seu crescimento a custa de grãos menores, seguindo uma orientação preferencial. Assim, o filme formado sobre a superfície do substrato apresenta uma estrutura colunar de cristais de mesma orientação. Este comportamento é visto na Figura 2.5(b).

O aumento da pressão de argônio causa a diminuição da energia das partículas que chegam à superfície do substrato/filme. Isto ocorre devido ao maior número de colisões com os átomos de argônio, causando assim, a diminuição da energia para difusão superficial. Além disso, a mobilidade dos adátomos torna-se limitada por causa dos átomos de argônio adsorvidos. Portanto, o aumento da temperatura de transição que ocorre nas zonas I, T e II está diretamente relacionada com a pressão de argônio. Já a temperatura de transição que ocorre entre as zonas II e III não é influenciada pela pressão de argônio e sim pela difusão interna do material (THORNTON, 1974).

Desse modo, os filmes de AZO obtidos pela técnica de *sputtering* apresentam estruturas policristalinas e grãos com orientação preferencial ao longo do eixo-c na direção (002). Este tipo de orientação poder ser compreendido pelo modelo de “sobrevivência do mais rápido” relatado por Drift (YU *et al.*, 2005). Nesse modelo, os núcleos formados no primeiro estágio de deposição podem apresentar várias orientações. Então, núcleos passam a competir entre si para crescerem. Porém, somente os núcleos que tem uma taxa maior de crescimento sobrevivem, ou seja, somente os núcleos que tem o eixo-c paralelo à superfície do substrato crescerão.

As micrografias apresentadas na Figura 2.5 como (a), (b) e (c) são filmes de AZO sintetizados pela técnica RF *magnetron sputtering* (KLUTH *et al.*, 2003). Os filmes depositados sobre substrato de vidro foram sintetizados em diferentes valores de pressão e temperatura. Para a síntese do filme exibido na micrografia Figura 2.5(a), a pressão foi mantida em 30 mTorr e

não houve aquecimento intencional do substrato. O filme da micrografia 2.5(b) foi sintetizado a pressão de 1,8 mTorr e temperatura de 150 °C e o último filme 2.5(c) foi sintetizado a pressão de 0,3 mTorr e temperatura de 270 °C.

2.4 Propriedades elétricas

De acordo com a teoria clássica da condução de elétrons livres em metais, desenvolvida por Drude (1900), a condutividade elétrica de um semicondutor pode ser expressa pela Equação (1):

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

onde N representa a densidade de portadores livres na banda de condução, e a carga elementar do elétron, μ é a mobilidade elétrica e ρ a resistividade elétrica do material, que é o inverso da condutividade elétrica.

O número de partículas livres portadoras de carga elétrica por unidade de volume é denominada como densidade de portadores livres no filme (N). Os filmes finos de ZnO apresentam características de um semicondutor tipo-n. Então, os portadores de carga majoritários são os elétrons. Para os filmes de AZO a densidade de portadores livres reportados na literatura se encontra na ordem de 10^{20} - 10^{21} cm⁻³ (LU, 2007).

Já a mobilidade de portadores livres (μ) na Equação (1) é a razão da velocidade de arraste dos elétrons sobre a ação de um campo elétrico. Esta propriedade caracteriza a habilidade de um portador de carga se mover através de um meio, mediante a aplicação de um campo elétrico. O aumento da mobilidade resulta em uma melhor condutividade elétrica do material. Os valores de mobilidade eletrônica reportados na literatura para os filmes de ZnO

ficam entorno de $210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ELLMER & MIENTUS, 2008). Já os valores encontrados de mobilidade para os filmes de AZO são baixos em relação aos filmes de ZnO intrínseco. Para os filmes de AZO reportados na literatura tem-se encontrado valores de mobilidade elétrica na ordem de 1,5 a $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (WANG *et al.*, 2011; HONG *et al.*, 2003; TANAKA *et al.*, 2004; OKUHARA *et al.*, 2011).

A baixa mobilidade apresentada nos filmes de AZO está relacionada com o número de defeitos contidos na rede cristalina, tais como contorno de grãos, vacâncias e inclusive os átomos de alumínio. Estes defeitos estruturais causam o aprisionamento de elétrons e/ou agem como centros espalhadores (KESHMIRI *et al.*, 2002).

Os mecanismo de espalhamento dos elétrons ocorrem em sítios como (i) impurezas ionizadas, (ii) contornos de grão e (iii) impurezas neutras. Dessa maneira, o valor da mobilidade total nos filmes pode ser calculado, a partir da Equação (2).

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2)$$

onde μ é a mobilidade total no filme e μ_i é a mobilidade devido às impurezas ionizadas, neutras e contornos de grão, individualmente. A seguir será descrito em mais detalhes os três tipos de espalhamento citados acima.

(i) Espalhamento por impurezas ionizadas

O estudo dos mecanismos de espalhamento são derivados das investigações realizadas em Si policristalino. O transporte de cargas elétricas em materiais policristalinos apresentam ser mais complexos em relação aos materiais monocristalinos. Para filmes de AZO (policristalinos), sabe-se que o principal mecanismo de dispersão responsável pela redução no

transporte de carga são as impurezas ionizadas. Estas são formadas devido à alta concentração de impurezas doadoras (elétrons) introduzidas na matriz, substituindo os átomos de Zn e contribuindo para o aumento da densidade de portadores.

Este espalhamento é causado pela interação elétrica entre os elétrons livres e os átomos ionizados: (átomos substitucionais de Al que cederam um elétron para a banda de condução) presentes na rede cristalina.

Diversos trabalhos na literatura abordam que a mobilidade eletrônica é limitada pela dispersão das cargas eletrônicas devido às impurezas ionizadas, para concentrações acima de 10^{19} cm^{-3} . Para um material semiconductor dopado a mobilidade devido as impurezas ionizadas pode ser calculado utilizando a Equação (3) (ELLMER; MIENTUS, 2008a, 2008b):

$$\mu_i = \frac{3(\varepsilon_r \varepsilon_0)^2 h^3}{Z^2 m^{*2} e^3} \frac{n}{N_i F_{ii}^{np}(\xi_d)} \quad \text{com} \quad \xi_d = (3\pi^2)^{1/3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 h^2 n^{1/3}}{m^* e^2} \quad (3)$$

onde F_{ii}^{np} é dado por:

$$F_{ii}^{np} = \left[1 + \frac{4\xi_{np}}{\xi_d} \left(1 - \frac{\xi_{np}}{8} \right) \right] \ln(1 + \xi_d) - \frac{\xi_d}{1 + \xi_d} - 2\xi_{np} \left(1 - \frac{5\xi_{np}}{16} \right) \quad (4)$$

onde ε_r , ε_0 , h , n e m^* são permissividade relativa $\varepsilon_r = 8$, permissividade no vácuo, constante de Planck, densidade de portadores e massa efetiva do elétron.

Para filmes TCOs policristalinos, o mecanismo dominante reportado pela literatura é o espalhamento por impurezas ionizadas. Porém os mecanismos de espalhamento por contornos de grão e impurezas neutras também podem contribuir para a redução da mobilidade elétrica.

(ii) Espalhamento por contorno de grão

Os contornos de grão são formados pela separação originada entre os cristais ou grãos que possuem diferentes direções cristalográficas. Normalmente, a distância entre grãos adjacentes é de alguns átomos. Nesta região a energia presente é alta devido ao número de ligações incompletas formadas através do desalinhamento dos átomos pela alteração de orientação cristalina de um grão para outra orientação do grão adjacente.

O alto grau de desordem e ligações incompletas criadas pelos contornos de grão influencia nas propriedades elétricas dos filmes policristalinos, atuando como barreira de potencial ao movimento dos elétrons e reduzindo a mobilidade elétrica dos portadores livres.

Através da Equação (5) é possível determinar os valores de mobilidade elétrica causado pelo espalhamento de contorno de grão (ELLMER & MIENTUS, 2008).

$$\mu_G = \left(\frac{eL}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \right) \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT} \right) \quad (5)$$

onde L é o tamanho de grão, m^* é a massa efetiva do elétron, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura da amostra e Φ_B é a altura da barreira energética nos contornos de grãos. Para filmes de ZnO, m^* pode ser assumido igual a $0,38m_o$ (ROTH *et al.*, 1981).

Na Equação (5) dois parâmetros podem influenciar a redução da mobilidade elétrica; o tamanho de grão e a altura da barreira energética nos contornos de grãos. A barreira energética nos filmes policristalinos pode ser determinada através da Equação (6) (ELLMER & MIENTUS, 2008):

$$\Phi_B = \begin{cases} \frac{e^2 L^2 N}{8\varepsilon_r \varepsilon_0} & \text{para } LN < Q_t \\ \frac{e^2 Q_t^2}{8\varepsilon_r \varepsilon_0 N} & \text{para } LN > Q_t \end{cases} \quad (6)$$

onde Q_t é a densidade de armadilhas no filme, ε_0 é a permissividade no espaço, ε_r é a permissividade relativa em baixas frequências. Para os filmes AZO ε_r é igual a 8 (HONG *et al.*, 2003).

(iii) Espalhamento por impurezas neutras

Para síntese de filmes TCOs com baixa resistividade, alta mobilidade elétrica e estabilidade, é necessário introduzir certa quantidade de átomos na rede hospedeira do óxido para dopá-los. No entanto, para diferentes materiais existem um quantidade de solubilidade diferente. Para um determinado material ao introduzir uma concentração acima do limite de solubilidade que este material pode dissolver, há a formação de outra solução sólida ou de um novo composto. Nesse caso, parte do dopante permanece inativo e pode levar a formação de complexos neutros.

O espalhamento causado por impurezas neutras se dá através de pontos defeituosos não ionizados. Nesse caso, a Equação (7) é utilizada para calcular o valor da mobilidade causada pelas impurezas neutras (HONG *et al.*, 2003).

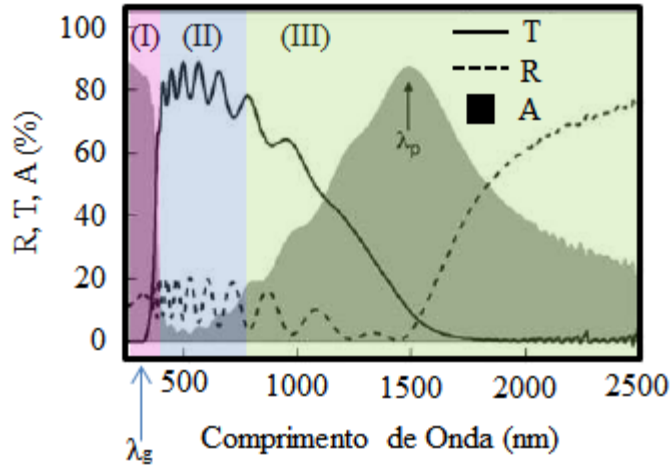
$$\mu_N = \frac{m^* e^3}{20\varepsilon_0 \varepsilon_r \hbar^3 N_N} \quad (7)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ e h é a constante de Planck e N_N é a densidade de impurezas neutras, que pode ser obtida pela diferença entre a concentração de impurezas e a concentração de portadores livres no filme.

2.5 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes finos de AZO podem ser caracterizadas através da exposição à radiação eletromagnética. Esta característica está relacionada à interação da luz com os elétrons e também com a estrutura cristalina do filme. Dessa maneira, para que um TCO apresente boas propriedades ópticas é preciso reduzir essas interações a fim de aumentar a transmitância da luz na região do visível. As interações causadas com os elétrons podem ser citadas como, a largura da banda de absorção e os efeitos causados pela ressonância do plasma (COUTTS *et al.*, 2000). Já a estrutura cristalina dos filmes influencia na interferência óptica e no espalhamento da luz (SATO *et al.*, 1994). A Figura 2.6 mostra um gráfico de transmitância óptica típico de filme de ZnO. Nota-se três regiões distintas: (I) região alta absorção devido às transições eletrônicas da banda de valência para banda de condução; (II) região de alta transmitância, com a presença de franjas de interferência. Nas regiões (I) e (II) os filmes TCOs se comportam como materiais dielétricos; (III) região de média transmitância/absorção e alta refletância para comprimentos de onda mais longos, devido à presença de elétrons livres na banda de condução. Nessa região os filmes TCOs exibem comportamento típico dos materiais metálicos.

Figura 2. 6 - Gráfico de transmitância, refletância e absorvância óptica típico de filmes finos de ZnO. A borda de absorção está indicada por λ_g e a região de refletância é representada por λ_p . Onde λ_g é o comprimento de onda do *gá*p e λ_p é o comprimento de onda do plasma.



Fonte: Figura extraída e adaptada de GINLEY *et al.*, 2010.

As propriedades ópticas de um material dielétrico são descritas pelo índice de refração complexo, conforme a Equação (8):

$$\tilde{n} = n - ik \quad (8)$$

onde n é o índice de refração (parte real) e k é o coeficiente de extinção (parte imaginária que descreve a absorção da luz num meio dielétrico). A parte real n é o termo que descreve a relação refletância/transmitância nas interfaces entre um meio material e outro. Em geral, o seu valor varia com o comprimento de onda da luz incidente.

Levando em consideração apenas a lamina de vidro (substrato), temos que a transmitância óptica pode ser definida pela equação (9) (SWANEPOEL; MARQUEZ; MINKOV, 1983):

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (9)$$

onde a refletância (R) é definido por:

$$R = \left[\frac{(n_2 - 1)}{(n_2 + 1)} \right]^2 \quad (10)$$

Se a lamina de vidro apresentar espessura uniforme sobre toda a extensão, franjas de interferência são originadas no espectro de transmitância, estas podem ser usadas para definir as constantes ópticas. A luz incidente sobre o substrato, ao passar por ele podem se combinar de forma construtiva (com mesma fase) ou destrutiva (180° de deslocamento entre as fases), resultando em um espectro com franjas de pontos máximos e mínimos em função do comprimento de onda. Estas múltiplas reflexões podem ser originadas por alguns fatores como: comprimento de onda (λ), índice de refração do filme (n_1), índice de refração do substrato (n_2) e a espessura do filme (h). É interessante que o substrato utilizando para receber o filme fino apresente uma espessura adequada a fim de reduzir as múltiplas reflexões internas que podem gerar em seu interior (TRINDADE, 2015).

A região transparente do espectro determinada como região II na Figura 2.6 é uma função complexa que depende dos fatores como comprimento de onda da luz incidente, índices de refração do substrato e do filme fino, espessura e coeficiente de absorção. No entanto, se analisarmos a região transparente do espectro óptico temos que $k = 0$, onde podemos definir a transmitância óptica de maneira aproximada mostrado na Equação (11) (SWANEPOEL; MARQUEZ; MINKOV, 1983).

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (11)$$

onde as constantes A, B, C e D podem ser definidas:

$$A = 16n_1^2n_2 \quad (12)$$

$$B = (n_1 + 1)^3(n_1 + n_2^2) \quad (13)$$

$$C = 2(n_1^2 - 1)(n_1^2 - n_2^2) \quad (14)$$

$$D = (n_1 + 1)^3(n_1 + n_2^2) \quad (15)$$

$$\varphi = \frac{4\pi h}{\lambda} \quad (16)$$

$$x = \exp(-\alpha h) \quad (17)$$

Na Figura 2.6 temos um espectro típico de ZnO aonde podemos observar a região II no gráfico que corresponde as franjas de interferência, no qual podemos extrair a parte real do índice de refração, a espessura do filme e o coeficiente de extinção. Já a região I, é definida como borda de absorção responsável pela extração dos dados como coeficiente de absorção e *gap* óptico do filme.

Os cálculos para a obtenção do índice de refração e espessura dos filmes finos por meio das franjas de interferência originadas no espectro óptico, são bem consistentes na literatura (CISNEROS, 1998; LEITE, 2007). Assim sendo, a luz incidente sobre os filmes finos com comprimento de onda que varia linearmente no tempo, criam máximos e mínimos que podem ser determinados pela Equação abaixo (PASA, 2014):

$$m\pi = \frac{4\pi n_1 h}{\lambda_m} \quad (18)$$

onde m é um número inteiro (ordem de interferência) e n_1 é o índice de refração do filme fino, que pode ser determinado em função tanto dos máximos quanto dos mínimos.

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \quad (19)$$

onde λ_{m+1} e λ_m está relacionado com a parte extrema das franjas de interferência que ocorrem consecutivamente em função do comprimento de onda. No entanto, para m igual a par ou ímpar a transmitância óptica pode ser definida da seguinte maneira (PEREIRA, 2012):

$$T_{par} = \frac{2n_0 n_2}{n_0^2 + n_2^2} \quad (20)$$

$$T_{impar} = \frac{4n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2)} \quad (21)$$

Aplicando a Equação (20) para m igual a par e $n_0 = 1$ (ar) juntamente com o valor T_{par} adquirido através de análise experimental, podemos calcular o índice de refração do substrato (n_2). Em seguida, substituindo o valor de n_2 já encontrado, na Equação (21) obtemos o valor do índice de refração do filme (n_1).

