

**RAUL RAMOS**

**Eletrodos transparentes de filmes finos de AZO depositados  
por *magnetron sputtering* a temperatura ambiente**

**Sorocaba/SP**

**2022**

**RAUL RAMOS**

**Eletrodos transparentes de filmes finos de AZO depositados  
por *magnetron sputtering* a temperatura ambiente**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em ciência e tecnologia de materiais, sob orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

**Sorocaba/SP  
2022**

R175e Ramos, Raul  
Eletródos transparentes de filmes finos de AZO depositados por magnetron sputtering à temperatura ambiente / Raul Ramos. -- Sorocaba, 2022  
104 p. : il., tabs.

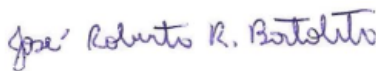
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba  
Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

1. filmes finos de ZnO:Al. 2. AZO. 3. diagrama de estrutura de zonas. 4. temperatura ambiente. 5. magnetron sputtering. I. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAUL RAMOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE SOROCABA.**

Aos 01 dias do mês de fevereiro do ano de 2022, às 13:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de RAUL RAMOS, intitulada **Eletrodos transparentes de filmes finos de AZO depositados por magnetron sputtering a temperatura ambiente**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia UNESP Sorocaba, Prof. Dr. JULIO ALBERTO PERES FERENCZ JÚNIOR (Participação Virtual) do(a) Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Prof. Dr. LEANDRO DAS MERCÊS SILVA (Participação Virtual) do(a) LNNano / CNPEM, Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Controle e Automação / ICT - Unesp / Sorocaba, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Participação Virtual) do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / UNESP Câmpus de Itapeva. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final APROVADO.

Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

A handwritten signature in purple ink, reading "José Roberto R. Bortoleto", is positioned above the printed name of the signatory.

Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo carinho e esforços que despenderam sobre mim, e ao meu irmão pela fé que deposita em nossa amizade.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por dar-me o dom da vida e agraciar-me com pais tão abençoados. Peço que ele me faça instrumento de suas obras, acalente meus pensamentos e torne-me manso e humilde de coração.

A meus pais, João C. Ramos e Maria Ap. Furlan Ramos, por serem tão presentes e importantes em minha vida. Espero chegar a ter a dedicação de minha mãe e a hombridade de meu pai.

Ao meu irmão Ramon Ramos, pela verdadeira cumplicidade que temos.

À Juliana N. Toledo, por ter feito parte de minha vida e ter estado ao meu lado, me apoiando mesmo quando minhas incertezas sobrepujavam minhas convicções.

À minha cunhada Marcela Z. Ramos por ter se mostrado uma verdadeira amiga e conselheira, e ao meu sobrinho Renato Z. Ramos por ter partilhado momentos muito gostosos e descontraídos nos momentos que precisei.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto, por ter sido um excelente mestre, ter contribuído tanto ao meu crescimento acadêmico quanto pessoal, por ter sido sempre compreensivo em momentos muito turbulentos de minha jornada, e que mesmo quando estive imerso em minhas turbulências, sorria e se mostrava sábio, sereno e amigo. Espero de coração poder devolver tudo isso à sua altura.

Aos Professores Dr. Nilson C. Cruz e Dr. Steven F. Durrant e Dra. Elidiane C. Rangel, por compartilharem conversas agradáveis e conhecimentos que sempre me ajudaram a entender melhor pontos de minha pesquisa.

Aos meus companheiros de laboratório, que me ajudaram nas discussões e usos de equipamentos, bem como nos momentos de alegria e descontração.

Às agências financiadoras CNPq, CAPES processo 1795290/2018.

“Na ética, o mal é uma consequência do bem, assim, na realidade da alegria nasce a tristeza. Ou a lembrança da felicidade passada é a angústia de hoje, ou as agonias que são, tem sua origem nos êxtases que poderiam ter sido.”

Edgar Allan Poe

Por mim se entra no reino das dores; por mim se chega ao padecer eterno, por mim se vai à condenada gente. Por amor a justiça, criou-me o poder que tudo pode, pois que sou obra de suma sabedoria e do amor supremo. Antes de mim, apenas foram criadas as coisas eternas e, como estas, eu eternamente existo. Deixai aqui todas as esperanças, ó vós que entraís.

“Per me si va ne la città dolente, per me si va ne l'eterno dolore, per me si va tra la perduta gente. Giustizia mosse il mio alto fattore; fecemi la divina podestate, la somma sapienza e 'l primo amore. Dinanzi a me non fuor cose create se non etterne, e io eterna duro. Lasciate ogne speranza, voi ch'intrate.”

DANTE Alighieri

## RESUMO

Ramos, R. **Eletrodos transparentes de filmes finos de AZO depositados por magnetron sputtering a temperatura ambiente**. Sorocaba, 2022 103p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em ciência e Tecnologia de Materiais, UNESP, ICTS. Sorocaba, 2022.

Filmes finos de óxido de zinco e alumínio (AZO) foram sintetizados em substratos de vidro por *magnetron sputtering* com rádio frequência a partir de um alvo metálico de Zn-Al (5 %at.) em temperatura ambiente. As propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e ópticas dos filmes foram estudadas em função da pressão de *sputtering*, que variou de 0,1 a 6,7 Pa. As análises por difração de raios X (DRX) revelaram que os filmes obtidos eram policristalinos, possuindo um formato hexagonal estrutura wurtzita com orientação preferencial no plano (002). Além disso, o tamanho do cristalito aumentou em função da pressão de *sputtering*. Devido ao *re-sputtering* dos átomos de Zn do filme em crescimento, a concentração de alumínio apresentou um valor máximo de 13 % at. Em pressões próximas a 0,16 Pa, obtivemos filmes com valores de resistividade elétrica e mobilidade de  $2,8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  e  $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , respectivamente. Finalmente, nossos resultados indicam que o diagrama de estrutura de zona proposto por Thornton e posteriormente modificado por Kluth não prevê totalmente o comportamento estrutural/morfológico dos filmes AZO, uma vez que as interações de plasma também devem ser levadas em consideração. Filmes finos de AZO também foram cultivados por RF *magnetron sputtering* para diferentes tempos de deposição em plasmas de argônio com alvo cerâmico. Propriedades ópticas, estruturais e morfológicas, juntamente com a composição elementar, foram estudadas e correlacionadas com os efeitos observados nas propriedades elétricas e comparadas com dois modelos de espalhamento de mobilidade (impurezas ionizadas e contornos de grão). Os resultados sugerem que a densidade de portadores no caso estudado é limitada a menos de 15% devido à baixa eficiência de ionização causada pela formação de impurezas neutras como fases homólogas. Enquanto a propagação na mobilidade durante os estágios iniciais de crescimento do filme é fortemente influenciada pelos contornos de grão, em filmes mais espessos a limitação na eficiência iônica se torna mais significativa. Em estudo posterior, filmes finos de AZO

(cerca de 200 nm de espessura) foram cultivados em tereftalato de polietileno (PET) à temperatura ambiente. O plasma foi ativado usando uma fonte de 13,56 MHz (RF) ou pulsada de 15 kHz (PMS) a uma potência de 60 W com distância alvo-substrato de 4 e 5 cm. A reflexão óptica e a transmitância foram medidas usando um espectrômetro UV-Vis-NIR ao longo dos comprimentos de onda de 190 nm a 2500 nm. Todas as amostras mostram transmitâncias médias superiores a 83% na região visível. A resistividade elétrica foi medida pelo método de 4-pontas linear, alcançando cerca de 0,001  $\Omega\text{cm}$  para filmes de AZO de 200 nm crescidos por PMS. Os resultados de DRX indicaram que os filmes apresentavam estrutura hexagonal tipo wurtzita com orientação preferencial no plano (002). A morfologia da superfície dos filmes finos de AZO foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM); a composição química do filme foi estudada usando Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Apenas para filmes crescidos por PMS não foram observadas rachaduras. A síntese à temperatura ambiente de uma bicamada  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  por *magnetron sputtering* foi investigada. Propriedades morfológicas, ópticas e elétricas da bicamada foram aferidas para diferentes espessuras de  $\text{SnO}_2$ . A morfologia foi estudada usando perfilometria e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. As transmitâncias ópticas dos filmes de ZnO e da combinação  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  foram altas (cerca de 80%) no visível, e o filme de  $\text{SnO}_2$  não alterou as propriedades ópticas do ZnO, que atuaria como um eletrodo de contato transparente em uma célula solar de perovskita.

**Palavras-chave:** filmes finos de ZnO:Al, AZO, diagrama de estrutura de zonas, temperatura ambiente, *magnetron sputtering*, ETL,  $\text{SnO}_2$

## ABSTRACT

Ramos, R. Transparent electrodes of AZO thin films deposited by magnetron sputtering at room temperature. Sorocaba, 2022 103p. PhD Thesis – Post-Graduate Program in Materials Science and Technology, UNESP, ICTS. Sorocaba 2022.