Através dos dados de n_1 e das distâncias entre as franjas de interferência (máximos e mínimos), podemos extrair a espessura do filme fino através da Equação (18)

Após determinar os valores do índice de refração através dos pontos de máximo e mínimo, é possível encontrar uma função que descreva a dispersão do índice de refração com a energia do fóton, de acordo com a Equação a seguir (WEMPLE; DIDOMENICO, 1971):

$$n_{WD} = \sqrt{1 + \frac{E_M + E_D}{E_M^2 - (\hbar\nu)^2}} \quad (22)$$

Onde E_m está relacionado com a energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do material, já o parâmetro E_d é associado a dispersão dos estados BV e BC.

Para a região I da Figura 2.6, para definirmos o valor do coeficiente de absorção (α) é necessário os dados como n_0 , n_1 , n_2 e h . Desta forma, para cada comprimento de onda tem-se um valor de T_{exp} de acordo com a Equação abaixo (PEREIRA, 2012):

$$e^{\alpha h} = \frac{1}{2B} \left[\left(\frac{A}{T_{exp}} - C \right) + \sqrt{\left(\frac{A}{T_{exp}} - C \right)^2 - 4BD} \right] \quad (23)$$

onde os termos como A , B , C e D são funções algébricas que dependem dos parâmetros dos filmes finos, e até mesmo do coeficiente de absorção (α). No entanto, o valor da absorção não pode ser determinado diretamente, para isso se faz necessário utilizar o método iterativo, que consiste em encontrar o valor da absorção e cada termo é preciso ser recalculado para que o valor de α convirja para um valor real de absorção.

Para filmes transparentes, a faixa do espectro visível deve apresentar um valor baixo de absorção para $\lambda > \lambda_g$. Para que a luz incidente sobre um material possa ser absorvida, como mostra na Figura 2.6 na região de absorção o comprimento de onda do fóton tem que ser menor ou igual que o comprimento de onda do *gap*, isto é, $\lambda \leq \lambda_g$.

Para o comprimento de onda limite λ_g referente à região de alta absorbância na Figura 2.6, o valor de transmitância é ainda nulo. Na borda de absorção o coeficiente de absorção α pode ser calculado pela Equação (24) (VINODKUMAR *et al.*, 2010)

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (24)$$

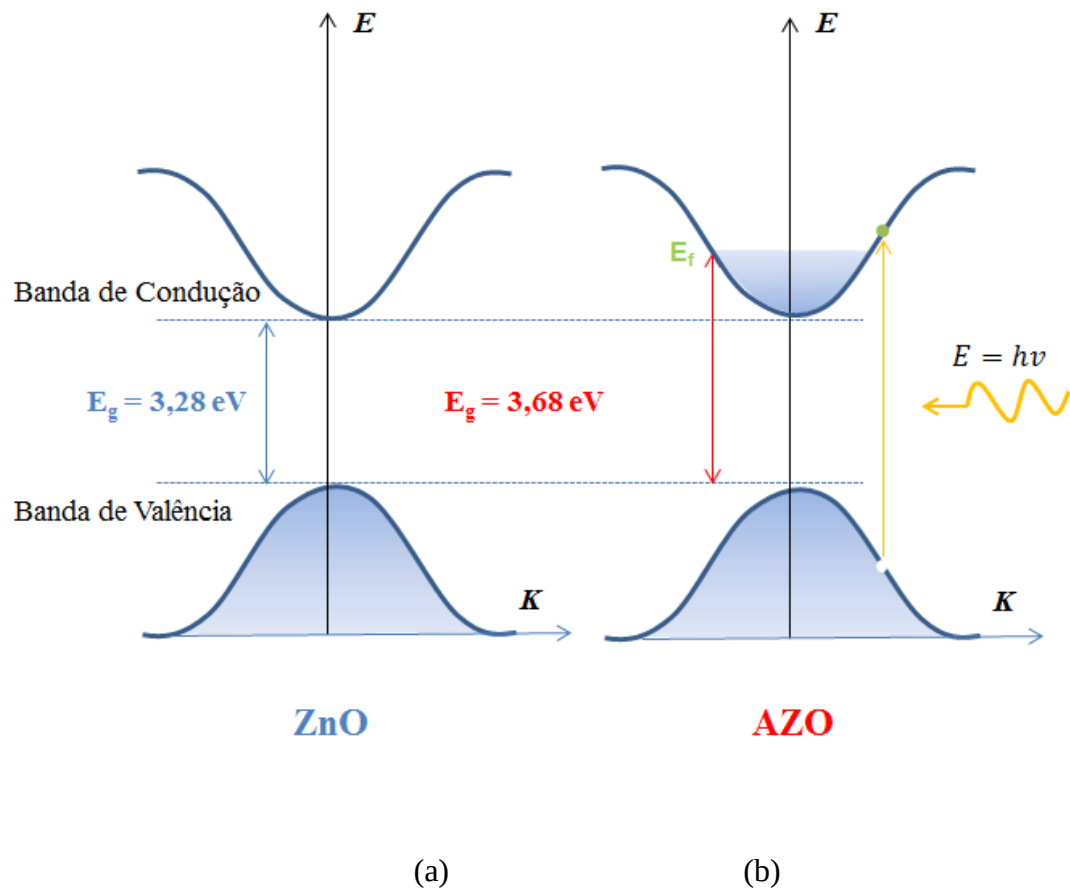
onde B representa a constante que depende do índice de refração do material, da velocidade da luz no vácuo e da massa efetiva do elétron. Já $h\nu$ é a energia que o fóton possui e $E_g = \frac{hc}{\lambda_g}$ representa a energia da banda proibida para transições diretas.

Através de dados obtidos por espectroscopia óptica é possível extrair os valores de *gap* óptico de filmes finos de ZnO utilizando a Equação (24). Construindo um gráfico de $[\alpha(h\nu)]^2$ em função da energia incidente $h\nu$, pode-se extrapolar a região linear da curva até cortar o eixo x, no qual o valor do α é igual a zero, obtendo o valor de *gap* óptico.

Para os óxidos semicondutores que apresentam alta dopagem em sua estrutura cristalina é observado um alargamento da banda óptica proibida para valores de maior energia, devido ao aumento do número de portadores de carga maior que a densidade crítica que tem um valor na ordem de 10^{19} cm^{-3} (SINGH *et al.*, 2004). Este fenômeno é reportado na literatura como efeito de Burstein-Moss (BURSTEIN, 1954). Este efeito descreve que a energia de Fermi apresenta um deslocamento para dentro da banda de condução quando há um aumento da concentração de portadores. Os níveis mais baixos da banda de condução tornam-se ocupados. Portanto, para que ocorra a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um estado desocupado, este elétron deve ter uma energia maior (FERREIRA, 2008). A Figura 2.7 ilustra um modelo de banda para o ZnO, o qual mostra a comparação entre filme intrínseco (a) e dopado com alumínio (b). Fica visível que a energia necessária para que

um elétron passe da banda de valência para a banda de condução é menor para o material intrínseco em relação ao material dopado.

Figura 2. 7 - Modelo de estrutura de banda para semicondutores, comparando o material não dopado (a) com o (b) dopado. A região em azul no modelo indica os estados ocupados.



Fonte: Autoria própria.

O deslocamento da energia de Fermi para a banda de condução pode ser expressa pela Equação (25) (ROTH *et al.*, 1981).

$$\Delta E_n = \left(\frac{h^2}{8m^*} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} N^{2/3} \quad (25)$$

onde h é a constante de Planck.

Os filmes finos de AZO podem ter sua transmitância óptica na região do infravermelho limitada pela densidade de portadores de carga. No espectro eletromagnético da Figura 2.6, a região (III) do filme de ZnO apresenta comportamento metálico e, conseqüentemente, são altamente refletivos para $\lambda > \lambda_p$. Porém, na região da faixa do visível os TCOs apresentam alta transmitância, ou seja, são altamente transparentes e seu comportamento é comparado aos dielétricos. A frequência onde ocorre a máxima absorção é chamada de frequência de plasma, a qual é dada pela Equação (26) (FERREIRA, 2008).

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m^*} - \gamma^2 \quad (26)$$

onde ε_∞ é a constante dielétrica de alta-frequência e γ é o amortecimento. Este termo é calculado como sendo $\gamma = e/m^* \mu$. Para os filmes de ZnO o valor de ε_∞ é 3,73 (BRETT, 1985). Se considerar um filme de AZO com uma densidade de portadores igual $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a qual corresponde a uma mobilidade máxima de $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o valor da frequência de plasma seria de:

$$\omega_p^2 = \frac{6 \times 10^{26} (1,6 \times 10^{-19})^2}{3,73 \times 8,85^{-12} \times 0,38 \times 9,11 \times 10^{-31}} - \left(\frac{1,6 \times 10^{-19}}{0,38 \times 9,11 \times 10^{-31} \times 5 \times 10^{-3}} \right)^2$$

$$\omega_p^2 = 1,3245 \times 10^{30} - 8,5446 \times 10^{27}$$

Então:

$$\omega_p = 1,147 \times 10^{15} \text{ rad/s}$$

Uma vez que $\omega_p = 2\pi c / \lambda_p$, o valor do comprimento de onda do plasma (λ_p), para uma densidade igual $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, é igual a $1,6 \mu\text{m}$.

3

EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os métodos e os equipamentos utilizados para a síntese dos filmes finos, assim como, as técnicas empregadas para a caracterização dos filmes obtidos. No decorrer do capítulo são descritos os procedimentos experimentais e também os materiais utilizados para a deposição dos filmes de AZO.

3.1 Síntese dos Filmes Finos de AZO

Nesta seção é discutido detalhadamente o procedimento realizado para a limpeza dos substratos e do alvo, assim como, os procedimentos experimentais para a produção de filmes finos utilizando a técnica RF *magnetron sputtering*. Os filmes foram sintetizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), do Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba (ICTS), UNESP, Sorocaba.

3.1.1 Limpeza dos Substratos e do Alvo

Os filmes de AZO foram crescidos sobre lâminas de vidro de microscopia da marca *Precision* com dimensões de 26 x 76 mm² e 1 mm de espessura. Inicialmente as lâminas de vidro passaram por um processo de limpeza para a remoção de impurezas, antes de serem inseridas dentro da câmara de *sputtering* para o crescimento dos filmes finos. O procedimento utilizado para lavagem das lâminas é composto por quatro etapas de banhos ultrassônicos, sendo que cada etapa tem duração máxima de 480 s. Para tal procedimento foi utilizado uma cuba ultrassônica (*Ultrasonic clear* CBU-100). Abaixo se encontram as etapas em maiores detalhes:

1. Primeiramente, os substratos foram lavados em água corrente com o auxílio de uma esponja e detergente líquido (*Spartan IC-115*);
2. Em seguida, eles foram lavados novamente apenas com água deionizada (DI) para retirar o excesso deixado pela solução aquosa;
3. Após o banho em água deionizada, os substratos foram submersos em acetona durante 1 minuto;
4. Para finalizar, o processo de limpeza os substratos foram imersos em álcool isopropílico (*Ecibra*).

Por fim, os substratos foram secos individualmente através de um soprador térmico (HL 1500 *Steinel*) e acondicionados em placas de Petri.

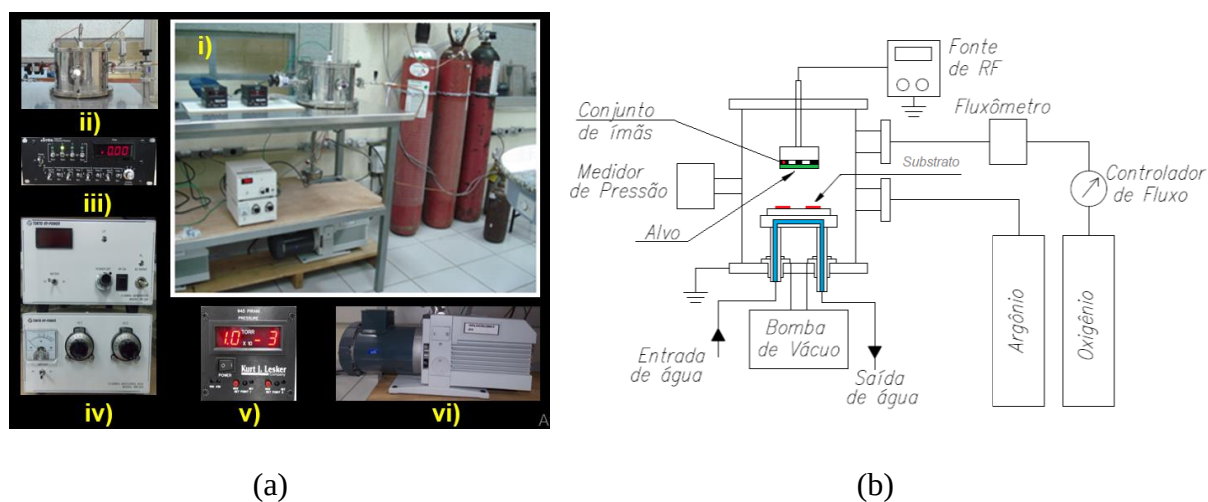
Para a síntese dos filmes finos de AZO foram utilizados dois alvos em formato de disco sendo eles, metálico fornecido pela empresa Votorantim metais e cerâmico da empresa Sigma Adrich. No caso do alvo metálico, antes de cada deposição um processo de limpeza composto por uma lavagem em água corrente e detergente neutro líquido, foi realizado.

3.1.2 Sistema de Síntese

3.1.2.1 Configuração do sistema para alvo metálico

Para a síntese dos filmes finos de AZO foi utilizado um sistema de RF *magnetron sputtering* do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), da UNESP de Sorocaba. Este sistema é composto por uma câmara cilíndrica de aço inox 304, com dimensões de 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Este sistema pode ser visto na Figura 3.1(a). Internamente, 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 uma melhor compreensão e entendimento do sistema foi proposto um desenho para ilustrar a área interna do reator e seus componentes, o qual pode ser visto na Figura 3.1(b).

Figura 3. 1 - A fotografia (a) mostra o sistema de deposição utilizado para a obtenção dos filmes de AZO, a imagem i) mostra o sistema de *sputtering* completo, ii) câmara de deposição, iii) Display do fluxômetro, iv) fonte de rádio frequência, v) Display do medidor de pressão e vi) bomba de vácuo. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.



Fonte: Própria autoria.

Para aumentar a eficiência de bombardeamento e o confinamento do plasma foi utilizado um conjunto de ímãs de Samário-Cobalto (SmCo) com formato circular. Este foi montado no eletrodo superior juntamente com o alvo de zinco alumínio, o qual foi conectado a fonte de RF como ilustrado na Figura 3.1(b).

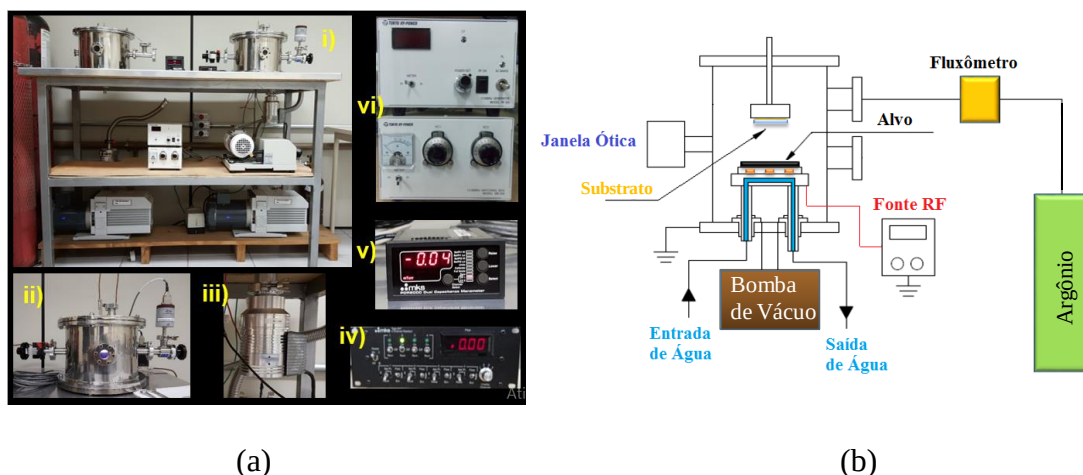
Para a deposição dos filmes finos, o sistema de síntese foi evacuado utilizando uma bomba mecânica de palhetas rotativas (Leybold D25B) e a pressão foi monitorada por um sensor tipo pirani (KJL 945). Para o controle dos gases argônio e oxigênio foram utilizadas válvulas agulhas (Edwards, modelo LV-10K) e um fluxômetro de massa (MKS 1179A) apenas para a medição de oxigênio injetado na câmara, pois não é possível controlar devido a baixa pressão parcial do oxigênio empregado.

Como fonte de excitação do plasma foi utilizada uma fonte de potência RF, com frequência de 13,56 MHz e potência máxima de 300 W, acoplado a um casador de impedância (*Tokyo Hy-Power*, MB-300). Esta fonte de RF é conectada ao eletrodo superior da câmara e o eletrodo inferior em potencial flutuante, como pode ser visto na Figura 3.1(b), enquanto a carcaça do reator permaneceu aterrada.

3.1.2.2 Configuração do sistema para alvo cerâmico

O sistema empregado para a produção dos filmes de AZO utilizando alvo cerâmico, consiste de uma câmara de inox 304 com 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Na parte interna do reator, são encontrados dois eletrodos paralelos horizontais entre si separados por uma distância de 30 mm, o eletrodo superior é responsável pela fixação das amostras, enquanto que o eletrodo inferior acomoda o alvo cerâmico. A Figura 3.2(a) mostra uma fotografia do sistema completo e 3.2(b) ilustra o interior do reator.

Figura 3. 2 - A fotografia (a) mostra o sistema de deposição para produção dos filmes de AZO utilizando alvo cerâmico, a imagem i) mostra o sistema de *sputtering* completo, ii) câmara de deposição, iii) bomba turbo molecular, iv) Display do fluxômetro (MKS), v) Display do medidor de pressão e vi) fonte de rádio frequência. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.



Fonte: Autoria própria.

Para a produção dos filmes, o sistema de síntese foi evacuado a uma pressão de $1,3 \times 10^{-4}$ Pa utilizando a bomba turbo molecular (Edwards T-Station 75) e a pressão foi monitorada por um sensor de membrana capacitiva Baratron (MKS). Para o controle do gás argônio foi utilizada válvula agulha (Edwards, modelo LV-10K) e um fluxômetro de massa (MKS 1179A) para controle do gás injetado na câmara.

Para evitar a desmagnetização do ímã devido à temperatura ocasionada pelo intenso bombardeamento no alvo, foi utilizado um sistema de refrigeração de água corrente, a fim de manter o campo magnético de mesma intensidade e eficiência durante o crescimento dos filmes.

3.1.3 Parâmetros de Síntese

Para a obtenção dos filmes finos de AZO foram utilizados dois alvos; metálico Zn-Al (5% at de Al) e cerâmico ZnO:Al (Al_2O_3 3,2% at) de pureza 99,95%. No caso da síntese

com alvo metálico, foi empregado uma distância de trabalho alvo-substrato de 20 mm. O plasma foi ativado por uma fonte de rádio frequência (RF) (13,56 MHz, 300W), conectada ao alvo. Um tempo de deposição fixo de 20 min foi usado a uma potência de 70 W, e a pressão de *sputtering* foi variada de 0,1 a 6,7 Pa. Para a pulverização catódica reativa, a pressão parcial de oxigênio foi mantida em torno de 0,015 Pa.

Para a produção dos filmes a partir de alvo cerâmico, foi empregado a distância de trabalho alvo-substrato de 30 mm. Uma fonte de rádio frequência (RF) (13,56 MHz, 300W), conectada ao alvo foi empregado para ativação do plasma e como gás precursor foi utilizado argônio controlado por fluxometro (MKS 1179^a) à 1,5 sccm. Uma potência de deposição fixa de 100W foi usado a uma pressão de 0,1 Pa, variando a espessura dos filmes (29 – 1033 nm) através do tempo (30s – 40 min).

Os parâmetros empregados na síntese dos filmes de AZO a partir de alvos metálico e cerâmico são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes finos de AZO com alvo metálico e alvo cerâmico. Neste caso, o parâmetro variável é a pressão de argônio (alvo metálico) e espessura através do tempo (alvo cerâmico).

Alvo Metálico Zn-Al (5% at de Al)										
Pressão Ar (Pa)						Potência (W)	Fluxo O ₂ (sccm)	Taxa de sputtering I _{Zn} /I _{Ar}	Tempo de deposição (min)	
0,1	1,3	2,7	4,0	5,3	6,7	70±10	0,09±0,01	0,5	20	
Alvo Cerâmico ZnO:Al (3,2% at de Al ₂ O ₃)										
Espessura (nm)								Potência (W)	Fluxo Ar (sccm)	Pressão Ar (Pa)
29	48	77	130	272	454	557	1033	100±1	1,50±0,01	0,1

Fonte: Autoria própria.

Para controlar a taxa de *sputtering* mostrada na Tabela 1 foi utilizada a técnica chamada espectroscopia óptica de emissão (OES). Esta técnica será explicada detalhadamente na seção de técnicas de caracterização.

3.2 Técnicas de Caracterização

As análises de topografia dos filmes de AZO realizadas por microscópio de força atômica (AFM), as medidas elétricas e a espectroscopia de emissão óptica (OES) foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), do Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba (ICTS), UNESP, Sorocaba. A caracterização por espectroscopia óptica (UV-Vís-NIR), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e perfilometria foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) do ICTS.

3.2.1 Caracterização Morfológica e Estrutural

3.2.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Esta técnica permite avaliar a morfologia superficial e também nanoestruturas tridimensionais, assim como, investigar a rugosidade de superfícies condutoras, semicondutoras e isolantes. Através desta técnica é possível também obter informações a respeito do tamanho médio dos grãos (SILVA, 2010).

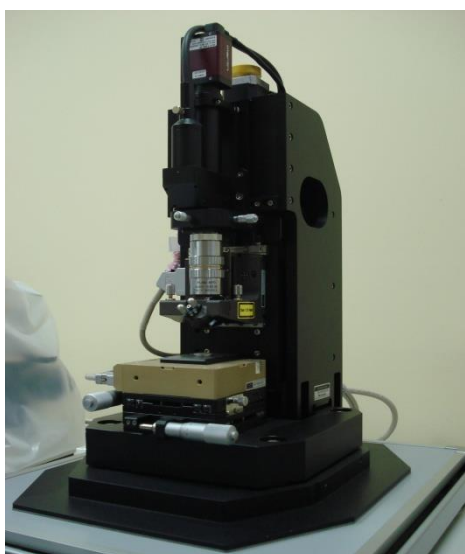
O AFM é composto por vários componentes: *scanner*, sonda (constituído de ponta e alavanca), sistema de detecção ponta-superfície, sistema de re-alimentação e eletrônica de controle.

Normalmente, as pontas de prova são feitas de silício ou de nitreto de silício, e estas podem ter formatos cônicos ou piramidais, apresentando um raio de curvatura do ápice na ordem de 5 a 40 nm e, permitindo, uma resolução lateral de 1 a 10 nm. A sonda faz a varredura de uma superfície em três dimensões (x, y, z) através de cerâmicas piezoelétricas controladas

por um sistema eletrônico, com precisão na ordem de angstroms ($\text{\AA}$). Ao realizar uma medida sobre a superfície de uma amostra, a alavanca sofre deflexões, cujo deslocamento vertical está relacionado com a interação dos átomos da ponta com os átomos da superfície do filme, o qual está sendo analisado. Para que estas deflexões sejam registradas e posteriormente convertidas em imagens bi ou tridimensionais da topografia, é utilizado um feixe de laser que incide sobre a superfície superior da alavanca, e é refletido para um sensor de quatro quadrantes. Logo, as informações que o sensor transmite para o computador são transformadas em imagem através de software (SILVA, 2010; CANEVAROLO, 2004).

Para a obtenção da rugosidade e topografia das superfícies dos filmes de AZO foram realizadas análises através do Microscópio de Força Atômica (AFM) da marca Park Systems modelo XE-100. A técnica AFM permite analisar a morfologia superficial de filmes finos de AZO com resolução nanométrica, proporcionando a correlação com os parâmetros de crescimento. O equipamento utilizado pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3. 3 - Microscópio de força atômica XE-100 (Park Systems), processo FAPESP 2008/53311-5.



Fonte: Autoria própria.

A configuração empregada para a aquisição das imagens topográficas foi no modo não-contato, empregando-se ponta de silício com raio nominal de 5 nm. Para todas as amostras, foram realizadas varreduras laterais com tamanho de 2 μm x 2 μm com 512 pontos.

A rugosidade da superfície é o conjunto de irregularidades encontradas na superfície, tais como saliências (pico) e reentrância (vale), que descrevem a característica topográfica do filme. Para a realização das medidas de rugosidade, foi calculada a partir das imagens de AFM a rugosidade quadrática média (R_{rms}). O cálculo da R_{rms} é o desvio-padrão da distribuição das alturas encontradas na superfície do filme dado pela Equação (27).

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2} \quad (27)$$

onde h é a altura média na região calculada e N é o número total de pontos que formam a imagem de AFM.

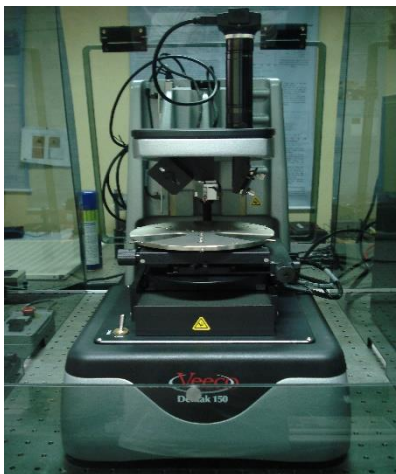
3.2.1.2 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica muito empregada para caracterizar filmes finos. Ela pode ser utilizada para medir o perfil, rugosidade e para analisar a espessura do material sintetizado sobre uma amostra ou medir a espessura de material retirado de uma amostra tratada.

Esta técnica consiste de uma alavanca onde se encontra uma ponta de diamante que faz a varredura da superfície desejada. Esta alavanca é acoplada a um transformador diferencial variável linear (LVDT), cuja função é monitorar os movimentos verticais produzidos pela ponta. Este deslocamento no eixo vertical produz um sinal elétrico que é digitalizado e

processado. A Figura 3.4 mostra a fotografia do perfilômetro da marca *Veeco Instruments* modelo Dektak 150 utilizado para analisar os filmes de AZO.

Figura 3. 4 - Fotografia frontal do perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150.



Fonte: Autoria própria.

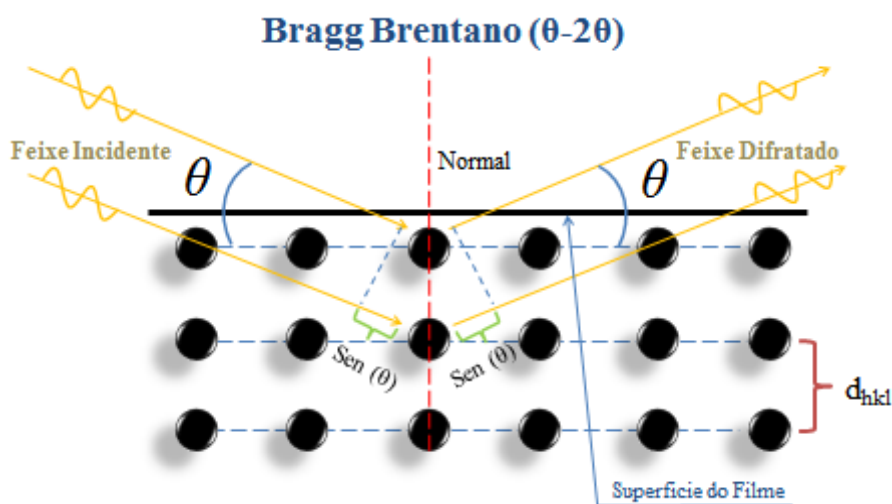
Antes das lâminas de vidro serem expostas ao plasma para deposição dos filmes, foi realizado um recobrimento parcial de cada lâmina através de uma fita de Kapton (5413, 3M). Após a deposição do filme, a fita foi retirada e o degrau formado entre o filme e a área protegida pela fita foi analisado por uma varredura de 500 μm por 12s em quatro regiões diferentes do substrato. Os dados de espessura obtidos é a média aritmética destes valores.

3.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Essa técnica consiste em incidir um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido sobre a amostra a ser analisada. O difratômetro possui um detector que varre os ângulos em torno da amostra, observando em quais ângulos ocorreu uma interferência construtiva e também se houve feixe difratado. Sabendo-se os valores dos ângulos de difração, é possível determinar a estrutura do material e a distância interplanar d_{hkl} (DELGADO, 2007).

Ao incidir um feixe de raios-X sobre um material, cada átomo atua como um centro espalhador, capaz de espalhar a radiação eletromagnética para todas as direções (DELGADO, 2007). O espalhamento desse feixe é devido aos elétrons e íons presentes na estrutura cristalina do material. No caso de uma estrutura cristalina, se as distâncias entre os átomos estiverem próximas ao comprimento de onda do feixe incidente, é possível observar a periodicidade das relações de fases entre os espalhamentos, permitindo que o resultado da difração de raios-X seja examinado de vários ângulos (CALLISTER, 2008). A Figura 3.5 ilustra a análise de dois planos com uma distância interplanar d_{hkl} paralelos entre si, apresentando uma interferência construtiva.

Figura 3. 5 - Ilustração da difração de raios-X em uma estrutura cristalina apresentando uma interferência construtiva.



Fonte: Autoria própria.

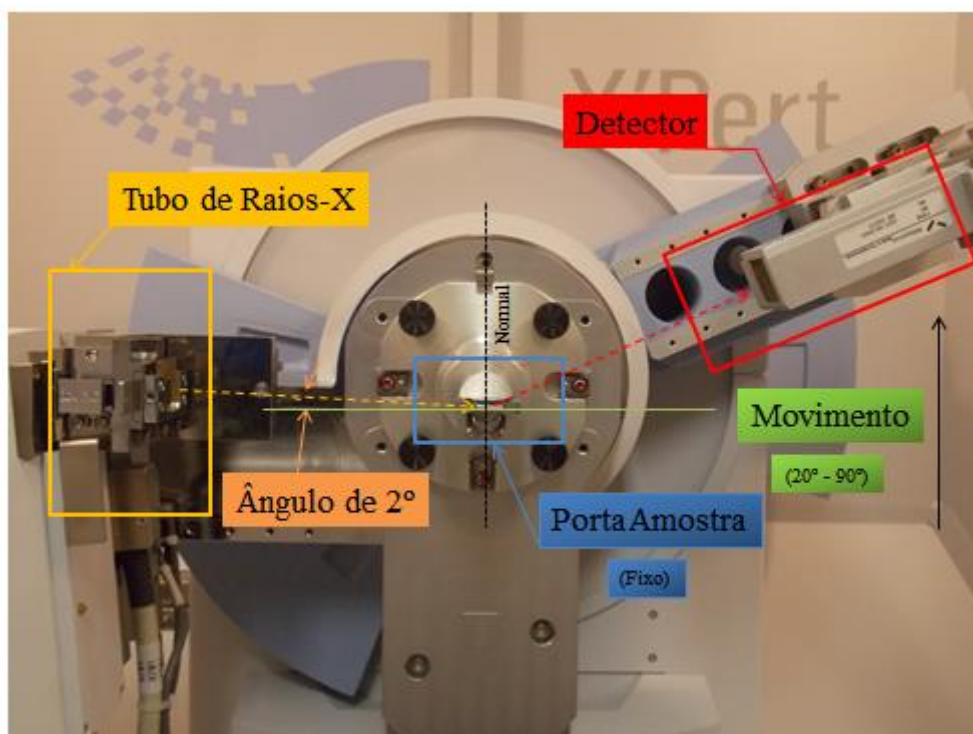
Bragg demonstrou que a interferência construtiva depende da relação entre o comprimento de onda do feixe incidente sobre o material e a diferença de caminho percorrido pelos raios-X. Desta maneira, para ocorrer uma interferência construtiva deve-se obedecer a Equação (28), onde λ é o comprimento de onda do raio incidente, n um número inteiro (ordem

de difração), d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios-X com o plano cristalino.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (28)$$

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas empregando um difratômetro de raios-X (*Panalytical X'Pert Powder*) com radiação $K\alpha$ do cobre de comprimento de onda λ igual a 1,5405 Å, permitindo identificar a estrutura, orientação cristalina e também o tamanho médio dos grãos. A Figura 3.6 mostra uma imagem interna do difratômetro onde é analisada a cristalinidade dos filmes.

Figura 3. 6 - Fotografia interna do difratômetro.



Fonte: Autoria própria.