Thin films of zinc aluminum oxide (AZO) were synthesized on glass substrates by RF magnetron sputtering from a metallic Zn-Al target (5 at.%) at room temperature. The morphological, structural, electrical and optical properties of the films were studied as a function of the sputtering pressure, which was varied from 0.1 to 6.7 Pa. X-ray diffraction (XRD) analyses revealed that the obtained films were polycrystalline, having a hexagonal Wurtzite structure with preferential orientation in the (002) plane. Furthermore, the crystallite size increased as a function of sputtering pressure. Owing to re-sputtering of the Zn atoms from the growing film, the aluminum concentration displayed a maximum value of 13 at.%. At pressures close to 0.16 Pa, we obtained films with values of electrical resistivity and mobility of  $2.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  and  $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , respectively. Finally, our results indicate that the structure zone diagram proposed by Thornton and later modified by Kluth does not fully predict the structural/morphological behavior of AZO films, since plasma interactions must also be taken into account. AZO thin films were also grown by RF magnetron sputtering for different deposition times in argon plasmas with a ceramic target. Optical, structural and morphological properties, together with elemental composition, were studied and correlated with the observed effects on electrical properties and compared with two mobility scattering models (ionized impurities and grain boundaries). The results suggest that the carrier density in the case studied is limited to less than 15% owing to the low ionization efficiency caused by the formation of neutral impurities as homologous phases. While the spread in the mobility during the initial stages of film growth is strongly influenced by grain boundaries, in thicker films the limitation on ion efficiency becomes more significant. To complete our investigation thin AZO films (about 200 nm thick) were grown in polyethylene terephthalate (PET) at room temperature. The plasma was activated using a 13.56 MHz (RF) or a 15 kHz pulsed (PMS) source at a power of 60 W and a target-substrate distance of 4 and 5 cm. Optical reflection and transmittance were

measured using a UV-Vis-NIR spectrometer over the wavelengths from 190 nm to 2500 nm. All samples show average transmittances greater than 83% in the visible region. The electrical resistivity was measured by the linear four-point probe method to be around 0.001  $\Omega\text{cm}$  for 200 nm-thick AZO films grown by PMS. XRD results indicate that the films had a hexagonal wurtzite structure and were preferentially oriented in the (002) plane. The surface morphology of the AZO thin films was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM); film chemical composition was studied using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Only for films grown by PMS no cracks were observed. The room temperature synthesis of an  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  bilayer by magnetron sputtering was investigated. Morphological, optical and electrical properties of the bilayer were investigated for different thicknesses of  $\text{SnO}_2$ . Morphology was studied using profilometry and field emission scanning electron microscopy. The optical transmittances of the ZnO films and the  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  combination were high (about 80%) in the visible spectral region, and the  $\text{SnO}_2$  film did not alter the optical properties of ZnO, which would act as a transparent contact electrode in a perovskite solar cell.

**Keywords:** ZnO:Al thin films, AZO, structure zone diagram, room temperature, magnetron sputtering, ETL,  $\text{SnO}_2$ .

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 – Matriz Energética Brasileira. Fonte: (BEN, 2021).                                                                                                                                                                                                                       | 20 |
| Figura 1.2 – Infográfico da potência instalada com tecnologia fotovoltaica no Brasil. Fonte: (ABSOLAR, 2018).                                                                                                                                                                        | 21 |
| Figura 1.3 – Tipos de células solares produzidas atualmente. Fonte: (RAPHAEL et al., 2018).                                                                                                                                                                                          | 22 |
| Figura 2.1 – Esboço do reator utilizado na deposição dos filmes por <i>magnetron sputtering</i> . Fonte: Autor.                                                                                                                                                                      | 26 |
| Figura 3.1 – Imagens de AFM 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ de filmes AZO produzidos em diferentes pressões de pulverização catódica: (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.                                                                     | 30 |
| Figura 3.2 – Taxa de crescimento e relação RMS/espessura em função da pressão de <i>sputtering</i> para filmes de AZO.                                                                                                                                                               | 31 |
| Figura 3.3 – Espectros de difração de raios-X de incidência rasante dos filmes AZO em diferentes pressões de <i>sputtering</i> .                                                                                                                                                     | 34 |
| Figura 3.4 – Tamanho do cristalito dos filmes AZO (Zn-Al, RT) em função da pressão de <i>sputtering</i> . Para comparação, os tamanhos de cristalitos obtidos por Zhou <i>et al.</i> (2012), Yue <i>et al.</i> (2011), Kim & Kim (2011) e G-Berasategui (2015) também são mostrados. | 36 |
| Figura 3.5 – (a) Espectro de transmitância dos filmes e (b) Tauc Plot em função da energia do fóton para filmes finos de AZO crescidos em diferentes pressões de <i>sputtering</i> .                                                                                                 | 38 |
| Figura 3.6 – Resistividade elétrica de filmes finos de ZnO:Al em função da pressão de <i>sputtering</i> . Os valores da literatura de Czternatek (2004) e Kluth <i>et al.</i> (1999) também são plotados.                                                                            | 40 |
| Figura 4.1 – Taxa de crescimento em função do tempo de deposição. Nos primeiros minutos de deposição tem-se uma alta taxa de crescimento, estabilizando-se após 2.5 minutos e mantendo-se praticamente constante.                                                                    | 44 |
| Figura 4.2 – Concentrações de Zn, O and Al aferidas por RBS.                                                                                                                                                                                                                         | 45 |
| Figura 4.3 – (a) Espectros de difração de raios-X de incidência rasante dos filmes AZO depositados em diferentes tempos de <i>sputtering</i> . (b) Parâmetros extraídos do difratograma junto com a espessura dos filmes.                                                            | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.4 – Imagens de AFM para amostras com diferentes espessuras e sua rugosidade RMS. A rugosidade cresce proporcionalmente ao aumento da espessura. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 48 |
| Figura 4.5 – (a) Micrografias de SEM junto com os perfis extraídos do AFM (fora de escala) ilustrando como o crescimento do filme se desenvolve à medida que a espessura aumenta. (b) No início da formação, foi possível identificar cristalinidade ou estrutura no crescimento. A partir de determinada espessura, ocorre a formação de pequenos cristalitos que crescem e tocam-se para então darem início ao crescimento preferencial em estrutura colunar. Estas estruturas colunares passam a fundir-se em estruturas cada vez maiores e seu crescimento preferencial acarreta também no aumento da rugosidade média. .... | 49 |
| Figura 4.6 – Espectros de transmitância óptica dos filmes de AZO depositados em diferentes tempos de <i>sputtering</i> em substratos de vidro. Um espectro típico do substrato de vidro também é mostrado. A seta mostra a tendencia dos espectros em relação a espessura. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 50 |
| Figura 4.7 – Propriedades elétricas (acima), Tamanho do cristalito (abaixo esquerda), concentração de Al (abaixo direita); em baixas espessuras observa-se uma forte influência do tamanho do cristalito e da concentração de Al nas propriedades elétricas dos filmes produzidos pelo espalhamento por bordas de grãos e por impurezas neutras. ....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 52 |
| Figura 4.8 – A mobilidade teórica expressa pela contribuição do modelo DPZ+PS (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016), modelo de Masetti (BIKOWSKI; ELLMER, 2014), e os dados experimentais das amostras produzidas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 54 |
| Figura 5.1 – Espectros de reflectância e transmitância óptica do substrato PET e das amostras AZO/PET descritas na tabela 5.1. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 58 |
| Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X do ZnO bulk e dos filmes de AZO depositados em PET. As setas indicam os picos DRX do substrato PET e os planos (002) e (103) dos filmes de AZO.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 59 |
| Figura 5.3 – Micrografias (obtidas por SEM) de filmes AZO/PET depositados por RF e PMS, com distâncias alvo-substrato de 5 e 4 cm. Para os filmes depositados por RF, fica evidente a presença de trincas, o que afeta a aderência ao substrato e a condutividade elétrica do filme AZO. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 61 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5.4 – Micrografia eletrônica de varredura do filme AZO/PET depositado por RF (amostra R4). Três posições são indicadas onde as medições de EDS foram feitas. As posições 001 e 002, que ficam em cima das fissuras, apresentam altas concentrações de C, provenientes do substrato PET. Em contraste, na posição 003 apenas Zn, O e Al, que se originam de AZO, são detectados.....       | 62 |
| Figura 5.5 – Espectros de transmitância e reflectância de filmes AZO/PET depositados nas condições da amostra P4 (PMS e $d_{T-S} = 4\text{cm}$ ) por 5 e 30 min.....                                                                                                                                                                                                                             | 64 |
| Figura 5.6 – Resistividade elétrica dos filmes AZO obtidos usando PMS em função do tempo de envelhecimento. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 65 |
| Figura 6.1 – Micrografias de filmes de ZnO e $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ obtidas por SEM-FEG, (a) em corte transversal e (b) vista de cima, mostrando a evolução do $\text{SnO}_2$ com o tempo de deposição.....                                                                                                                                                                                   | 71 |
| Figura 6.2 – Imagens AFM, $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ , dos filmes de ZnO e $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ de diferentes espessuras. Também é apresentado um perfil típico da topografia presente em cada imagem de AFM. Os gráficos abaixo da imagem correspondem ao perfil traçado pela linha azul. Os números em azul correspondem às rugosidades RMS de cada amostra. .... | 73 |
| Figura 6.3 – Espectros ópticos de transmitância e reflectância para as amostras de ZnO/vidro e $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{vidro}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                     | 74 |
| Figura 6.4 – Espectros de transmitância e reflectância no UV-VIS de amostras de ZnO/vidro, $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{vidro}$ , $\text{SnO}_2/\text{vidro}$ e FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )/vidro. ....                                                                                                                                                                                    | 75 |
| Figura 6.5 – Medições de tensão de corrente de amostras de $\text{SnO}_2$ (60min)/ZnO/vidro no escuro e com iluminação UV, inset $\text{Log}(I)\text{-}V$ . ....                                                                                                                                                                                                                                 | 76 |
| Figura 6.6 – Diagrama de Bode da amostra de $\text{SnO}_2$ (30 min)/ZnO/vidro obtida por espectroscopia de impedância. ....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 77 |
| Figura A.1 – Representação esquemática do Efeito Hall. Ao aplicar um campo magnético perpendicular ao sentido da corrente elétrica, uma forma magnética faz com que as cargas se acumulem em uma das extremidades. Com essa polarização das cargas no material surge então um campo elétrico de hall que permite que se meça a tensão induzida por essa polarização. Fonte: Autor. ....          | 92 |
| Figura A.2 – Distribuição dos contatos em uma amostra hipotética para utilização do método de Van der Pauw. Os contatos devem ser dispostos na periferia do material a ser analisado, sua estrutura geométrica terá influência nas medidas e são descritas                                                                                                                                       |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| pela função $f$ em função da razão das resistências medidas pelos contatos. Fonte: (PAUW, 1958).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 93  |
| Figura A.3 – Representação de $f$ em função da razão entre as resistências $RAB, CDRBC, DA$ . Fonte: (PAUW, 1958).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 94  |
| Figura A.4 – Representação da medida de 4 pontas. Os contatos externos são responsáveis por aplicar uma corrente fixa através de uma fonte de corrente, os contatos internos tem a função de medir a tensão no filme. Fonte: Autor.                                                                                                                                                                                                                                                             | 96  |
| Figura A.5 – Representação da unidade de medida de resistência de folha ( $\Omega\Box$ ou $\Omega sq$ ). Para qualquer uma das medidas, a resistência obtida será a mesma. Fonte: Autor.                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 97  |
| Figura C.1 – Representação esquemática para obtenção da lei de Bragg. Ondas eletromagnéticas de comprimento de onda comparável à distância entre os planos cristalinos são refletidas pelos planos consecutivos. A diferença entre os caminhos óticos dos dois raios é $2d\sin\theta$ . Para que haja uma diferença de fase entre os raios iguais a $2\pi$ a condição de Bragg deverá ser satisfeita ocasionando uma interferência construtiva das ondas. Fonte: adaptado de (CALLISTER, 2002). | 100 |
| Figura C.2 – Representação da difração de raio-x à baixo ângulo em um material policristalino. Observa-se os diferentes planos cristalinos em cada ponto da amostra e como o feixe será difratado por cada plano de orientação cristalina diferente. Fonte: (CULLITY; STOCK, 2001).                                                                                                                                                                                                             | 102 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 3.1 – Espessura, taxa de crescimento, rugosidade RMS e relação rugosidade / espessura para filmes finos AZO. A rugosidade RMS do vidro é de cerca de 0,3 nm. ....                                                                                                                                                                              | 30 |
| Tabela 3.2 – As razões de oxigênio e Al são deduzidas da composição elementar obtida por medidas de EDS. A razão $[Al]/([Zn]+[Al])$ no alvo metálico é 0,05. $N_{Al}$ representa a densidade de átomos de Al nos filmes. ....                                                                                                                         | 33 |
| Tabela 3.3 – Resultados estruturais obtidos por análise de DRX dos filmes de AZO em diferentes pressões de <i>sputtering</i> . Os valores de bulk são tabulados por JCPDS 36-1451 (International Center for Diffraction Data, 1990) para a estrutura hexagonal ZnO. ....                                                                              | 35 |
| Tabela 3.4 – Valores experimentais e calculados das propriedades elétricas dos filmes de AZO sintetizados a partir do alvo metálico de Zn-Al (5 %at.). ....                                                                                                                                                                                           | 39 |
| Tabela 4.1 – Band-gap óptico extraído das medidas de Transmitância por método de Tauc Plot e a eficiência de dopagem de Al calculadas a partir das medidas de RBS e Hall de acordo com as espessuras dos filmes. ....                                                                                                                                 | 51 |
| Tabela 5.1 – Tipo de fonte, distância alvo-substrato, espessura, transmitância óptica e resistividade elétrica das amostras estudadas. ....                                                                                                                                                                                                           | 57 |
| Tabela 5.2 – Ângulos de difração ( $2\theta$ ) e FWHM ( $\beta$ ) dos picos (002) dos espectros dos filmes de AZO, valores estimados do tamanho do cristalito (D) e da tensão residual ( $\epsilon$ ) do filme/substrato. O ângulo $2\theta$ do pico (002) e o FWHM do volume bruto de ZnO foram $34,48^\circ$ e $0,32^\circ$ , respectivamente. .... | 60 |
| Tabela 5.3 – Medições de EDS em uma área de 1 mm x 1 mm dos filmes AZO/PET. Da Figura 4, a concentração de C representa uma estimativa da densidade de trincas ao longo do filme de AZO. ....                                                                                                                                                         | 63 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)