Para análise dos filmes foi utilizado uma tensão de 45 kV e corrente de 40 mA. O ângulo formado entre o feixe irradiado e a superfície da amostra foi de 2°. Porém, antes do feixe de raios-X atingir a amostra ele passa por uma fenda de 1/32” e por uma máscara. Esta última foi utilizada para limitar a largura iluminada sobre a amostra em 10 mm. O detector variou de 20° a 90° com tamanho de passo de 0,01° e 1s por passo. Esta análise teve a colaboração do Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) do Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba (ICTS), UNESP, Sorocaba.

A partir do espectro de difração de raios-X é possível estimar o tamanho médio do cristalito τ , o qual é determinado a partir da fórmula de Scherrer representada na Equação (29) (ELLMER, 2010; BACHARI *et al.*, 1999).

$$\tau = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (29)$$

onde λ é o comprimento de onda incidente, β é o valor da largura a meia altura do pico (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg do ápice do pico e κ corresponde a um fator de forma, normalmente com valor igual a 0,9 (ELLMER, 2010; BACHARI *et al.*, 1999).

A tensão residual em um material pode causar dois efeitos diferentes sobre o difratograma. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, seja compressivo ou distensivo, também denominado de macrotensão (*macrostress*), pode ocorrer um aumento ou diminuição das distâncias das células unitárias dos cristais, acarretando num deslocamento na posição dos picos difratados (ROSA, 2013).

Porém, para esforços não uniformes a força de compressão e distensão ocorre ao mesmo tempo, fazendo com que ocorra um alargamento dos picos difratados em sua posição original, sem que haja um deslocamento. Este fenômeno é denominado de microtensão (*microstress*), e pode estar relacionado a diferentes causas como defeitos, vacância, planos de

cisalhamento, contrações térmicas, expansões e por último deslocamento, sendo esse o mais frequente (ROSA, 2013).

Para calcular as macrotensões σ nos filmes de AZO foi utilizada a expressão proposta por Maniv e Westwood (MANIV *et al.*, 1982) em seu trabalho sobre modelo biaxial de tensão que pode ser determinada pela constante de rede c , conforme a Equação (30) (BAHEDI *et al.*, 2011):

$$\sigma_{filme} = -232,75 \left(\frac{c_{filme} - c_{volume}}{c_{volume}} \right) [GPa] \quad (30)$$

onde c_{filme} é o parâmetro de rede obtido a partir do difratograma do filme sintetizado, c_{volume} é o parâmetro de referência para uma amostra de ZnO, sem tensão (BAHEDI *et al.*, 2011) e -232,75 é uma constante do filme de ZnO, calculada a partir das constantes elásticas de um cristalito de óxido de zinco (BAHEDI *et al.*, 2011).

3.2.2 Caracterização Química

3.2.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica não destrutiva, normalmente utilizada para identificar a composição química de certa amostra em um volume micrométrico. Esta análise permite identificar elementos do boro (Z=5) até ao urânio (Z=92) de forma qualitativa e semi-quantitativa.

Normalmente, o detector de EDS é acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), e a identificação da composição da amostra é realizada de forma pontual, podendo-se escolher uma região de maior interesse através da imagem gerada pelo MEV.

Na análise, um feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra causando a emissão de raios-X. Quando o feixe de elétrons interage com os elétrons da camada mais interna do átomo, uma vacância pode ser originada através da emissão do elétron, levando o átomo a um estado excitado. Para que o átomo volte ao estado fundamental, a vacância originada deve ser preenchida. Quando os elétrons das camadas ou subcamadas mais externas deslocam-se para a camada interna, preenchendo a vacância, a energia é liberada na forma de um fóton de raios-X. Como a diferença de energia na transição do elétron é característica de cada átomo é possível identificar a composição do material.

As análises de EDS foram realizadas no LMCMat da UNESP Sorocaba, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL modelo JSM-6010. A tensão do feixe de elétrons utilizada para análise foi de 20 kV, o spot size de 12 nm e a distância de trabalho foi de 10 mm. A técnica de EDS foi utilizada para determinar a composição dos alvos metálico Zn-Al (5% at) e cerâmico Zn:Al₂O₃ (3,2% at). Este equipamento pode ser visto na Figura 3.7.

Figura 3. 7 - Fotografia do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com EDS acoplado para a identificação da composição química do material.



Fonte: Autoria própria.

3.2.3 Caracterização Óptica

3.2.3.1 Espectroscopia Óptica no UV-Vis-NIR

A espectroscopia óptica é uma técnica que analisa as propriedades de transmitância, refletância e absorbância do material interessado, em função do comprimento de onda. Ela possui uma fonte de radiação que incide ondas eletromagnéticas sobre o material a ser analisado. A luz transmitida é detectada por um fotodetector e posteriormente através de um software é gerado um gráfico da transmitância óptica em função do comprimento de onda.

Com o objetivo de investigar a porcentagem de luz que atravessa as amostras de filmes óxidos na faixa do Uv-Visível, foi utilizado o equipamento de transmitância óptica Lambda 750 ilustrado na Figura 3.8.

Figura 3. 8 - Fotografia do espectrômetro Uv-Vis-NIR modelo Lambda 750 da marca Perkin Elmer utilizado nas medidas de transmitância óptica.



Fonte: Autoria própria.

O equipamento Lambda 750 da Perkin Elmer, pertencente ao LMCMat da UNESP Sorocaba, permite a investigação da transmitância óptica dos filmes finos através da incidência de luz sobre um meio material. 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 quantidade de luz transmitida pela amostra é medida por um detector de fótons. A faixa espectral investigada foi de 190 nm a 3300 nm com resolução de 0,17 nm por pixel na região do azul e 0,2 nm por pixel na região do vermelho.

3.2.3.2 Espectroscopia Óptica de Emissão (OES)

A técnica de espectroscopia óptica de emissão (OES) analisa a luz produzida pelo plasma. O qual, permite monitorar as intensidades das linhas espectrais de cada elemento contido no plasma. Esse monitoramento só é possível devido ao fóton liberado após o elétron voltar a seu nível de menor energia. Logo o fóton liberado na transição possui comprimento de onda específico para cada material.

O monitoramento do espectro óptico de cada elemento permite ter um controle na produção dos filmes finos de AZO. Neste trabalho foram monitoradas as intensidades das linhas espectrais com comprimento de onda de 307 nm e 420 nm, as quais correspondem ao elemento Zn e Ar. Dessa forma, a concentração da espécie zinco pode ser mantida constante ao longo da deposição.

A partir deste monitoramento pode-se controlar a taxa de *sputtering* do alvo metálico, ou seja, controlar a quantidade de átomos ejetados do alvo a partir da variação da potência de rádio frequência acoplada ao plasma. Portanto, a estequiometria dos filmes pode ser controlada.

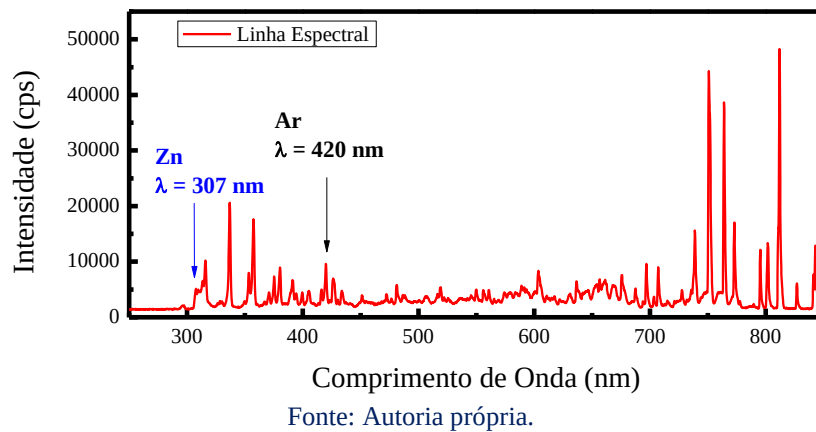
Para uma densidade específica de átomos de argônio no ambiente de plasma, a concentração relativa de uma espécie no estado fundamental pode ser encontrada através do monitoramento das intensidades espectrais da espécie desconhecida e de outra espécie com

concentração já conhecida (SZYMANSKI *et al.*, 2007). Portanto, a concentração de átomos de zinco [Zn] no plasma pode ser estimada através da razão entre as intensidades de emissão da espécie de Zn e de Ar, conforme a Equação (31).

$$[Zn] = C \left[\frac{(I_{Zn}) - (I_{GND})}{(I_{Ar}) - (I_{GND})} \right] \quad (31)$$

onde C é a constante de proporcionalidade, I_{Zn} e I_{Ar} são as intensidades das linhas espectrais de zinco e de argônio e I_{GND} é a intensidade de *background*. O gráfico da Figura 3.9 ilustra um espectro de emissão óptica utilizado nesse trabalho, o qual foi monitorado as intensidades das linhas espectrais do zinco (307 nm) e do argônio (420 nm) para estimar a concentração de átomos de zinco.

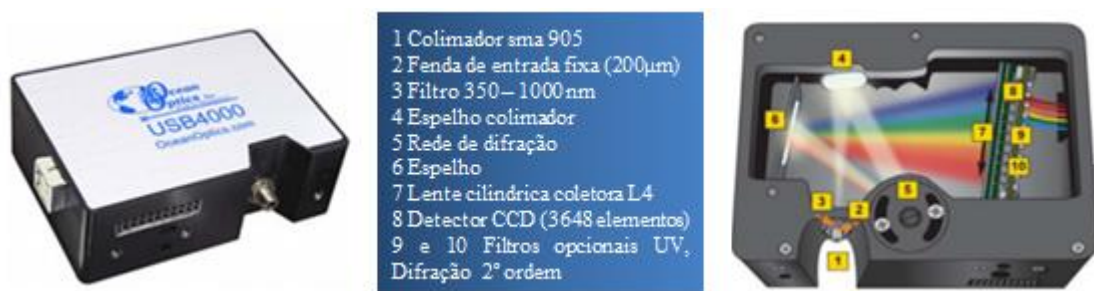
Figura 3. 9 - Espectro típico de emissão óptica do plasma utilizado nesse trabalho. As linhas espectrais de Zn e Ar utilizadas para estimar a concentração de átomos de zinco estão indicadas no espectro.



O equipamento utilizado para realizar a espectroscopia neste trabalho foi um espectrômetro modelo SD 4000 (*Ocean Optics*) que tem sua foto e esquema interno mostrado na Figura 3.10.

O interior do espectrômetro apresentado na Figura 3.10 mostra seus principais elementos, sendo eles: um filtro (3), para restringir os comprimentos de onda medidos, um espelho colimador (4), para direcionar o feixe de luz para a rede de difração de 600 linhas/mm (5), que por sua vez redireciona a luz difratada ao espelho (6), que foca o espectro de luz para a lente detectora (7), a qual é mensurada e digitalizada pelo detector CCD linear com 3648 pixels (8). Este permite uma faixa espectral de 200 a 850 nm com uma resolução de 0,2 nm (OCEAN OPTICS).

Figura 3. 10 - Ilustração do espectrômetro modelo USB 4000 *Ocean Optics*.



Fonte: Modificado de *Ocean Optics*.

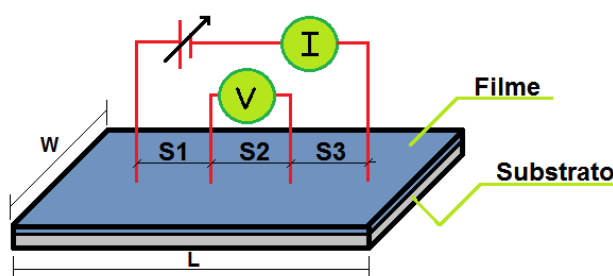
3.2.4 Caracterização Elétrica

Para realizar as medidas de resistividade elétrica ρ foi utilizado o método de quatros pontas. Este método é muito utilizado, pois apresenta facilidade na medição, rapidez, precisão e não é destrutivo (GIROTTTO *et al.*, 2002). Este método permite analisar amostras de materiais metálicos, semicondutores e filmes finos depositados sobre substratos isolantes. 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).

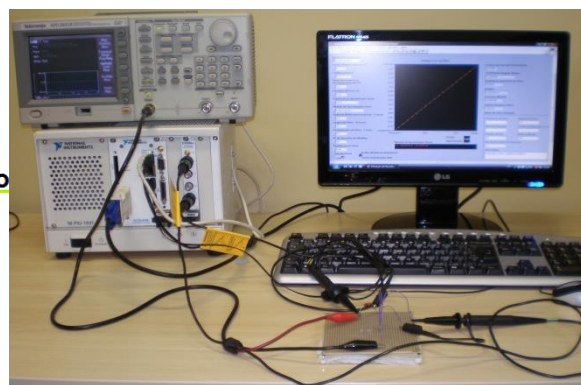
Esta técnica é composta por quatro pontas ou também chamado de sondas, as quais são distribuídas igualmente de forma linear em um suporte. Para medir a resistividade elétrica do material a ser analisado, é injetada corrente elétrica e efetuada a medida de tensão elétrica. Normalmente, é utilizada uma 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 (GIROTTI *et al.*, 2002; SMITS, 1958). Esta configuração é ilustrada na Figura 3.11(a).

Os filmes de AZO foram analisados por um sistema automatizado desenvolvido no *LabVIEW*, tendo como base o método de quatro pontas. O sistema utilizado pode ser visto na Figura 3.11(b).

Figura 3. 11 - (a) Ilustração do método de quatro pontas para medidas de resistividade elétrica. (b) Fotografia do sistema de medição por quatro pontas desenvolvido no *LabVIEW*, processo FAPESP nº 2008/53311-5.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

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 (32).

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}} \quad (32)$$

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:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (33)$$

Para as amostras que apresentam dimensões que não são semi-infinitas um fator de correção deve ser adicionado na Equação (33). Este fator corrige o efeito das bordas da amostra, originando uma nova Equação dada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad (34)$$

Para os filmes de AZO depositados sobre substratos isolantes com dimensões retangulares o fator de correção utilizado é dado pela Equação (35).

$$F = \frac{\pi}{\left\{ \left(\frac{\pi s}{w} \right) + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{w}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{w}} \right) + \left[e^{-\frac{2\pi \left(\frac{L}{s} - 2 \right) s}{w}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{w}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{w}} \right)}{\left(1 + e^{\frac{2\pi L}{w}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad (35)$$

onde w representa a largura do substrato e L o comprimento do substrato como pode ser visto na ilustração da Figura 3.11(a). Desta maneira, os valores de resistência superficial também podem ser calculados através da Equação (36).

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{V}{i} F \quad (36)$$

onde t é a espessura do filme.

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização morfológica, estrutural, óptica e elétrica dos filmes finos obtidos pela técnica de *magnetron sputtering* a temperatura ambiente.

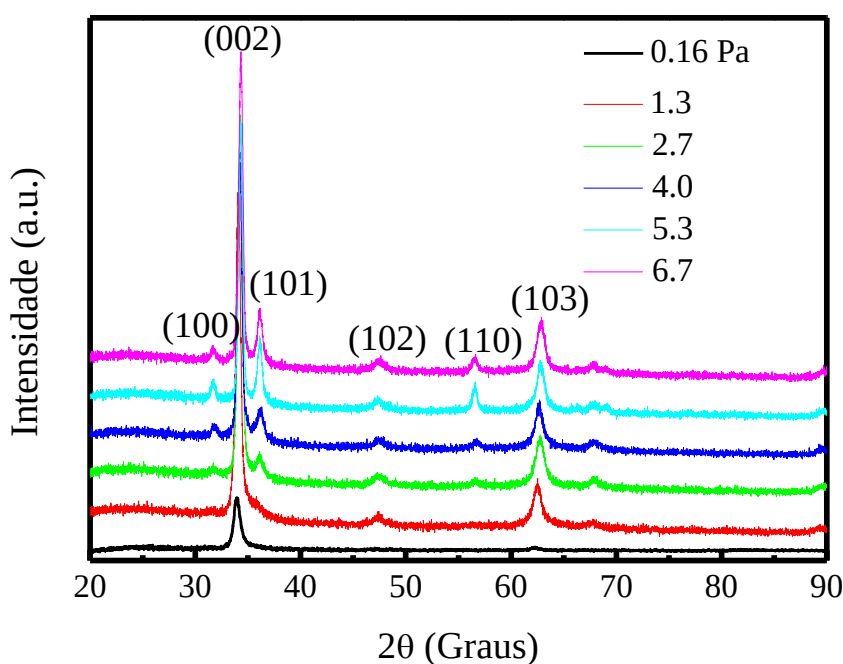
4.1 Influência da pressão nos filmes de AZO

4.1.1 Propriedade Estrutural

A Figura 4.1 mostra os resultados das medidas DRX dos filmes de AZO a partir de alvo metálico. Todos os espectros exibem os picos característicos do wurtzita (ELLMER; KLEIN; RECH, 2007). Especificamente, é possível observar picos associados aos planos (002), (100), (101), (102), (110) e (103), sendo o pico (002) o mais intenso. Isso indica que o cristal cresce preferencialmente ao longo do eixo c. A proporção das intensidades dos picos associados

aos planos (101) e (002) também é dada na Tabela 2, e aumenta de 0,05 para 0,22 à medida que a pressão aumenta de 1,3 para 5,3 Pa, caindo ligeiramente depois disso. No entanto, se compararmos os valores com o pó policristalino ZnO, podemos concluir que o alinhamento do crescimento (002) é ligeiramente alterado com a pressão de pulverização catódica. De acordo com o modelo proposto por Kluth et al. (2003), tanto o alinhamento quanto o tamanho dos cristalitos ZnO devem ser reduzidos com pressão de pulverização, mesmo em baixas temperaturas de crescimento.

Figura 4. 1 – Difratogramas dos filmes finos de AZO sintetizados com alvo metálico Zn-Al (5% at) a temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 também exibe a constante de rede, o stress e o tamanho de cristalito estimados a partir das medidas de DRX θ - 2θ . Os dados de stress dos filmes de AZO exibem uma tendência a diminuir à medida que aumenta a pressão de pulverização catódica. Essa redução no stress interno dos filmes AZO pode estar relacionada a uma redução na energia das

partículas (íons e átomos) que atingem a superfície do filme. Estudos realizados por Kappertz et al (MOHAMED et al., 2003) revelaram que os O^- íons podem ter energias cinéticas suficiente para produzir implantação no filme em crescimento, produzindo deslocamento de átomos e criando stress nos filmes AZO. Por outro lado, um aumento na pressão pode gerar um maior número de colisões no plasma, reduzindo a energia cinética dessas partículas recebidas. Assim, a redução do stress interno observado com maior pressão pode estar relacionada a uma redução na eficiência da implantação de íons de oxigênio, O^- , causada por uma redução de suas energias cinéticas, o que cria menos defeitos e, portanto, menor stress nos filmes de AZO. Os valores de stress podem ser observados na Tabela 2, calculados a partir da Equação (30).

Tabela 2: Resultados estruturais obtidos pela análise de DRX dos filmes de AZO depositados a partir do alvo Zn-Al metálico a diferentes pressões de pulverização catódica. O valor de bulk é tabelado pela JCPDS 36-1451 (International Center for Drifraction Data, 1990) para a estrutura hexagonal ZnO.

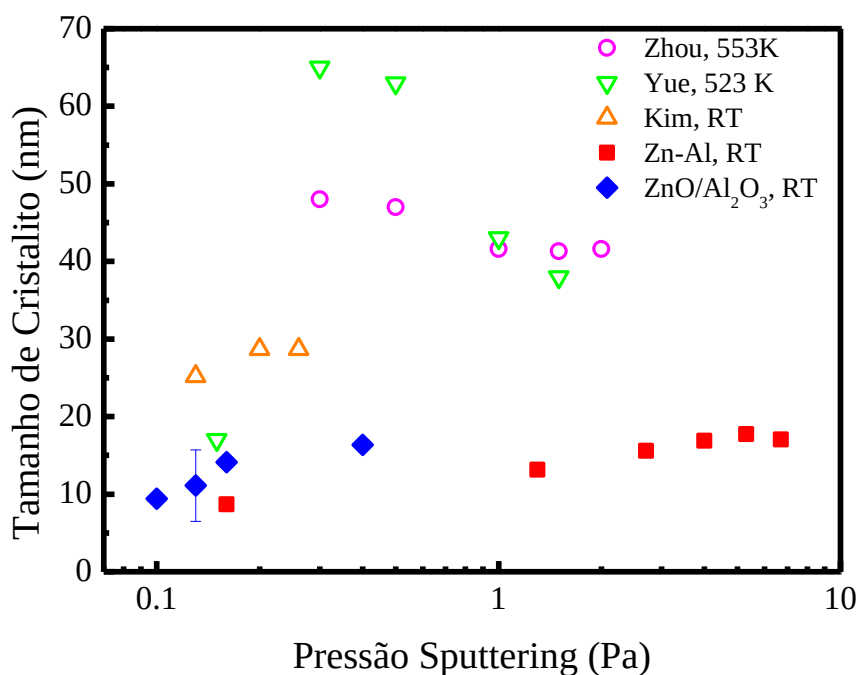
Pressão (Pa)	$I_{(101)}/I_{(002)}$ razão	2θ (graus) pico (002) $\pm 0,0002$	FWHM (graus) pico (002)	Constante-c (nm) $\pm 0,0001$	Stress σ (GPa) $\pm 0,05$	Tamanho cristalito (nm) $\pm 0,1$
0.16	-	34,037	1,012	0,5263	-2,52	8,2
1.3	0,05	34,033	0,591	0,5264	-2,55	14,0
2.7	0,12	34,182	0,595	0,5242	-1,56	14,0
4.0	0,13	34,190	0,517	0,5240	-1,47	16,1
5.3	0,22	34,219	0,507	0,5236	-1,30	16,4
6.7	0,14	34,334	0,479	0,5219	-0,54	17,3
Bulk	2,27	34,420	-	0,5207	0,00	-

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.2 mostra o tamanho do cristalito em função da pressão de pulverização catódica na deposição, juntamente com os dados publicados por Zhou et al. (2012), Yue et al. (2011) e Kim; Kim, (2011). Para os dados de Yue et al. (2011), pode-se observar que houve uma redução no tamanho do cristalito de 68 a 38 nm quando a pressão foi aumentada de 0,5 para 1,5 Pa. Estes filmes foram sintetizados em 523K. No estudo de Kim; Kim, (2011),

conduzido à temperatura ambiente, foram observados tamanhos de cristalitos de 25,2 a 28,7 nm para pressões de 0,13 a 0,27 Pa. Para os filmes examinados aqui, observou-se que, para pressões de pulverização catódica entre 0,1 e 6,7 Pa, o tamanho do cristalito varia entre 8,7 e 17,7 nm. A redução do tamanho do cristalito com a temperatura é principalmente devido à limitação da difusão superficial esperada à temperatura ambiente.

Figura 4. 2 - Tamanho de cristalito dos filmes de AZO em função da pressão de pulverização. Para comparação, os tamanhos de cristalitos obtidos por Zhou et al. (2012), Yue et al. (2011) e Kim; Kim, (2011) também são mostrados.



Fonte: Autoria própria.

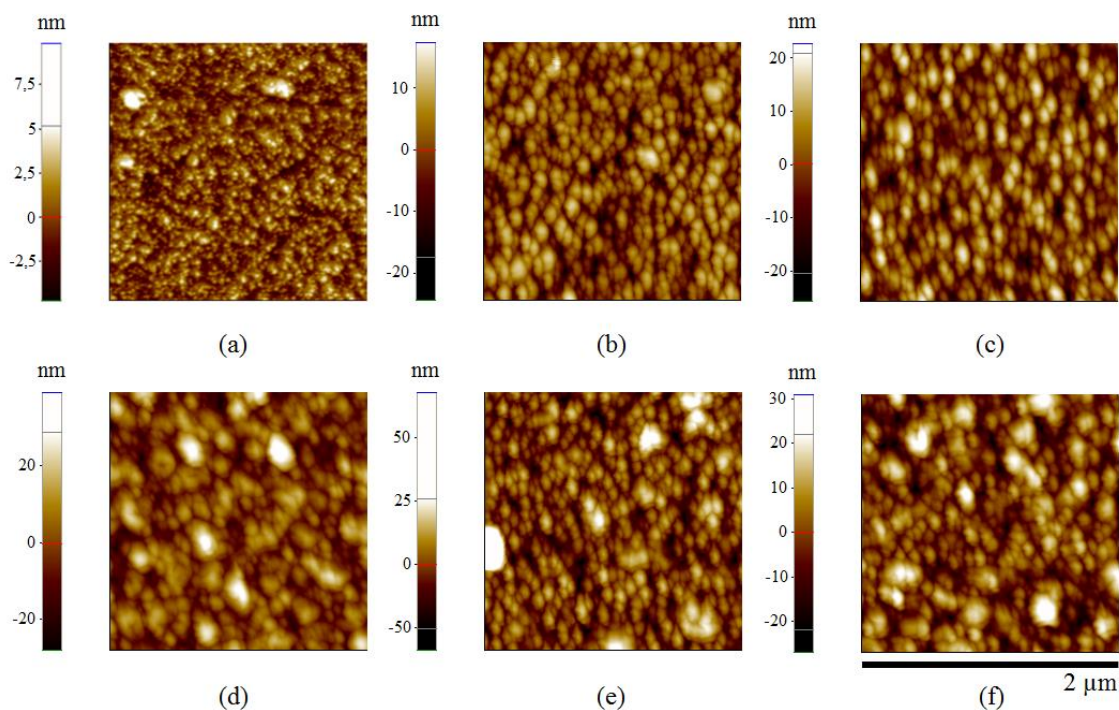
A inspeção da Figura 4.2 mostra que os dados de Zhou et al. (2012) e Yue et al. (2011) exibem uma diminuição no tamanho do cristalito com o aumento da pressão para temperaturas superiores a 523K. No entanto, os valores que estimamos e os relatados por Kim; Kim, (2011) mostram que os cristalitos aumentam ligeiramente em tamanho com o aumento da pressão quando os filmes são sintetizados à temperatura ambiente. Estes resultados divergem

do modelo proposto por Kluth et al. (2003), segundo o qual o tamanho do cristalito deve cair sempre com pressão crescente, mesmo em baixas temperaturas.

4.1.2 Superfície Morfológica

A Figura 4.3 mostra as imagens de AFM da superfície dos filmes finos AZO em função da pressão de pulverização catódica. A morfologia da superfície é caracterizada principalmente por pequenas estruturas granulares. No entanto, à medida que a pressão aumenta, as estruturas de superfície com maior tamanho e altura laterais aparecem e a superfície torna-se mais áspera.

Figura 4.3 - Imagens de AFM de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de filmes de AZO sintetizados a partir de alvo de Zn-Al a diferentes pressões de pulverização: (a) 0,16 Pa, (b) 1,3 Pa, (c) 2,7 Pa, (d) 4,0 Pa (e) 5,3 Pa e (f) 6,7 Pa.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3 mostra a espessura, a taxa de crescimento, a rugosidade RMS e a relação RMS/espessura para diferentes pressões de pulverização. A rugosidade RMS de filmes finos AZO foi calculada a partir das imagens de AFM mostradas na Figura 4.3. Para uma descrição melhor, traçamos a taxa de crescimento como uma função da pressão de pulverização, como pode ser visto na Figura 4.4. A taxa de crescimento atinge um valor máximo em cerca de 2 Pa. Para pressões mais baixas, a taxa de pulverização de átomos de Zn do alvo é limitada pela baixa densidade de íons Ar^+ no plasma. Quando a pressão é aumentada, a pulverização de Zn se torna mais efetivo. Com altas pressões, no entanto, o coeficiente de dispersão aumenta devido a colisões no plasma e, conseqüentemente, o número de átomos de Zn pulverizados que atingem o substrato diminui novamente.

Tabela 3: Espessura, taxa de crescimento, rugosidade RMS e relação rugosidade/espessura para filmes de AZO sintetizados a partir do alvo Zn-Al metálico. A rugosidade RMS do vidro é de cerca de 0,3 nm.

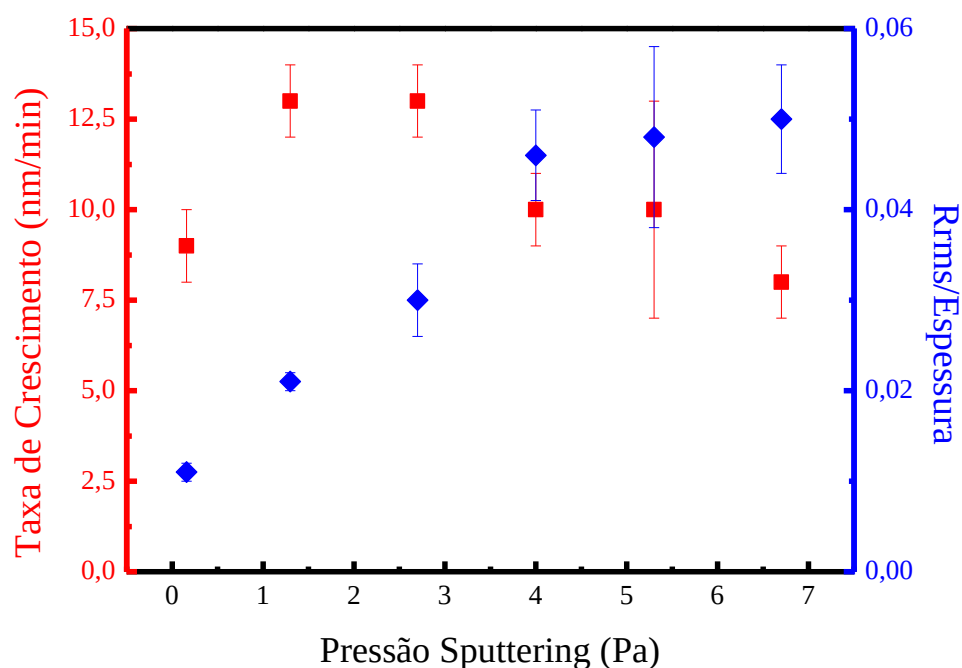
Pressão (Pa)	Espessura (nm)	Taxa de crescimento (nm/min)	R_{rms} (nm)	R_{rms} /Espessura
0,16	130±10	9±1	1,5	0,011±0,001
1,3	260±20	13±1	5,5	0,021±0,001
2,7	260±20	13±1	7,9	0,030±0,004
4,0	200±15	10±1	9,2	0,046±0,005
5,3	210±50	10±3	10,2	0,050±0,010
6,7	170±20	8±1	8,4	0,050±0,006

Fonte: Autoria própria.

A rugosidade RMS apresenta um valor máximo em torno de 10,2 nm em 5,3 Pa, como mostrado na Tabela 3. Devemos lembrar, no entanto, que a rugosidade da superfície também evolui com a espessura do filme (BORTOLETO et al., 2015). Assim, analisamos o comportamento da proporção de rugosidade/espessura em vez da rugosidade RMS. Neste caso, observamos que o RMS/espessura aumenta continuamente em função da pressão de pulverização catódica, como mostrado na Figura 4.4. A formação de estruturas 3D e o aumento

da razão de rugosidade/espessura de RMS são consistentes com uma textura mais áspera causada por um aumento do tamanho do cristalito conforme indicado pelas medidas de DRX.

Figura 4. 4 - Taxa de crescimento e relação RMS/espessura em função da pressão de pulverização catódica para filmes de AZO sintetizados a partir do alvo Zn-Al metálico.



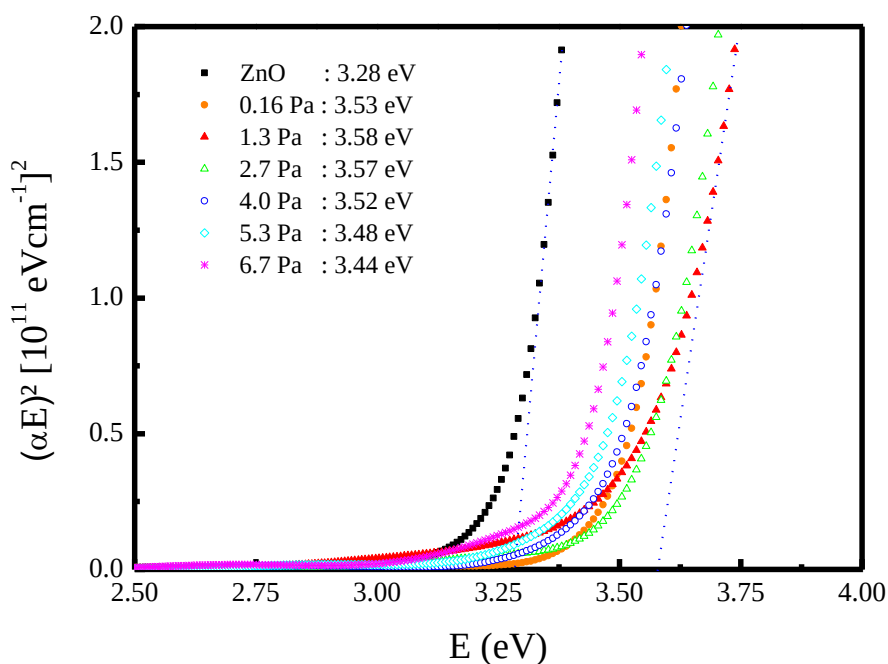
Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Propriedades Ópticas e Elétricas

Todos os filmes exibiram transmissão acima de 80% na região visível do espectro de luz. Isso implica que a variação na pressão de pulverização não alterou a transparência do filme. Resultados semelhantes também foram relatados por Kim; Kim, (2011). A Figura 4.5 apresenta os espectros de absorção como uma função do comprimento de onda para os filmes AZO depositados em diferentes pressões. O gap óptico apresentou valores de 3,44 a 3,58 eV. Para comparação, a energia de gap óptico dos filmes finos de ZnO intrínseco crescidos à temperatura ambiente apresenta um valor de 3,28 eV. Esta mudança da energia do gap óptico

para valores maiores está relacionada ao efeito Burstein-Moss expresso pela Equação (25) discutido na seção 2.5 (ROTH; WEBB; WILLIAMS, 1981).