AZO – ZnO:Al (óxido de zinco dopado com alumínio)

CuK<sub>α</sub> – Emissão K<sub>α</sub> do Cobre

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (do inglês *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*)

ETL – Camada de Transporte de Elétrons (do inglês *Electron Transport Layer*)

PCE – Eficiência de Conversão Energética (do inglês *Power Conversion Efficiency*)

PET – Polietileno Tereftalato

PMS – Pulverização Catódica Pulsada (do inglês *Pulsed Magnetron Sputtering*)

PSC – Células solares Perovskitas (do inglês *Perovskite Solar Cells*)

RBS – Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*)

RF – Rádio Frequência (do inglês *Radio Frequency*)

RMS – Raiz Média Quadrática (do inglês *Root Mean Square*)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy*)

SZD – Diagrama de Estrutura de Zona (do inglês *Structure Zone Diagram*)

TCE – Eletrodos Condutores Transparentes (do inglês *Transparent Conductive Electrodes*)

TCO – Óxidos Condutores Transparentes (do inglês *Transparent Conductive Oxide*)

UV-Vis-NIR – Espectroscopia na região de ultravioleta-visível-infravermelho próximo

XRD – Difração de Raios-X (do inglês *X-Rays Diffraction*)

ZnO – Óxido de Zinco

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n$  – densidade de portadores

$\mu$  – mobilidade de portadores

$\rho$  – resistividade

$e$  – carga elementar ( $1,602 \times 10^{-19} C$ )

$h$  – constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34} Js$ )

$\alpha$  – coeficiente de absorção

$E$  – Campo elétrico

$k$  – Constante de Boltzmann ( $1,38066 \times 10^{-23} JK^{-1}$ )

$\lambda$  – comprimento de onda

$\varepsilon$  – tensão residual

ns – nanosegundo ( $10^{-9} s$ )

nm – nanometro ( $10^{-9} m$ )

Å – Ångström ( $10^{-10} m$ )

## SUMÁRIO

|     |                                                                                       |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | INTRODUÇÃO .....                                                                      | 20 |
| 2   | TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....                                                          | 25 |
| 2.1 | Preparação dos substratos.....                                                        | 25 |
| 2.2 | Técnica de deposição – <i>Magnetron Sputtering</i> .....                              | 25 |
| 3   | EFEITO DA PRESSÃO NA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE AZO EM TEMPERATURA AMBIENTE .....   | 28 |
| 3.1 | Metodologia experimental.....                                                         | 28 |
| 3.2 | Morfologia de superfície .....                                                        | 29 |
| 3.3 | Composição e propriedades estruturais .....                                           | 32 |
| 3.4 | Propriedades ópticas e elétricas.....                                                 | 37 |
| 3.5 | Conclusão .....                                                                       | 41 |
| 4   | EVOLUÇÃO DO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE AZO EM TEMPERATURA AMBIENTE .....          | 42 |
| 4.1 | Metodologia experimental.....                                                         | 42 |
| 4.2 | Composição e propriedades estruturais .....                                           | 43 |
| 4.3 | Morfologia de superfície .....                                                        | 47 |
| 4.4 | Propriedades ópticas e elétricas.....                                                 | 49 |
| 4.5 | Conclusão .....                                                                       | 55 |
| 5   | DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE AZO SOBRE PET POR MAGNETRON SPUTTERING RF E PULSADO..... | 56 |
| 5.1 | Metodologia experimental.....                                                         | 56 |
| 5.2 | Propriedades ópticas .....                                                            | 57 |
| 5.3 | Propriedades estruturais .....                                                        | 58 |
| 5.4 | Características morfológicas e composicionais.....                                    | 60 |
| 5.5 | Estudo da estabilidade temporal (estabilidade química) .....                          | 63 |

|     |                                                                                                                        |     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.6 | Conclusão .....                                                                                                        | 66  |
| 6   | DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO <sub>2</sub> SOBRE AZO EM SUBSTRATO DE VIDRO POR RF <i>MAGNETRON SPUTTERING</i> ..... | 67  |
| 6.1 | Metodologia experimental.....                                                                                          | 69  |
| 6.2 | Características morfológicas e de superfície.....                                                                      | 69  |
| 6.3 | Propriedades ópticas .....                                                                                             | 73  |
| 6.4 | Características elétricas.....                                                                                         | 75  |
| 6.5 | Conclusão .....                                                                                                        | 77  |
|     | CONCLUSÃO .....                                                                                                        | 79  |
|     | BIBLIOGRAFIA .....                                                                                                     | 81  |
|     | APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA (HALL E 4-PONTAS LINEAR) ..                                                       | 91  |
| A.1 | Método de Efeito Hall .....                                                                                            | 91  |
| A.2 | Método de 4-pontas linear .....                                                                                        | 95  |
|     | APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA (UV-Vis-NIR).....                                                                   | 98  |
|     | APÊNDICE C – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL (XRD) .....                                                                     | 100 |

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, eletrodos transparentes condutores (do inglês Transparent Conductive Electrodes – TCE) têm recebido bastante atenção dos pesquisadores devido à sua vasta gama de utilização tecnológica, como por exemplo em displays, eletrônicos flexíveis, janelas multifuncionais, células solares, transistores, etc. A diversidade dos materiais integrados a esses dispositivos, incluindo semicondutores, compostos orgânicos moleculares e poliméricos, cerâmicos, vidro, metal e plástico, tornou importante o desenvolvimento de materiais TCEs com novos desempenhos, processabilidades e até mesmo morfologia que se adeque aos demais materiais à serem utilizados (GINLEY, 2010). De toda esta classe de TCEs, uma classe específica baseada em materiais óxidos (do inglês Transparent Conductive Oxide – TCO) ganharam destaque pela sua versatilidade de produção.

Segundo avaliação do Balanço Energético Nacional (BEN, 2021), a distribuição da matriz elétrica brasileira é constituída de 83% de fontes renováveis, sendo 73% de toda matriz fortemente dependente das chuvas (Hidráulica e biomassa), conforme apresenta a figura 1.1. Apenas 1% corresponde à geração por energia solar.

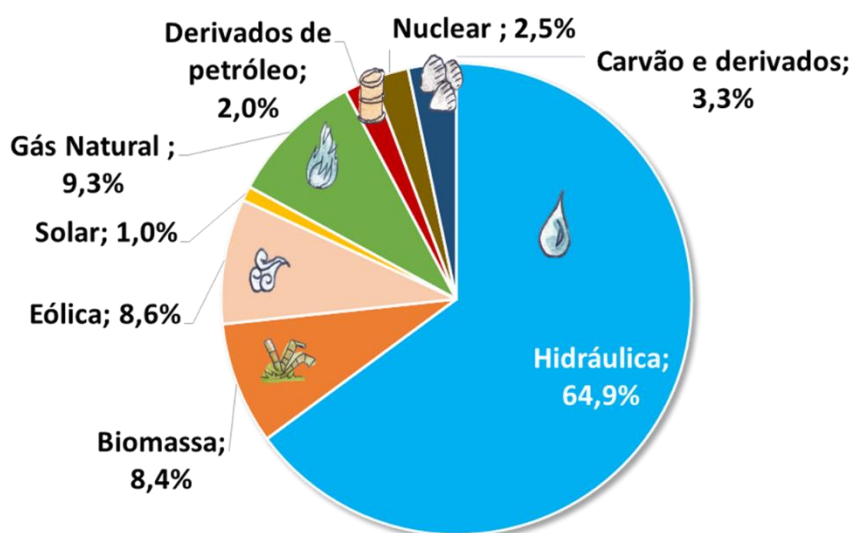
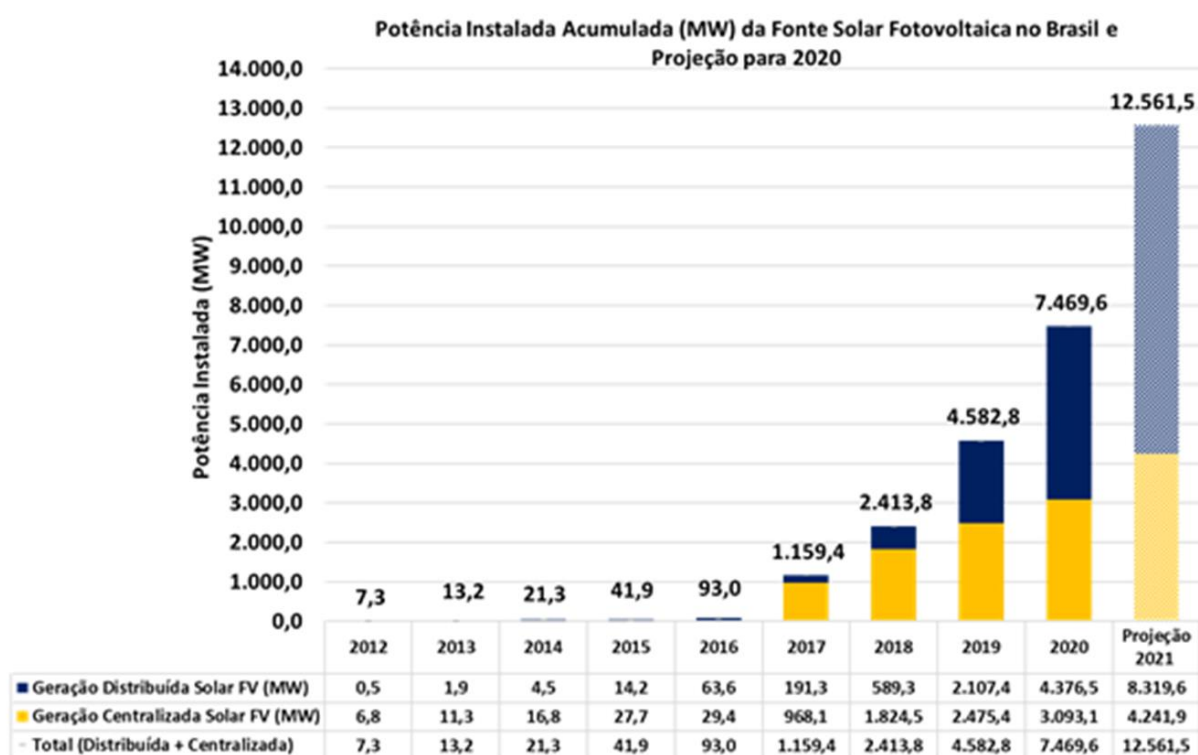


Figura 1.1 – Matriz Energética Brasileira. Fonte: (BEN, 2021).

Tal distribuição de geração energética é estrategicamente inadequada, visto a crise híbrida que o Brasil tem afetado diretamente a economia e os setores dela dependentes. De acordo com reportagem feita pela Agência Brasil (NASCIMENTO, 2021), de setembro a abril de 2021, as regiões Sudeste e Centro-Oeste registraram o menor volume histórico em seus reservatórios. Vale lembrar, que estas regiões compreendem 70% da capacidade de armazenamento do país.

Contudo, os investimentos em energia solar têm tido aumento expressivo, conforme o infográfico (figura 1.2) apresentado pela ABSOLAR (2018).



**Figura 1.2 – Infográfico da potência instalada com tecnologia fotovoltaica no Brasil. Fonte: (ABSOLAR, 2018).**

Existem diversos tipos de células solares produzidas, as mais comuns são as baseadas em silício. Porém, existem diversos outros tipos de células desenvolvidas baseadas em tecnologias mais promissoras e que têm chamado bastante a atenção dos grupos de pesquisa. A figura 1.3 ilustra os tipos de células já produzidas e

pesquisadas. Nota-se que nas de filmes finos comerciais e filmes finos emergentes, todas necessitam de TCO para sua confecção.