Figura 4. 5 - Cálculo de energia de gap óptico a partir dos espectros de transmitância óptica em função da energia de fóton para filmes finos de AZO sintetizados a diferentes pressões de pulverização catódica.



Fonte: Autoria própria.

Para estimar a densidade de portadores livres na banda de condução, foi utilizado a Equação (25). Os valores da resistividade elétrica, densidade de portadores, mobilidade elétrica e eficiência de dopagem de Al são mostrados na Tabela 4. Para os filmes de AZO depositados a pressões de 4,0 e 5,3 Pa, não foram obtidos resistividade ou resultados de mobilidade elétrica devido à sensibilidade insuficiente do equipamento de quatro pontas.

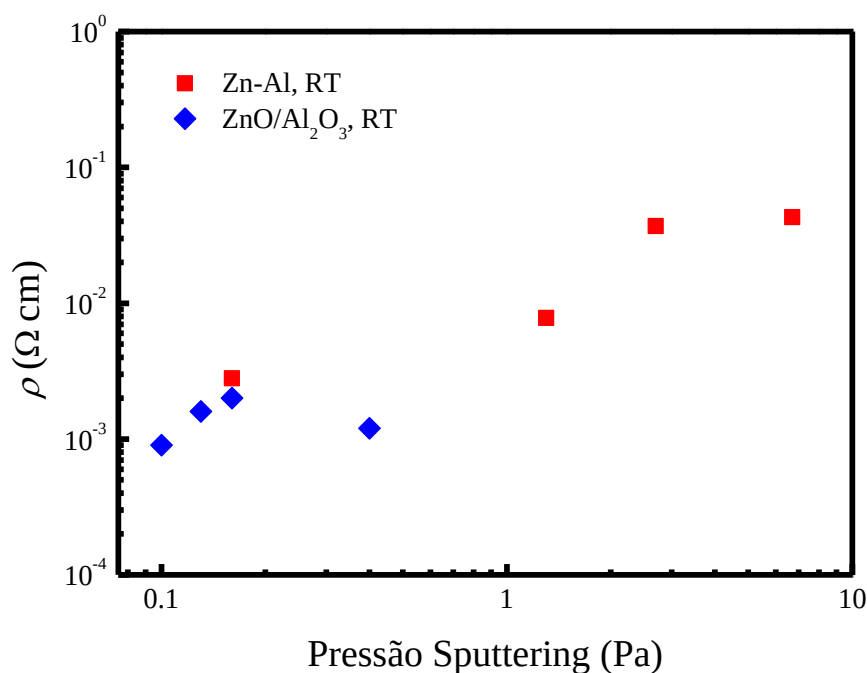
Tabela 4: Valores experimentais das propriedades elétricas dos filmes de AZO sintetizados a partir do alvo de Zn-Al metálico (2% em peso).

Pressão (Pa)	Resistividade Elétrica ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$)	Densidade de portadores (10^{20} cm^{-3})	Mobilidade elétrica ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	$\eta(\%)$
0,16	2,8±0,3	1,3	17±2	6,2
1,3	7,8±0,8	1,7	5±1	8,1
2,7	37±4	1,7	1	8,1
4,0	>48	1,2	<1	5,7
5,3	>51	1,0	<1	4,8
6,7	43±4	0,7	2	3,3

Fonte: Autoria própria.

O melhor resultado em termos de resistividade elétrica foi obtido para o filme sintetizado a 0,16 Pa, com $2,8 \cdot 10^{-3}$ e $8,5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ para alvos metálicos e cerâmicos, respectivamente. Com respeito ao efeito da pressão de pulverização catódica, tanto a densidade de portadores quanto a mobilidade elétrica são reduzidas em pressões mais elevadas. Resultados semelhantes são relatados por Kim; Kim, (2011), Yue et al. (2011) e Zhou et al. (2012). Como consequência, a resistividade elétrica dos filmes aumentou significativamente com a pressão de pulverização catódica. Além disso, Kluth et al. (1999, 2003) mostram que essa tendência é observada para uma ampla gama de parâmetros experimentais.

Figura 4. 6 - Resistividade elétrica de filmes finos ZnO:Al em função da pressão de pulverização catódica.



Fonte: Autoria própria.

Em relação aos baixos valores de eficiência de dopagem de Al apresentados na Tabela 4, podem estar relacionado com a alta taxa de oxidação de Al presente na liga durante a pulverização catódica, produzindo defeitos em átomos neutros de Al, por exemplo, a fase de ZnO-Al₂O₃ (CORNELIUS et al., 2009b). Para os nossos filmes, no entanto, a presença desta fase não foi evidente nos difratograma.

4.2 Influência da espessura nos filmes de AZO

A investigação do efeito da pressão nos filmes de AZO, permitiu encontrar o melhor valor de pressão para a síntese dos filmes finos dentro do intervalo estipulado (0,1 – 6,7 Pa),

através das análises das propriedades óptica, elétrica e estrutural. A pressão de 0,1 Pa apresentou ser a pressão mais indicada. No entanto, este estudo empregou a utilização de alvo metálico Zn-Al (5% at), o que dificulta o controle entre as transições óxido-metal para a produção dos filmes, não obstante, a bomba mecânica empregada apresenta um baixo volume de saída o que amplia a curva de histerese e torna ainda mais difícil o controle de transição óxido-metal, uma vez que o sistema de síntese utilizado não conta com controle automático de *sputtering*.

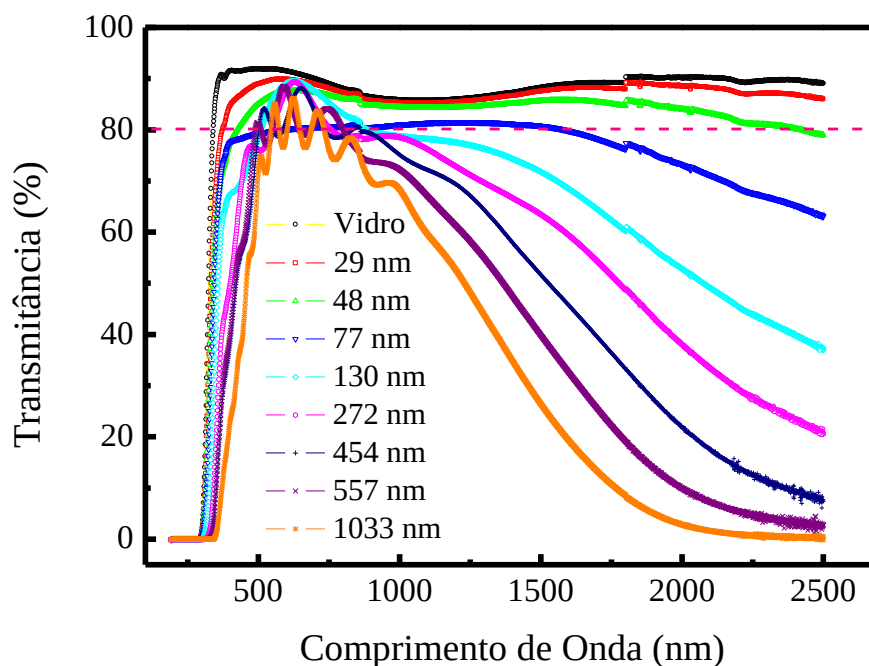
Diante disso, foi empregado a utilização de uma alvo cerâmico $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$ (3,2% at) e uma bomba turbo molecular a fim de melhorar o processo de deposição. A investigação do efeito da espessura foi realizada com a pressão de 0,1 Pa definida no estudo anterior como a melhor pressão de síntese, com base nisso foi possível estudar a evolução da espessura nos filmes de AZO e principalmente a eficiência de ionização uma vez que a utilização do alvo cerâmico permite crescer filmes a partir de um alvo estequiométrico.

4.2.1 Propriedades Ópticas

A Figura 4.7 ilustra o espectro de transmitância óptica em função do comprimento de onda. Pode-se observar que todos os filmes de AZO apresentam uma transmitância média de 80% para a região visível do espectro, indicando que não houve uma diferença significativa para as várias espessuras obtidas. No entanto, uma mudança considerável é verificada para a região do infravermelho acima de 1000 nm. Neste caso, a espessura dos filmes de AZO teve grande influência na redução da transmitância óptica. Observando os dados das propriedades elétricas é possível verificar que os valores de densidade de portadores e resistividade elétrica

se mantém constante a partir de 77 nm, indicando que a redução da transmitância óptica se dá somente pelo aumento da espessura.

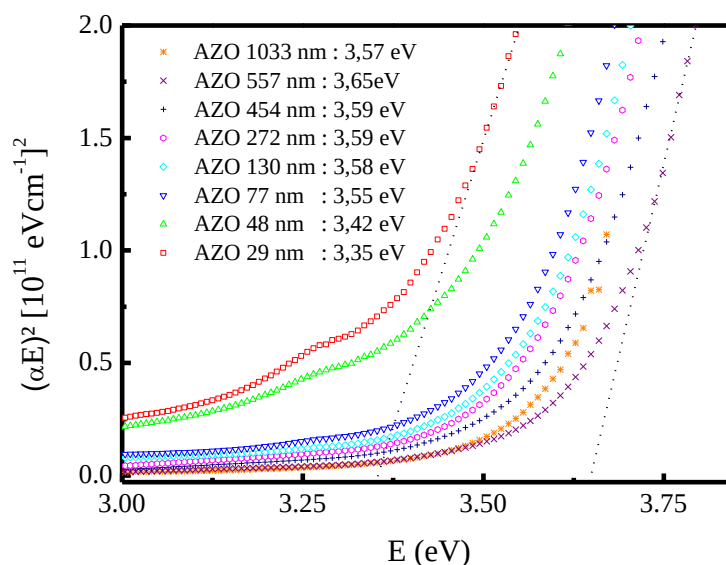
Figura 4. 7 - Espectro de transmitância óptica de filmes de AZO depositado sobre vidro. Um espectro típico de substrato de vidro é mostrado também.



Fonte: Autoria própria.

Já a alta absorção localizada na região do ultravioleta está associada ao gap óptico do material, que apresentou valores na ordem de 3,65 eV. Os valores de gap óptico foram obtidos através dos dados de transmitância óptica juntamente com a Equação (24) descrita na seção 2.5, estes valores podem ser vistos no gráfico da Figura 4.8.

Figura 4. 8 - Cálculo de energia de gap óptico a partir dos espectros de transmitância óptica em função da energia do fóton para filmes finos de AZO com espessuras diferentes.



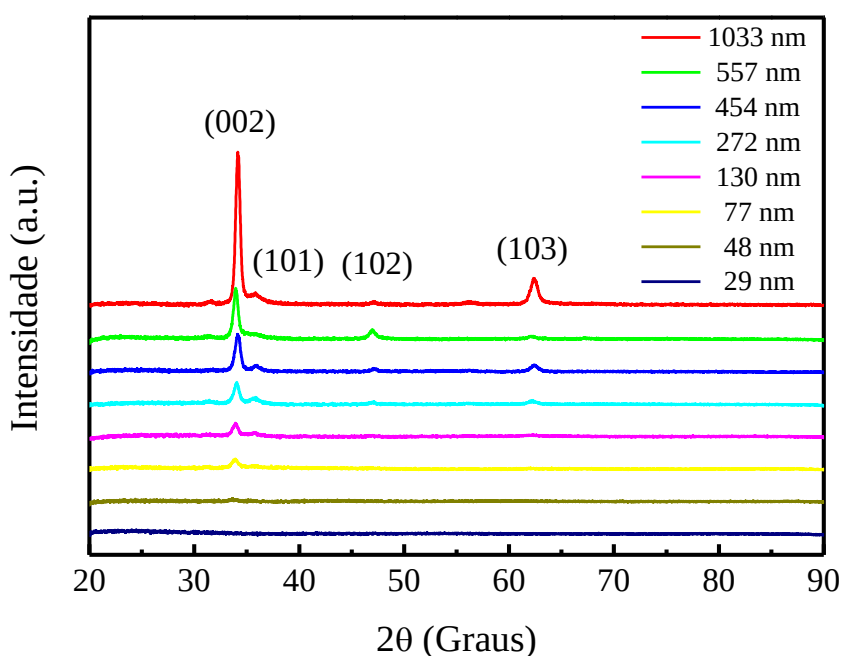
Fonte: Autoria própria.

Na literatura tem-se encontrado valores de 3,28 eV para filmes de ZnO não dopado. O aumento do gap óptico ocorre devido ao aumento da densidade de portadores livres conhecido como efeito de Burstein-Moss (ROTH; WEBB; WILLIAMS, 1981). Neste caso, quando a dopagem é realizada e o valor da densidade de portadores ultrapassa a densidade crítica de $N_c = 3,68 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, os elétrons passam a ocupar os estados vazios da camada de condução (SINGH et al., 2010). Nessa situação, para que o elétron salte da banda de valência para a banda de condução ele necessita de uma energia maior devido aos estados mais baixos da camada de condução estarem ocupados.

4.2.2 Propriedade Estrutural

Através da investigação de DRX dos filmes de AZO obtidos com alvo cerâmico foi possível analisar as propriedades estruturais. Para efeito de comparação os filmes com diferentes espessuras foram reunidos em um difratograma mostrado na Figura 4.9.

Figura 4. 9 - Difratograma dos filmes finos de AZO sintetizados com alvo cerâmico $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$ (3,2% at) a temperatura ambiente.



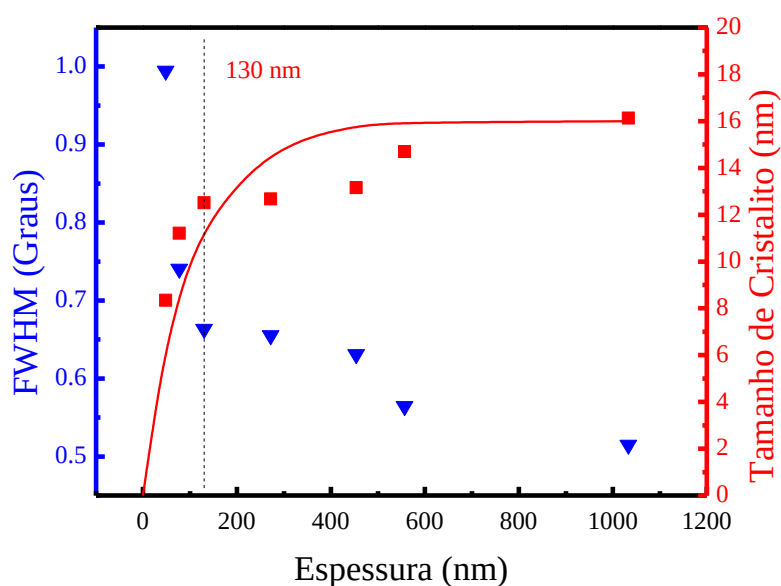
Fonte: Autoria própria.

Para os filmes com 29 e 48 nm não é observado nenhum pico de difração, devido à baixa espessura apresentada. Neste caso, o baixo volume dos filmes de AZO dificulta a detecção. Porém, para espessuras acima de 77 nm, as análises de DRX revelaram a presença da estrutura hexagonal wurtzita através do pico (002), indicando a orientação de crescimento do eixo-C perpendicular à superfície do substrato. Esse crescimento preferencial ocorre devido a menor energia livre proporcionado pelo plano (FUJIMURA et al., 1993). É possível notar o

aumento da intensidade do pico (002) com o aumento da espessura do filme e também a presença de alguns planos como (101), (102) e (103). A presença destes planos indica o crescimento em outras direções cristalográficas. Já o aumento da intensidade do pico (002) com a espessura pode estar relacionado com o aumento da temperatura provocado pelo aumento da energia cinética dos átomos com o tempo de síntese o que leva a reestruturação do filme de maior espessura devido ao movimento das partículas (ZHANG et al., 2016).

Através do plano (002) obtido pela análise de DRX foi possível estimar o tamanho de cristalito de ZnO:Al, esta informação é de grande importância pois esta pode influenciar no transporte de densidade de portadores, uma vez que o tamanho de cristalito influencia no contorno de grão aumentando a barreira energética Φ_B o qual implica na mobilidade elétrica. Desta forma o tamanho de cristalito foi estimado utilizando a fórmula de Scherrer descrita na seção 3.2.1.3 Equação (29). Os dados de tamanho de cristalito e FWHM são apresentados na Figura 4.10.