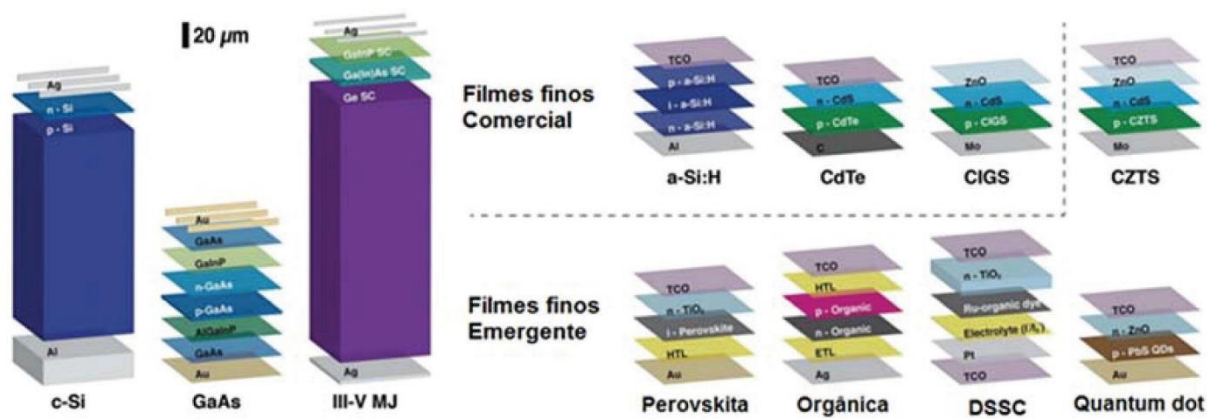


Figura 1.3 – Tipos de células solares produzidas atualmente. Fonte: (RAPHAEL et al., 2018)

Atualmente, a maior parte dos painéis solares disponíveis comercialmente no mundo são baseadas em células solares de silício (primeira geração), correspondendo a 73% de todo mercado. As demais células solares do tipo filme fino (segunda geração) e as de filmes finos emergentes (terceira geração) compreendem juntas 27% do mercado atual. A projeção para 2030 é que as células solares de terceira geração estejam equiparadas em termos de mercado com as de primeira geração, com aproximadamente 44% do mercado para cada uma (CHOWDHURY et al., 2020).

Denominados como semicondutores de largo gap, estes materiais possuem a energia de *band-gap* maior que 3 eV, devem exibir alta transparência na região do visível (> 80%) e alcançar baixa resistividade ( $< 10^{-3} \Omega cm$ ) geralmente requerendo a dopagem com outros elementos para tanto. Existem diversos materiais TCOs sendo estudados e aplicados (e.g. ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre outros), sendo o óxido de índio dopado com estanho (Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ITO) o material mais amplamente aplicado e comercializado para fins de uso como displays. Porém a toxicidade e escassez do índio têm encarecido sua produção e aplicação (SHI et al., 2021).

Por outro lado, o Óxido de Zinco (ZnO), além de ser composto por elementos abundantes na crosta terrestre e livre de toxicidade, é um material amplamente

empregado em diversos ramos da indústria como tintas, aditivos para borracha e plásticos, em processos de catálise, fármacos e cosméticos (ELLMER; KLEIN; RECH, 2008). Como semicondutor, exibe propriedades interessantes como band-gap direto de  $\sim 3,2$  eV, alta energia de excitação de excitons (60 meV), condução naturalmente do tipo-n e pode ser produzido por diversas técnicas de deposição, tanto pelas baseadas em vácuo quanto pelas baseadas em soluções.

A dopagem do ZnO com elementos do grupo III (B, Al, Ga, In) tem sido investigada desde meados de 1950. A adição de pequenas quantidades de óxidos metálicos ( $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ) pode aumentar a condutividade do material em algumas ordens de magnitude. Dentre estas impurezas dopantes, o Al tem se mostrado bastante promissor (ELLMER; KLEIN; RECH, 2008). O aprimoramento da condutividade do material com dopagem está relacionado basicamente ao aumento da densidade de portadores de carga na matriz. Porém, a inserção de dopantes deve ser feita de maneira controlada de tal forma que se respeite o limite de solubilidade do dopante na matriz.

A condutividade do material é diretamente proporcional à densidade de portadores e às mobilidades destes. A degradação da mobilidade pode dar-se por diversos mecanismos de espalhamento, como por exemplo, pelos próprios dopantes inseridos que estão ionizados e contribuindo para o aumento dos portadores, os dopantes não ionizados atuando como impurezas neutras, defeitos na matriz do filme, bem como, as bordas de grãos em filmes policristalinos, além dos espalhamentos devido às vibrações térmicas.

Diante do exposto, é de extrema necessidade buscar o entendimento da dinâmica de crescimento dos filmes finos em função do substrato e dos parâmetros de deposição, bem como avaliar de que maneira as mudanças estruturais influenciam nas propriedades elétricas desses materiais.

O presente trabalho está estruturado da seguinte maneira. O Capítulo 2 traz de maneira geral o método experimental utilizado na deposição dos filmes finos, bem como a preparação dos substratos.

No Capítulo 3 o estudo foi direcionado ao efeito da pressão de deposição (gases  $O_2+Ar$ ) dos filmes finos depositados de AZO por RF *magnetron sputtering* utilizando um alvo metálico de Zn com 5% at. de Al.

Após compreendido o efeito da pressão nas propriedades dos filmes, o Capítulo 4 investiga o como estes filmes crescem de acordo com o tempo de deposição, utilizando-se um alvo cerâmico de ZnO com 2% p. de  $Al_2O_3$ .

Tendo avaliado os métodos utilizados nos capítulos anteriores, buscou-se investigar se tais métodos são adequados a superfícies mais sensíveis como polímeros ou camadas ativas. Para tanto, o Capítulo 5 encarrega-se de analisar a deposição de AZO em substratos de PET sob a influência da fonte de excitação, comparando os resultados de uma fonte de rádio frequência (forma de onda senoidal de 13,56 MHz) e uma fonte pulsada (pulsos negativos com 15 kHz).

Já no Capítulo 6, inicia-se um estudo sobre a integração dos filmes depositados com camadas seletivas comumente utilizadas em células solares do tipo perovskitas, sensibilizadas por corantes, entre outras. Neste estudo, avaliou-se a integração do filme fino de  $SnO_2$  (camada seletiva) sobre filmes de ZnO (eletrodo de contato) depositado sobre vidro.

## 2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão apresentados os métodos de preparação do substrato e o método utilizado para deposição dos filmes finos.

As técnicas experimentais de análise e avaliação dos filmes finos são descritas nos apêndices com maiores detalhes.

### 2.1 Preparação dos substratos

Os substratos (vidro, silício e PET) foram lavados com detergente para vidros e enxaguados com água deionizada. Após a lavagem, foram colocados em banho de ultrassom (Ultrasonic Clear CBU-100) em água deionizada por 420 segundos. Nos substratos de vidro e silício, após o banho de ultrassom em água, os substratos foram imersos em acetona por 1 minuto e depois colocados sob banho de ultrassom em álcool isopropílico por mais 420 segundos, sendo posteriormente secos com soprador térmico. Os substratos de PET, após o banho de ultrassom em água, foram colocados em mais um banho de ultrassom em álcool isopropílico e delicadamente secos com soprador térmico.

### 2.2 Técnica de deposição – *Magnetron Sputtering*

A técnica de deposição por *magnetron sputtering* (pulverização catódica com *magnetron*) consiste na ionização do gás inserido na câmara através de um potencial elétrico fornecido por uma fonte de potência. O campo elétrico produzido pela fonte acelera elétrons livres dentro da câmara, conferindo a eles energia cinética; ao responderem a esse campo elétrico, os elétrons então colidem com o gás inserido dentro da câmara, arrancando-lhes um elétron e ionizando-os. Tais átomos agora ionizados respondem também ao campo elétrico da fonte adquirindo energia cinética e sendo arremessados contra um alvo que contém um campo magnético embaixo do

mesmo. Uma força de Lorentz surge e mantém estes íons confinados em uma trajetória helicoidal na superfície do alvo, bombardeando-o com íons energéticos e arrancando-lhes espécies como átomos e moléculas ionizadas.

As espécies arrancadas do alvo por colisão do gás ionizado, são ejetadas para toda a câmara, aderindo às superfícies, inclusive a do substrato posicionado em frente ao alvo.

O sistema de *sputtering* utilizado consiste em uma câmara de aço inoxidável 304 com dimensões de 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura, evacuada por uma bomba turbo molecular (Edwards T-Station 75). Um esboço do reator pode ser verificado na figura 2.1.

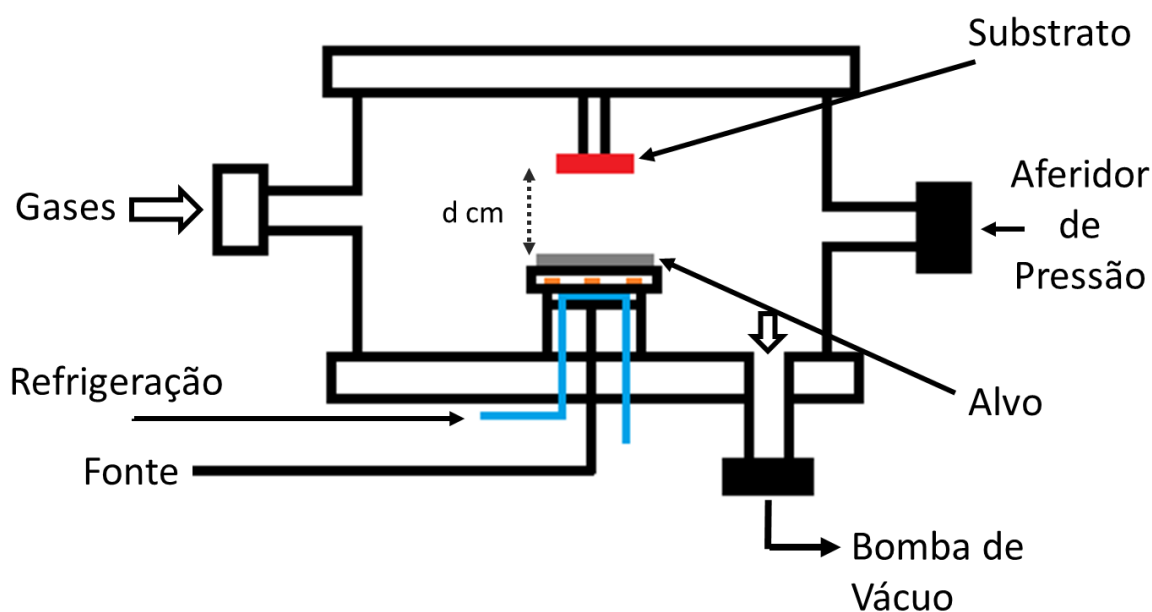


Figura 2.1 – Esboço do reator utilizado na deposição dos filmes por *magnetron sputtering*.  
Fonte: Autor.

Para excitação do plasma, utilizou-se como fontes de excitação uma fonte de rádio frequência (RF) e uma fonte de excitação pulsada (PMS).

A fonte RF fornece um potencial senoidal de frequência de 13,56 MHz. Com tal frequência de oscilação, os elétrons respondem rapidamente ao campo, enquanto

os íons excitados pelas colisões com estes elétrons ficam confinados inercialmente, fazendo com que o tempo de transição iônica entre os eletrodos seja menor que o período da RF.

No uso da fonte pulsada PMS (15 kHz), há uma oscilação na tensão de descarga do plasma, havendo um período com alta tensão negativa e um período com baixa tensão positiva. Durante o pulso de tensão negativa, é realizado o *sputtering*, enquanto que no período em que o pulso é positivo, os elétrons são atraídos minimizando o acúmulo de carga.

### 3 EFEITO DA PRESSÃO NA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE AZO EM TEMPERATURA AMBIENTE

As propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes de AZO crescidos por *magnetron sputtering* têm sido investigadas extensivamente em função dos parâmetros de deposição, como fonte de plasma (ARUN KUMAR *et al.*, 2018; CHANG *et al.*, 2013; G-BERASATEGUI *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2013; KUPRENAITE *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2010; MICKAN *et al.*, 2016; MINAMI; MIYATA, 2008; SZYSZKA *et al.*, 2012; TANAKA *et al.*, 2004), temperatura (MICKAN; HELMERSSON; HORWAT, 2018; ZHANG *et al.*, 2011), pressão de *sputtering* (CZTERNASTEK, 2004; KLUTH *et al.*, 1999; YUE *et al.*, 2011) e nível de dopagem (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016; OKUHARA *et al.*, 2011). Existem relatos na literatura, no entanto, que mostram dependências distintas das propriedades do filme em um único parâmetro de crescimento. Por exemplo, Kluth *et al.* (2003) relataram que a resistividade elétrica aumenta à medida que a pressão aumenta de 0,04 para 2,70 Pa. Por outro lado, Czternastek (2004) relatou que a resistividade elétrica diminuiu com pressão na faixa de 6 a 10 Pa. Esses resultados indicam que o efeito da pressão de *sputtering* nas propriedades do filme depende de outros parâmetros de deposição, como a temperatura do substrato e a configuração do plasma. O presente estudo relata a influência da pressão de *sputtering* nas propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e elétricas quando filmes de AZO (espessura de aproximadamente de 200 nm) são sintetizados por RF *magnetron sputtering* em temperatura ambiente.

#### 3.1 Metodologia experimental

Os filmes finos de AZO foram crescidos por RF *magnetron sputtering* reativo em temperatura ambiente, onde a pressão total na câmara foi variada de 0,1 a 6,7 Pa em uma mistura de gases de Ar+O<sub>2</sub>, tendo a pressão parcial de oxigênio fixa em 0,015 Pa. O alvo utilizado foi de uma liga de Zn-Al (5% at.), e a entre alvo e substrato foi mantida em 20 mm. O tempo de deposição foi de 20 min e a potência utilizada foi de 70 W em todas as amostras.

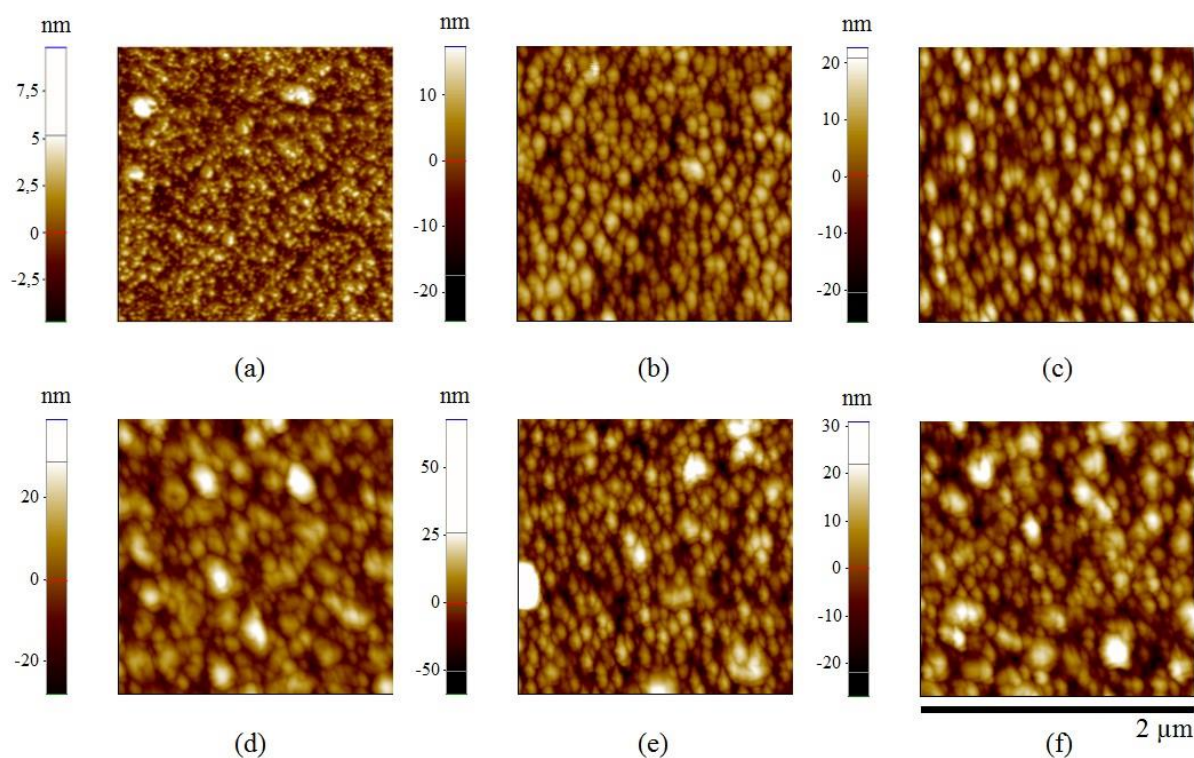
A composição e a concentração de Al ( $[Al]/([Zn]+[Al])$ , razão atômica) do alvo e das amostras foram analisadas por EDS acoplada ao microscópio eletrônico de varredura e a morfologia foi averiguada por AFM em modo não contato.

A estrutura cristalina das amostras foi estudada por XRD tanto em baixo ângulo (com incidência de  $2^\circ$ ) quanto no modo  $\theta$ - $2\theta$  (Bragg-Brentano) através de radiação  $CuK_\alpha$  com comprimento de onda de  $1,5405 \text{ \AA}$ . A espessura do filme foi medida por perfilometria, a resistividade elétrica aferida por método de 4-pontas linear e a reflexão e transmissão óptica foi obtida por espectroscopia de UV-Vis-NIR.

### **3.2 Morfologia de superfície**

A figura 3.1 mostra as imagens de AFM da superfície das amostras crescidas em diferentes pressões. A morfologia da superfície é principalmente caracterizada por pequenas estruturas granulares. Conforme a pressão aumenta, entretanto, estruturas superficiais de maior tamanho lateral e maior altura aparecem e a superfície se torna mais rugosa.