Figura 4. 10 - Gráfico de largura meia altura dos picos de (002) e tamanho de cristalito em função da espessura para filmes finos de AZO.



Fonte: Autoria própria.

A melhora na cristalinidade é observada com o estreitamento da largura meia altura do pico (002) com o aumento da intensidade e espessura dos filmes de AZO. Os valores de FWHM para os filmes de 48 nm à 1033 nm é de 0,99 e 0,51. Este resultado mostra que a qualidade cristalina dos filmes de AZO tem melhorado significativamente com o aumento da espessura.

A melhora na cristalinidade se dá através da redução da tensão criada entre o filme de AZO policristalino com o substrato amorfo. Para obtermos o valor de tensão nos filmes de AZO foi utilizado a fórmula proposta por Maniv e Westwood (MANIV, 1982) em seu trabalho sobre modelo biaxial de tensão que pode ser determinada pela constante de rede c , conforme descrito na seção na seção 3.2.1.3 Equação (30). Os valores calculados de tensão são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados estruturais obtidos pela análise de DRX dos filmes de AZO depositados a partir do alvo cerâmico $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,2% at) a diferentes espessuras. O valor de bulk é tabelado pela JCPDS 36-1451 (International Center for Drifraction Data, 1990) para a estrutura hexagonal ZnO.

Espessura (nm)	2θ (Graus) Pico (002)	FWHM (Graus) pico (002)	Distância d_{002} (nm)	Constante- c (nm)	Stress σ (GPa)	Tamanho de Cristalito (nm)
29	30,9098	0,0402	-----	-----	-----	-----
48	33,7450	0,9946	0,2653	0,5307	-4,47	8,34
77	33,8931	0,7407	0,2642	0,5285	-3,49	11,21
130	33,9221	0,6635	0,2640	0,5281	-3,31	12,51
272	34,0270	0,6553	0,2632	0,5265	-2,59	12,67
454	34,1417	0,6310	0,2623	0,5247	-1,78	13,16
557	33,9602	0,5646	0,2637	0,5275	-3,04	14,70
1033	34,1598	0,5150	0,2622	0,5245	-1,69	16,13
*Bulk	34,420	-	0,2600	0,5210	0,00	-

Fonte: Autoria própria.

É possível notar na Tabela 5 que os valores de tensão diminuem com o aumento do tamanho de cristalito, exceto para o filme com 14,70 nm. Os valores negativos indicam tensão

de compressão perpendicular ao eixo-c, ocorrendo distensão da célula unitário neste mesmo eixo (MANIV, 1982).

4.2.3 Propriedade Elétrica

Através da análise de 4 pontas juntamente com as medidas ópticas foi possível determinar as propriedades elétricas dos filmes de AZO como os valores de gap óptico, densidade de portadores, resistividade e mobilidade elétrica. Esses dados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores experimentais de Gap óptico e propriedades elétricas dos filmes de AZO sintetizado por alvo cerâmico ZnO:Al₂O₃ (3,2% at) a temperatura ambiente.

Espessura (nm)	Gap óptico (eV)	Densidade Portadores (cm ⁻³)	Eficiência de Ionização (%)	Resistividade (10 ⁻³ Ω cm)	Mobilidade Elétrica (cm ² /Vs)
29	3,35	1,96 x 10 ¹⁹	1,5	75,3	4,2
48	3,42	5,55 x 10 ¹⁹	4,3	9,76	11,5
77	3,55	1,49 x 10 ²⁰	11,4	2,01	20,9
130	3,58	1,74 x 10 ²⁰	13,3	1,07	33,5
272	3,59	1,83 x 10 ²⁰	14,0	1,34	25,5
454	3,59	1,83 x 10 ²⁰	14,0	1,43	23,8
557	3,65	2,39 x 10 ²⁰	18,3	1,16	22,4
1033	3,57	1,66 x 10 ²⁰	12,7	1,29	29,2

Fonte: Autoria própria.

Os filmes de AZO com espessura entre 130 e 1033 nm não apresentaram variações significativas nas propriedades elétricas como gap óptico, densidade de portadores e resistividade elétrica. É possível notar uma flutuação de valores para esta faixa de espessura. Somente para espessuras abaixo de 77 nm, é possível verificar uma queda nos valores de gap, densidade de portadores, eficiência de ionização e mobilidade elétrica.

Os dados obtidos de eficiência de ionização foram calculados através da densidade de portadores livres nos filmes de AZO (elétrons livres) e da quantidade de átomos de alumínio

encontrado no alvo cerâmico ($\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$). Levando em consideração que o número máximo de átomos de alumínio no filme, seja igual ou aproximado ao número de átomos de Al no alvo, temos que para um alvo cerâmico de 3,15 % at a densidade total de átomos de Al é $1,31 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. A partir deste valor foi possível determinar que a maior eficiência de ionização alcançada foi de 18,3 % para o filme com espessura de 557 nm. A baixa eficiência de ionização indica baixa ativação dos átomos de alumínio como doadores de elétrons livres. Para filmes de AZO sintetizados a temperatura ambiente a máxima ativação dos átomos de Al obtido na literatura se encontra aproximadamente em 35% (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016).

A investigação pela causa da baixa eficiência de ionização tem intrigado a comunidade científica e conduzido pesquisadores de diversos lugares a tentar compreender o fenômeno físico-químico que leva a baixa ativação dos átomos dopante, utilizando inúmeras técnicas para analisar e compreender esse limitante.

No entanto, apesar de diversas pesquisas sobre filmes finos de ZnO:Al , é realmente raro encontrar pesquisas relacionado a investigação sobre a ativação dos átomos dopantes, isso se deve a dificuldade encontrada nos estudos experimentais e nas medidas sistemáticas que apresentem confiabilidade nos resultados. Além disso, um dos problemas apresentados está relacionado com a extrema dificuldade de quantificar pequenas concentrações de Al nos filmes de ZnO , devido à baixa dopagem, isso tem se tornado um grande desafio experimental. Fora este problema, podemos citar o fato que a concentração de Al no filme é diferente da concentração existente no alvo. Isto, está relacionado com os parâmetros de síntese dos filmes finos, mais precisamente com a temperatura. Para filmes sintetizados a temperatura ambiente a concentração de Al no filme e no alvo são iguais, porém, para temperaturas acima de 300°C tem sido identificado concentrações de Al no filme superiores a do alvo, isso se deve a desorção dos átomos de zinco a altas temperatura de síntese (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016).

Acredita-se que a baixa eficiência de ionização dos filmes de AZO está relacionada com a vacância de átomos de zinco promovida pelo excesso de oxigênio de acordo com a Equação abaixo:



Após a ionização, defeitos como vacâncias são produzidos o qual podem capturar os elétrons.



Desta forma, os átomos de alumínio podem ser desativados como doadores de elétrons através deste mecanismo. Além disso, para filmes sintetizados pela técnica de RF *magnetrons sputtering* a temperatura ambiente, a formação de vacâncias de zinco pode ser contribuída através do bombardeamento de íons de oxigênio (JULLIEN et al., 2011). No entanto, pesquisas recentes realizadas por Cornelius et al. (2016) através de cálculos teóricos, mostram uma baixa entalpia de formação de vacâncias de átomos de zinco $[V_{Zn}]$ para filmes como ZnO do tipo n, que atua como aceitador de carga dupla. Neste caso, a substituição de átomos de zinco por alumínio $[Al_{Zn}]$ na matriz ZnO, podem ser parcialmente preenchidos devido as armadilhas de elétrons ocasionada pelo excesso de vacância de zinco $[V_{Zn}]$. Levando isso em consideração temos que a densidade eletrônica pode ser dada por $N_e = [Al_{Zn}] - 2[V_{Zn}]$, o que implica neste caso em reescrever o cálculo de eficiência de ionização:

$$\eta_{Al} = \frac{[Al_{Zn}] - 2[V_{Zn}]}{N} = \frac{[Al_{Zn}]}{N_{Al}} \left(1 - \frac{2[V_{Zn}]}{[Al_{Zn}]} \right) \quad (40)$$

Na Equação acima foi realizada uma distinção entre todos os átomos de alumínio no filme, onde N_{Al} é a densidade total de alumínio presente no filme e Al_{Zn} são os átomos de alumínio que substituíram os átomos de zinco na matriz ZnO através da energia de ionização a temperatura ambiente. Analisando a equação reescrita acima, temos que a razão $[Al_{Zn}]/N_{Al}$ é a probabilidade de átomos de Al substituírem os átomos de Zn na matriz ZnO como doadores de elétrons, já o segundo fator é responsável pela compensação intrínseca através de vacâncias de zinco $[V_{Zn}]$. No entanto, tentar quantificar a contribuição de cada fator requer um trabalho matemático minucioso, que está além do escopo deste trabalho. Desta forma, considerando a razão ($[Al_{Zn}]/N_{Al} = 1$), ou seja, que todos os átomos de Al no filme estejam incorporados na matriz de forma substitucional e o mecanismo de compensação por vacâncias seja dominante é possível estimar a concentração máxima de aceitadores na rede. Neste caso, para o filme de AZO de 557 nm sintetizado a temperatura ambiente e com eficiência de ionização 18,3 % temos que a concentração de doadores é da ordem de $[V_{Zn}] = 5,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Comparando com os filmes de ZnO:Ga por PLD obtidos por Look et al. (2011) que apresentaram valor $[V_{Zn}]$ na ordem de 10^{19} a 10^{20} cm^{-3} e com os filmes de AZO por *magnetron sputtering* a 300 °C que exibiu valor de $[V_{Zn}] = 5,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ realizados por Cornelius et al. (2016), mostra que a estimativa aplicada nos filmes de AZO neste trabalho, produz uma concentração de aceitadores maior que a concentração de elétrons livres, isso mostra uma divergência com a teoria termodinâmica que supõe o aumento da concentrações de aceitadores com a densidade de elétrons livres. Além disso, a concentração de aceitadores de carga dupla contribui para o mecanismo de espalhamento por impurezas ionizadas, por um fator de correção de $N_e/(-N_e + 6[V_{Zn}])$ (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016). Portanto, considerando o novo fator de correção e calculando a mobilidade eletrônica para os filmes sintetizados neste trabalho com espessuras entre 130 e 557 nm, temos que o valor teórico da mobilidade se limitaria $\mu_T < 11,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. No entanto, vemos que este resultado não condiz com os valores de mobilidade para

os filmes entre 130 e 557 nm, o qual apresenta um valor de mobilidade de $33,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Mediante a esses dados, fica improvável supor que a baixa eficiência de ativação dos átomos de Al seja explicado ou aceito unicamente pela causa da concentração de vacâncias de zinco $[V_{\text{Zn}}]$, outro fator a considerar é a razão $[\text{Al}_{\text{Zn}}]/N_{\text{Al}} < 1$, o que indica uma redução na ativação de Al, uma vez que todos os átomos de Al no filme não substituí os átomos de Zn na matriz ZnO.

Recentemente um estudo realizado por Yoshioka et al. (2008), revelou a segregação de átomos de alumínio na matriz ZnO, formando uma fase $\text{ZnO}_m\text{Al}_2\text{O}_3$ denominada *estrutura homóloga*. Este estudo indica que a formação dessa estrutura aparenta ser mais favorável em relação a formação de vacâncias por átomos de zinco, através de cálculos de primeiro princípio realizados por Yoshioka et al. (2008). O desenvolvimento desta ideia está relacionado com os filmes sintetizados de $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$, que apresentam comportamento semelhante aos filmes de AZO. O estudo realizado, é sustentado pelo argumento que mostra que a entalpia de formação apresenta ser significativamente menor para as estruturas de ZnAl_2O_4 (-2071 kJ/mol) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (-1676 kJ/mol) em relação a formação de ZnO que apresenta energia de -350 kJ/mol . Desta forma, os átomos dopantes inseridos na matriz ZnO, apresentam certa preferência para a formação de Al_2O_3 e ZnAl_2O_4 , o qual indica ser mais favorável termodinamicamente em comparação a substituição de átomos de Zn por Al, o que indica uma baixa eficiência de ionização. Além disso, um outro fator que deve ser mencionado é o limite de solubilidade sólida de átomos de alumínio na matriz ZnO.

No entanto, a formação dessa estrutura homóloga não é detectável através de análise de difração de raios-X (DRX), porém, Yoshioka et al. (2008) através de cálculos de primeiro princípio e auxílio de simulação computacional, representou uma estrutura de matriz ZnO dopado com átomos de Al e observou que essa estrutura, possui uma arquitetura de blocos nanolaminados de ZnO raramente dopados separados através de monocamadas de Al_2O_3 .

Entretanto, os pesquisadores Cornelius e Vinnichenko, (2016), Jullien et al. (2011) e Yoshioka et al. (2008) corroboraram através da técnica XANES a formação da estrutura homóloga. Esta permite detectar átomos de Al em qualquer meio, diferente da análise de DRX que detecta diferentes fases cristalinas o qual, não consegue distinguir superposições entre ZnO:Al e ZnAl₂O₄. Logo, a detecção de estrutura homóloga se torna possível devido a sensibilidade apresentada pela técnica XANES ser de 33,3 vezes maior que análise de DRX (YOSHIOKA et al., 2008).

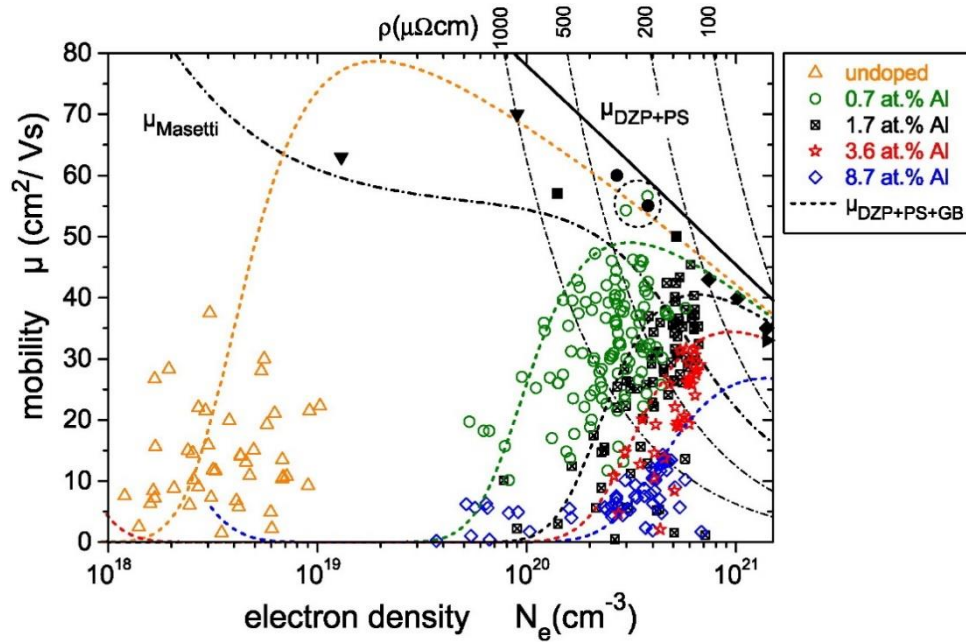
Diante disso, Cornelius et al. (2016) supõe que a eficiência de ionização é limitada principalmente pela desativação dos átomos de Al pela formação da estrutura homóloga. No entanto, quando analisa a mobilidade eletrônica não considera que o mecanismo de espalhamento por impurezas neutras seja relevante. Ele considera somente o efeito dos contornos de grãos além das impurezas ionizadas. Isso leva a um valor de $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ armadilhas.

Por outro lado, diversos artigos apontam o mecanismo de espalhamento por impurezas ou cluster neutros. Sendo assim, considerando as impurezas neutras temos que:

$$\mu_N = \left[\frac{1}{\mu_{EXP}} - \frac{1}{\mu_i} \right]^{-1} \quad (41)$$

onde a mobilidade de impurezas neutras (μ_N) pode ser calculada pela diferença entre os valores de mobilidade eletrônica experimental (μ_{EXP}) e mobilidade por impurezas ionizadas (μ_i). Este último termo é obtido através do gráfico de mobilidade eletrônica versus densidade de portadores através das contribuições de vários pesquisadores, conforme a Figura abaixo (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016).

Figura 4. 11 – Gráfico de mobilidade eletrônica em função da densidade de portadores, para diferentes concentrações de alumínio no alvo sintetizados através da técnica de RF *magnetron sputtering*.



Fonte: CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016.