A tabela 3.1 mostra a espessura, taxa de crescimento, rugosidade RMS e relação RMS/espessura para diferentes pressões de deposição.



**Figura 3.1 – Imagens de AFM 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  de filmes AZO produzidos em diferentes pressões de pulverização catódica: (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.**

A rugosidade RMS de filmes finos de AZO foi calculada a partir das imagens de AFM mostradas na figura 3.1.

**Tabela 3.1 – Espessura, taxa de crescimento, rugosidade RMS e relação rugosidade / espessura para filmes finos AZO. A rugosidade RMS do vidro é de cerca de 0,3 nm.**

| Pressão (Pa)                        | 0,16              | 1,3               | 2,7               | 4,0               | 5,3               | 6,7               |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Espessura (nm)</b>               | 130 $\pm$ 10      | 260 $\pm$ 20      | 260 $\pm$ 20      | 200 $\pm$ 15      | 210 $\pm$ 50      | 170 $\pm$ 20      |
| <b>Taxa de crescimento (nm/min)</b> | 8,8 $\pm$ 0,7     | 13 $\pm$ 1        | 13 $\pm$ 1        | 10 $\pm$ 1        | 10 $\pm$ 3        | 8 $\pm$ 1         |
| <b>R<sub>rms</sub> (nm)</b>         | 1,5               | 5,5               | 7,9               | 9,2               | 10,2              | 8,4               |
| <b>R<sub>rms</sub>/Espessura</b>    | 0,011 $\pm$ 0,001 | 0,021 $\pm$ 0,001 | 0,030 $\pm$ 0,004 | 0,046 $\pm$ 0,005 | 0,050 $\pm$ 0,010 | 0,050 $\pm$ 0,006 |

A taxa de crescimento manteve-se entre 8,8 e 13 nm/min. Para uma visualização mais fácil, traçamos a taxa de crescimento como uma função da pressão

de deposição na figura 3.2. A taxa de crescimento atinge um máximo em torno de 2 Pa. Para pressões mais baixas, a taxa de *sputtering* de átomos de Zn do alvo é limitada pela baixa densidade de íons  $\text{Ar}^+$  no plasma. Quando a pressão aumenta, o *sputtering* do Zn se torna mais eficaz.

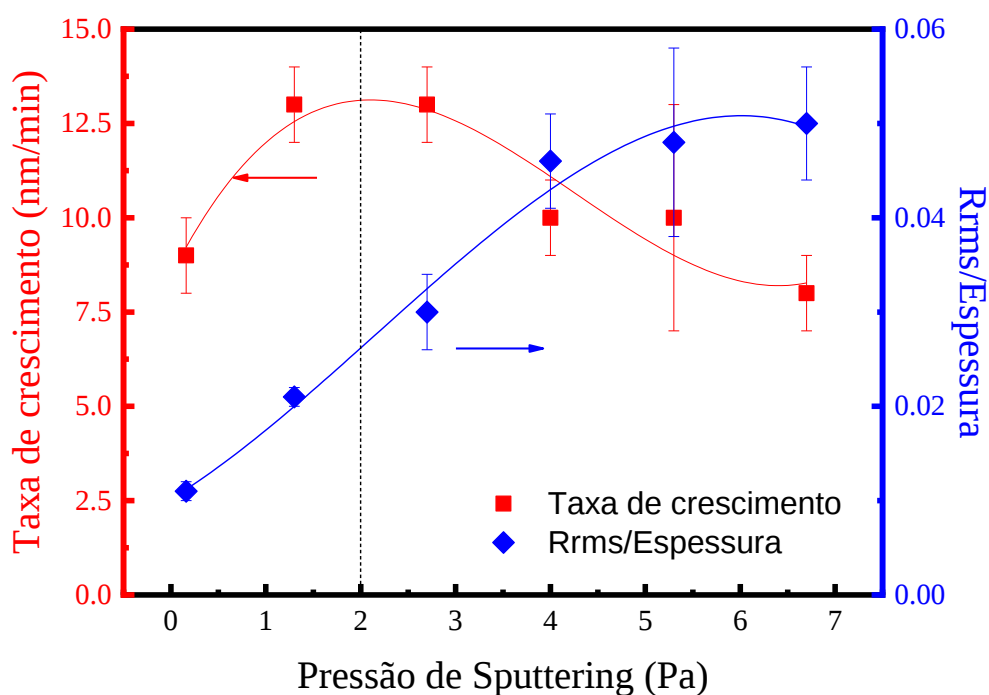


Figura 3.2 – Taxa de crescimento e relação RMS/espessura em função da pressão de *sputtering* para filmes de AZO.

Em pressões mais altas, no entanto, o coeficiente de espalhamento aumenta devido a colisões no plasma e, conseqüentemente, o número de átomos de Zn pulverizados atingindo o substrato diminui novamente. De fato, em acordo com a equação (1), o livre caminho médio,  $\lambda$ , é dado por (O'HANLON, 2003):

$$\lambda = \frac{6,7}{P} \quad (1)$$

onde  $\lambda$  é expresso em mm e P é a pressão em Pa.

Portanto, para uma pressão de 2 Pa, o livre caminho livre é  $\lambda \sim 3,4$  mm. Como a distância alvo-substrato é de 20 mm, átomos e íons pulverizados sofrem múltiplas colisões com as partículas de gás do processo antes de atingirem a superfície do filme. Além disso, a densidade do plasma sobre a superfície de crescimento aumenta em pressões mais altas. Este efeito é considerável quando se usa a configuração desequilibrada ou quando, como no nosso caso, o alvo está muito próximo do substrato. Consequentemente, a dessorção de átomos adsorvidos (adátomos) de Zn aumenta e a taxa de crescimento é ainda mais reduzida.

A rugosidade RMS apresenta um valor máximo em torno de 10,2 nm a 5,3 Pa, conforme apresentado na tabela 3.1. Devemos lembrar, entretanto, que a rugosidade superficial também evolui com a espessura do filme (BORTOLETO *et al.*, 2015). Assim analisamos o comportamento da relação rugosidade/espessura ao invés da rugosidade RMS, conforme mostrado na figura 3.2. Pode-se observar que a razão RMS/espessura aumenta continuamente até 4 Pa e a partir daí estabiliza-se em torno do valor de 0,05. O aumento na relação rugosidade RMS/espessura simultaneamente com a formação de estruturas 3D é consistente com uma textura mais rugosa causada por um aumento do tamanho do cristalito conforme indicado pelas medições de XRD.

### 3.3 Composição e propriedades estruturais

A tabela 3.2 apresenta a razão das concentrações de oxigênio e de alumínio para o conteúdo total de metal calculado a partir dos dados EDS. A relação  $[O]/([Zn]+[Al])$  é em torno de 0,85 para todas as pressões de *sputtering*. Isso indica que todas as amostras foram cultivadas em condições subestequiométricas, ou seja, crescimento de modo metálico. A razão  $[Al]/([Zn]+[Al])$  aumenta de 0,06 até 0,13 quando a pressão de *sputtering* aumenta para 1,3 Pa.

Tabela 3.2 – As razões de oxigênio e Al são deduzidas da composição elementar obtida por medidas de EDS. A razão  $[Al]/([Zn]+[Al])$  no alvo metálico é 0,05.  $N_{Al}$  representa a densidade de átomos de Al nos filmes.

| Pressão (Pa)                       | 0,16 | 1,3  | 2,7  | 4,0  | 5,3  | 6,7  |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\frac{[O]}{[Zn] + [Al]}$          | 0,86 | 0,87 | 0,79 | 0,92 | 0,86 | 0,81 |
| $\frac{[Al]}{[Zn] + [Al]}$         | 0,06 | 0,13 | 0,12 | 0,13 | 0,83 | 0,10 |
| $N_{Al} (10^{21} \text{ cm}^{-3})$ | 2,49 | 5,39 | 4,98 | 5,39 | 3,44 | 4,15 |

Para todas as amostras, a concentração de alumínio é maior do que a encontrada no alvo usado como precursor (5 at.%). Esse resultado pode ser atribuído ao bombardeio da superfície do filme em crescimento por espécies de plasma, principalmente por íons de oxigênio ( $O^+$ ). Conforme discutido anteriormente, a pluma de plasma promove o bombardeio e intensifica a taxa de *re-sputtering* dos adátomos de Zn, produzindo um aumento na concentração de Al no filme, uma vez que a energia de ligação do Al-O é maior do que a do Zn-O. Este excesso de concentração de Al no filme também foi relatado por Cornelius *et. al* (2016). Neste caso, a dessorção de Zn e, conseqüentemente, a maior concentração de Al, é influenciada principalmente pela temperatura do substrato ao invés de interações com plasma.