Neste caso, o valor da mobilidade leva em consideração apenas o mecanismo por impurezas ionizadas que são responsáveis pela redução significativa da mobilidade nos filmes policristalinos de AZO. No gráfico da Figura 4.11, o valor da mobilidade devido as impurezas ionizadas pode ser obtido através da linha espessa denominada μ_{DZP+PS} . Sendo assim, os valores de mobilidade eletrônica, podem ser divididos em duas partes, a primeira leva em consideração apenas o mecanismo de impurezas ionizadas, já a segunda parte temos que a mobilidade total considera o mecanismo de impurezas ionizadas mais impurezas neutras. Levando em consideração os mecanismos citados acima temos os valores de mobilidade apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Dados sobre a densidade de portadores, mobilidade por impurezas ionizadas, mobilidade por impurezas neutras calculada teoricamente e mobilidade eletrônica experimental para filmes de AZO sintetizado por alvo cerâmico ZnO:Al₂O₃ (3,2% at) a temperatura ambiente.

Espessura (nm)	Densidade Portadores (cm⁻³)	Mobilidade impurezas Ionizadas (μ_{ii}) (cm²/Vs)	Mobilidade impurezas Neutras (μ_N) (cm²/Vs)	Mobilidade Experimental (cm²/Vs)
29	1,96 x 10 ¹⁹	102,0	4,4	4,2
48	5,55 x 10 ¹⁹	87,9	13,3	11,5
77	1,49 x 10 ²⁰	74,7	29,0	20,9
130	1,74 x 10 ²⁰	72,6	62,2	33,5
272	1,83 x 10 ²⁰	71,9	39,4	25,5
454	1,83 x 10 ²⁰	71,9	35,7	23,8
557	2,39 x 10 ²⁰	68,4	33,4	22,4
1033	1,66 x 10 ²⁰	73,2	48,7	29,2

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 7 são apresentados os valores de mobilidade (μ_{EXP}), (μ_{ii}) e (μ_N). Considerando o mecanismo por impurezas neutras, podemos observar uma redução significativa na mobilidade eletrônica principalmente para o filme com espessura de 557 nm analisando o intervalo de 130 à 1033 nm. Diante disso, podemos calcular os valores de densidade de portadores neutros através da Equação (7) descrita na seção 2.4 e estimar a quantidade média de átomos de alumínio por cluster que apresentam uma estrutura homóloga por meio da Equação (42):

$$Al = \frac{[C_{Al}] - n_e}{N_N} \quad (42)$$

onde $[C_{Al}]$, n_e e N_N é a concentração de átomos de alumínio presente no filme, densidade de portadores e concentração de portadores neutros. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Apresenta os valores de mobilidade eletrônica experimental juntamente com os valores de mobilidade por impurezas neutras e densidade de portadores neutros calculado teoricamente para filmes de AZO sintetizado por alvo cerâmico ZnO:Al₂O₃ (3,2% at) a temperatura ambiente.

Espessura (nm)	Densidade Portadores (cm ⁻³)	Mobilidade Experimental (cm ² /Vs)	Densidade Portadores Neutros (cm ⁻³)	Mobilidade impurezas Neutras (μ_N) (cm ² /Vs)	Número de Al na estrutura homóloga
29	$1,96 \times 10^{19}$	4,2	$1,95 \times 10^{21}$	4,4	0,7
48	$5,55 \times 10^{19}$	11,5	$6,42 \times 10^{20}$	13,3	2,0
77	$1,49 \times 10^{20}$	20,9	$2,93 \times 10^{20}$	29,0	4,0
130	$1,74 \times 10^{20}$	33,5	$1,37 \times 10^{20}$	62,2	8,4
272	$1,83 \times 10^{20}$	25,5	$2,16 \times 10^{20}$	39,4	5,3
454	$1,83 \times 10^{20}$	23,8	$2,38 \times 10^{20}$	35,7	4,8
557	$2,39 \times 10^{20}$	22,4	$2,55 \times 10^{20}$	33,4	4,3
1033	$1,66 \times 10^{20}$	29,2	$1,75 \times 10^{20}$	48,7	6,6

Fonte: Autoria própria.

Para o intervalo de espessura de 130 à 1033 nm podemos estimar que para a estrutura homóloga formada nos filmes de AZO cada cluster possui um quantidade de aproximadamente 6 átomos de alumínio. Este valor apresenta ser condizente com os dados apresentador por Yoshioka et al. (2008) que reporta que as estruturas homólogas são blocos nanolaminados intercalados com ZnO, devido à baixa quantidade de átomos de alumínio na estrutura homóloga não detectável por DRX.

No entanto, supondo que o mecanismo por impurezas neutras seja responsável pela redução da mobilidade eletrônica em comparação ao mecanismo de contorno de grão. Temos que para o filme de AZO com espessura de 130 nm, o valor da densidade de portadores é $1,74 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e a mobilidade por impurezas ionizadas é de $72,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e a mobilidade por impurezas neutras é $62,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Levando esses dados em comparação temos que o valor da mobilidade por contorno de grão é da ordem de $\sim 210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dado pela Equação abaixo, o que implica uma densidade de armadilhas na ordem de 10^{12} cm^{-2} .

$$\mu_{EXP} = \left[\frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_N} + \frac{1}{\mu_G} \right]^{-1} \quad (43)$$

Levando em conta essa suposição temos que cada cluster possui em média 8 átomos de alumínio, distribuído na matriz de ZnO, o que torna um espalhamento significativo. Por outro lado, supondo que o mecanismo por contorno de grão seja o principal responsável após as impurezas ionizadas, para o mesmo filme de 130 nm, temos uma densidade de armadilhas na ordem de 10^{12} cm^{-2} , porém, os cluster formados pelas impurezas neutras é da ordem de 80 átomos de alumínio, indicando que a estrutura homóloga seria possível ser detectável pelas análises de DRX, no entanto, isso não ocorre com as análises de DRX apresentado por Yoshioka et al. (2008) em seu trabalho. Diante disso, não podemos desprezar simplesmente o mecanismo por impurezas neutras e também fica improvável considerar que o mecanismo por contorno de grão seja o mecanismo responsável pela redução da mobilidade eletrônica.

5

CONCLUSÕES

Os filmes de AZO foram depositados em substratos de vidro usando RF *magnetron sputtering* à temperatura ambiente. Foram examinados os efeitos da pressão de pulverização de argônio nos intervalos de 0,1 a 6,7 Pa sobre as propriedades ópticas, estruturais e morfológicas dos filmes. Todos os filmes apresentaram alta transmitância óptica (acima de 80%) na região visível do espectro. A análise de difração de raios-X dos filmes em função da pressão de pulverização catódica revelou um aumento no crescimento do pico do plano (101) em relação ao pico do plano (002) causado por um desalinhamento dos grãos. Os filmes de AZO mostraram um ligeiro aumento no tamanho do cristalito ao variar a pressão de pulverização no intervalo de 0,1 a 6,7 Pa. Esse comportamento difere do modelo proposto por Kluth et al. (KLUTH et al., 2003). Consequentemente, o diagrama da estrutura de fases deve ser conhecido em grande detalhe e deve depender da correlação entre a superfície e os mecanismos estruturais. No entanto, um aumento na pressão de pulverização provocou uma diminuição na eficiência de

dopagem de Al e na mobilidade elétrica. Como consequência, a resistividade elétrica dos filmes aumentou significativamente.

Após o estudo do efeito da pressão, foi verificado que a melhor condição de crescimento para o intervalo de 0,1 a 6,7 Pa se encontrou para a pressão de 0,1 Pa. Após determinarmos este valor, foi investigado o efeito da espessura dos filmes de AZO produzidos com alvo cerâmico ($\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3 - 3,2\% \text{ at}$) entre 29 a 1033 nm, que revelaram transmitância óptica acima de 80% na região visível. Em relação a análise estrutural, todos os filmes com espessura entre 77 a 1033 nm apresentaram pico preferencial no plano (002), indicando a presença da estrutura wurtzita. A evolução da espessura mostrou um crescimento contínuo do tamanho dos cristalitos atingindo um valor máximo de 16,13 nm e redução nos valores de stress. A investigação das propriedades elétricas, revelaram uma densidade de portadores na ordem de 10^{20} cm^{-3} , e um valor mínimo de resistividade de $1,07 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ para o filme com espessura de 130 nm. Este mesmo filme exibiu mobilidade de $33,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, no entanto, seu valor de eficiência de ionização foi um pouco a mais de 13% o que pode estar relacionado com a quantidade de átomos de alumínio na estrutura homóloga, defendida por Yoshioka et al (2008). Para os filmes com espessura entre 29 e 48 nm os valores de resistência apresentados são altos em relação aos demais assim como, um baixo valor de mobilidade foi mostrado, isso pode estar relacionado com o crescimento do filme apresentando regiões amorfa com grãos policristalinos.

Os filmes obtidos neste trabalho apresentaram bons resultados podendo ser parcialmente utilizados. Porém para utilizá-los como contatos frontais para células solares de filmes finos ou mesmo a substituição do material ITO, é preciso ainda melhorar os valores de resistividade e mobilidade elétrica. Uma das formas de aumentar os valores de mobilidade elétrica é compreender os mecanismos que determinam a eficiência de ionização dos átomos de alumínio. Uma vez entendido tais mecanismos é possível aumentar a eficiência de ionização e, conseqüentemente melhorar as propriedades elétricas dos filmes de AZO.

Para compreendermos melhor os mecanismos que determinam a eficiência de ionização, é necessário a utilização de técnicas que apresentem uma sensibilidade maior para a detecção da estrutura homóloga.

REFERÊNCIAS

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.

AVRUTIN, V.; IZYUMSKAYA, N.; MORKOÇ, H. Superlattices and Microstructures Semiconductor solar cells : Recent progress in terrestrial applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 49, p. 337–364, 2011.

BACHARI, E.M. et. al. 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.

BREEMEN, A. V. et al. 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 (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 – RJ, 2008.

CANEVAROLO, J. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v.37, n.22, p.5262, 1998.

CHIANG, T.-Y.; DAI, C.-L.; LIAN, D.-M. Influence of growth temperature on the optical and structural properties of ultrathin ZnO films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 18, p. 5623–5626, 2011.

CHOPRA, K. L.; PAULSON, P. D.; DUTTA, V. Thin-film solar cells: an overview. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 12, n. 23, p. 69–92, 2004.

CORNELIUS, S. et al. 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(1), p. 49-52, 2004.

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

DELGADO, A. O. **Estudo da formação de rastros nucleares em polímeros**. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

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(14), p. 4620-4627, 2008.

FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

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

FUJIMURA, N. et al. Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture. **Journal of Crystal Growth**, v. 130, p. 269-279, 1993.

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

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.

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. et al. Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 16, n. 2, p. 669, 1998.

HONG, R. J. et al. Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 253, n. 1–4, p. 117–128, 2003.

IWATA, K. et al. ZnO growth on Si by radical source MBE. **Journal of Crystal Growth**, v. 214/215, p. 50-54, 2000.

JIANG, X. et al. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 1875, 2003.

KAJIKAWA, Y. Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films. **Journal of Crystal Growth**, v. 289, n. 1, p. 387–394, 2006.

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. et al. Comparative study between zinc oxide elaborated by spray pyrolysis, electron beam evaporation and rf magnetron techniques. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 207, n. 8, p. 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.

KISI, E. H. e ELCOMBE, M. M. Die Strukturen der Kupfer-Vanadiumbronzen $Cu_xV_{12O_{29}}$ mit $x = 1,2, 1,5$ und $1,9$. **Acta Crystallogr. Sec. C**, v. 45, p. 1867, 1989.

KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 80-85, 2003.

KUCHIYAMA, T. et al. 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. et al. Photoluminescence and multiphonon resonant Raman scattering in low-temperature grown ZnO nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 071922-3, 2006.

LEE, S. Y. et al. Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing. **Thin Solid Films**, v. 473, n. 1, p. 31–34, 2005.

LEITE, D. M. G. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos de $Ga_{1-x}Mn_xN$ Preparados por Sputtering Reativo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.

LI, B. S. et al. Effects of RF power on properties of ZnO thin films grown on Si (001) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, n. 1–2, p. 179–185, 2003.

LIAO, Y.-P. et al. Structural evolution of ZnO films deposited by rf magnetron sputtering on glass substrate. **Physica Status Solidi (a)**, v. 207, n. 8, p. 1850–1853, 2010.

LIN, S. S.; HUANG, J. L.; LII, D. F. The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 173–181, 2004.

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. J. et al. Al-doping effect on structural, transport and optical properties of ZnO films by simultaneous RF and DC magnetron sputtering. **Solid State Communications**, v. 149, n. 47–48, p. 2177–2180, 2009.

LU, J. G. et al. 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 (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

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. Propagation loss of the acoustic pseudosurface wave on (ZXt)45°GaAs. **Applied Physics Letters**, v. 43, n. 11, p. 1008–1009, 1983.

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

MTANGI, W. et al. 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.

NAM, K. H. et al. Electrical and optical properties of undoped p-type ZnO films. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 22–23, p. 5463–5466, 2008.

NOMURA, K. et al. Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor. **Science**, v. 300, n. 5623, p. 1269–1272, 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.

OCEAN OPTICS. USB4000 Fiber Optic Spectrometer: Installation and Operation Manual.

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. et al. Near-infrared reflection from periodically aluminium-doped zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519(7), p. 2280–2286, 2011.

ONG, K. S. et al. 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. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301-041301-103, 2005.

PARK, S. H. et al. Effects of oxygen concentration on characteristics of RF-Sputtered In₂O₃-ZnO thin films. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 40, p. 1429-1430, 2001.

PASA, A. A. 2014. **Propriedades elétricas, óticas, e magnéticas dos materiais**. Disponível em: <<http://lffs.paginas.ufsc.br/files/2011/07/CAP5.12.07.2011.pdf>>. Acessado em 05.04.2015.

PEREIRA, A. L. J. **Otimização do Processo de Deposição de Filmes TiO₂:Mn Usando RF Magnetron Sputtering**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

PLÁ, J. et al. Optimization of ITO layers for applications in a-Si/c-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.

ROBBINS, J. J. et al. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 473, n. 1, p. 35–40, 2005.

ROSA, A. M. **Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco**. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2013.

ROSA, A. M. et al. 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. et al. 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.

SIAH, F. et al. In-plane anisotropic strain of ZnO closely packed microcrystallites grown on tilted 0001 sapphire. **Journal of Applied Physics**, v. 88, p. 2480-2483, 2000.

SILVA, E. P. **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Faculdade de Ciências, 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. et al. Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3640-3643, 2004.

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

SU, J. et al. 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.

TAK, Y. H. et al. 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. et al. 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.

TIRON, V.; SIRGHI, L.; POPA, G. Control of aluminum doping of ZnO:Al thin films obtained by high-power impulse magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 13, p. 4305–4309, 2012.

TRINDADE, N. M. **Investigação das propriedades ópticas de ZnO e ZnO:Al**. 2015. 126 f. Tese (Doutor em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2015.

TSAY, C.-Y. et al. Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 1, p. 126–130, 2010.

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.; VAZQUEZ, L. Growth evolution of ZnO films deposited by pulsed laser ablation. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, n. 28, p. L663–L672, 2001.

VINODKUMAR, R. et al. 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. et al. 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.

WEMPLER, S. H.; DIDOMENICO, J. M. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. **Physical Review B**, v. 3, p. 1338–1351, 1971.

YAMAGUCHI, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, A. Effect of substrate position in i-ZnO thin-film formation to Cu(In,Ga)Se₂ solar cell. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 20, n. 5, p. 1755, 2002.

YU, X. H.; MA, J.; JI, F. et al. 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. et al. 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(6), p. 390-394, 2012.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos Completos Publicados em Periódicos

1. TRINDADE, NEILO MARCOS; **CHAVES, MICHEL**; BORTOLETO, JOSÉ ROBERTO RIBEIRO; TABATA, AMÉRICO SHEITIRO; DIAS DA SILVA, JOSÉ HUMBERTO. Optical and Structure Analysis of ZnO:Al Film. **American Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 10, p. 790-798, 2017. doi:10.3844/ajeassp.2017.790.798
2. BORTOLETO, J.R.R.; **CHAVES, M.**; ROSA, A.M.; DA SILVA, E.P.; DURRANT, S.F.; TRINO, L.D.; LISBOA-FILHO, P.N. Growth evolution of self-textured ZnO films deposited by magnetron sputtering at low temperatures. **Applied Surface Science**, v. 334, p. 210-215, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.015>.
3. SILVA, ÉRICA PEREIRA DA; **CHAVES, MICHEL**; DURRANT, STEVEN FREDERICK; LISBOA-FILHO, PAULO NORONHA; BORTOLETO, JOSÉ ROBERTO RIBEIRO. Morphological and electrical evolution of ZnO:Al thin films deposited by RF magnetron sputtering onto glass substrates. **Materials Research** (São Carlos. Impresso), v. 17, p. 1384-1390, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.281214>