A figura 3.3 mostra os resultados das medições de DRX de incidência rasante. Todos os difratogramas exibem os picos característicos da wurtzita (ZHANG *et al.*, 2011). Especificamente, é possível observar picos associados aos planos (002), (100), (101), (102), (110) e (103), sendo o pico (002) o mais intenso (JCPDS 36-1451). Isso indica que o cristal cresce preferencialmente ao longo do eixo c. A razão das intensidades dos picos associados aos planos (101) e (002) também é fornecida na tabela 3.3 e aumenta de 0,05 para 0,22 conforme a pressão aumenta de 1,3 para 5,3 Pa, diminuindo ligeiramente depois disso. Um pequeno pico (101) foi observado em 0,16 Pa. No entanto, comparando-se os valores com o pó policristalino de ZnO, pode-se concluir que o alinhamento de crescimento (002) é alterado ligeiramente com a pressão de pulverização catódica.

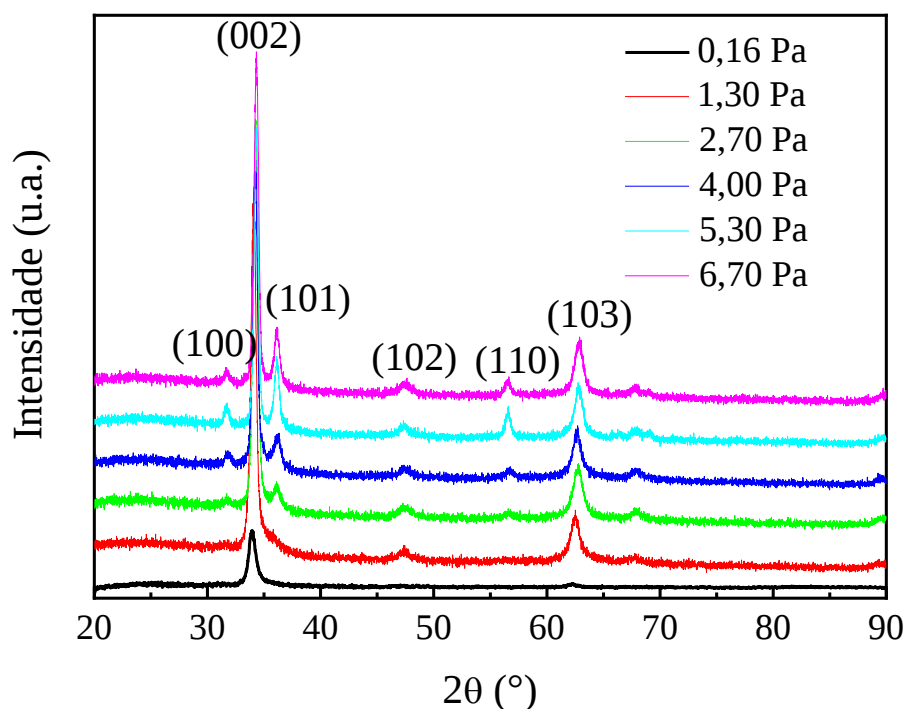


Figura 3.3 – Espectros de difração de raios-X de incidência rasante dos filmes AZO em diferentes pressões de *sputtering*.

De acordo com o modelo Structure Zone Diagram (SZD) proposto por Kluth *et al.* (2003), o alinhamento dos cristalitos de ZnO deve aumentar com a pressão de *sputtering*. No entanto, tal modelo não inclui explicitamente os efeitos do plasma e dos íons no filme em crescimento. Em baixas pressões, as espécies pulverizadas são mais energéticas e podem bombardear a superfície do filme em crescimento, causando defeitos na rede e limitando o crescimento colunar. Em particular, um nanocristalito de granulação fina com orientação preferencial é esperado de acordo com o SZD proposto por A. Anders (2010). Por outro lado, operando em pressões mais altas, a função de distribuição é deslocada para energias mais baixas. Além disso, o mecanismo de sombreamento (ROSA *et al.*, 2013), que favorece superfícies mais ásperas, mas não estruturas maiores, é menos eficaz em pressões mais altas, uma vez que átomos e íons pulverizados são propensos a sofrer mais colisões antes de chegar à superfície de crescimento. Consequentemente, ocorre o crescimento de cristalitos cônicos levemente desalinhados, conforme indicado pelos valores  $I_{101}/I_{002}$  (tabela 3.3).

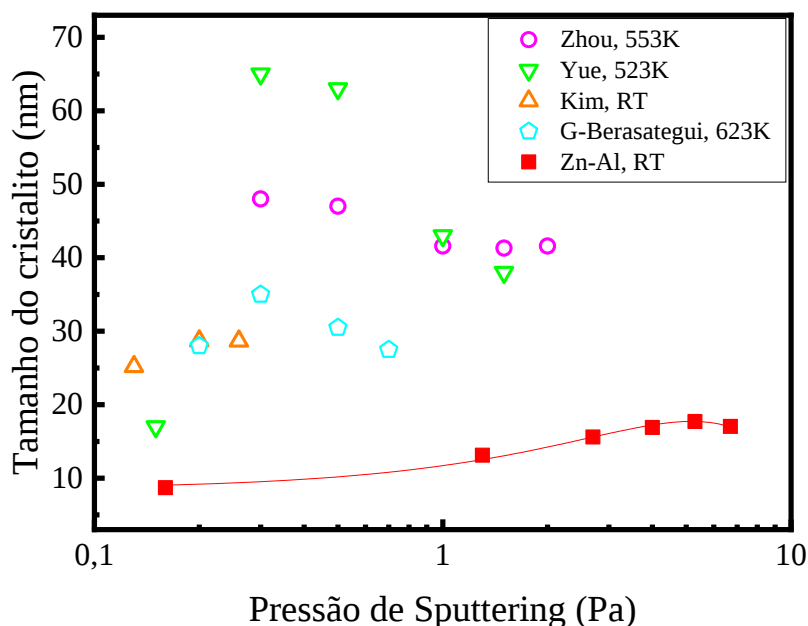
A tabela 3.3 também exibe a constante de rede estimada a partir das medições de XRD (modo  $\theta$ - $2\theta$ ). Os dados do parâmetro de rede  $c$  dos filmes AZO exibem uma tendência a diminuir à medida que a pressão de pulverização aumenta. Essa redução pode ser devida a uma redução na energia das partículas (íons e átomos) que atingem a superfície do filme. De fato, os estudos de Kappertz *et al.* (2002) revelaram que os íons de  $O^-$  podem ter energias cinéticas grandes o suficiente para produzir implantação no filme em crescimento. Este mecanismo pode gerar deslocamentos e aumentar o parâmetro de rede  $c$  dos filmes AZO. Por outro lado, um aumento na pressão pode produzir um maior número de colisões no plasma, reduzindo a energia cinética dessas partículas que chegam. Assim, a redução da constante- $c$  observada em pressões mais elevadas pode ser causada por uma redução na eficiência de implantação do íon  $O^-$ .

**Tabela 3.3 – Resultados estruturais obtidos por análise de DRX dos filmes de AZO em diferentes pressões de *sputtering*. Os valores de bulk são tabulados por JCPDS 36-1451 (International Center for Diffraction Data, 1990) para a estrutura hexagonal ZnO.**

| Pressão (Pa)                                | 0,16   | 1,3    | 2,7    | 4,0    | 5,3    | 6,7    | Bulk   |
|---------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $I_{(101)}/I_{(002)}$                       | -      | 0,05   | 0,12   | 0,13   | 0,22   | 0,14   | 2,27   |
| $2\theta$ (°)<br>pico (002)<br>$\pm 0.0002$ | 34,037 | 34,033 | 34,182 | 34,190 | 34,219 | 34,334 | 34,420 |
| FWHM (°) pico<br>(002)                      | 1,012  | 0,591  | 0,595  | 0,517  | 0,507  | 0,479  | -      |
| Constante- $c$ (nm)<br>$\pm 0.0001$         | 0,5263 | 0,5264 | 0,5242 | 0,5240 | 0,5236 | 0,5219 | 0,5207 |
| Tamanho do<br>Cristalito (nm)<br>$\pm 0.1$  | 8,2    | 14,0   | 14,0   | 16,1   | 16,4   | 17,3   | -      |

A figura 3.4 mostra o tamanho do cristalito em função da pressão de *sputtering*. Para comparação, incluiu-se vários dados publicados na literatura (G-BERASATEGUI *et al.*, 2015; KIM & KIM, 2011; YUE *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2012). Para séries reativas, o tamanho do cristalito aumentou continuamente de 8,2 para 17,3 nm para pressões de *sputtering* variando de 0,16 a 6,7 Pa. Da mesma forma, para filmes de AZO crescidos a partir de um alvo cerâmico, o tamanho do cristalito

aumentou de 8,7 para 17,7 nm para pressões que variam de 0,1 a 0,4 Pa. Além disso, Kim & Kim (2011) relataram tamanhos de cristalito de 25,2 a 28,7 nm usando alvo cerâmico de ZnO e pressões de 0,13 a 0,27 Pa.



**Figura 3.4 – Tamanho do cristalito dos filmes AZO (Zn-Al, RT) em função da pressão de sputtering. Para comparação, os tamanhos de cristalitos obtidos por Zhou *et al.* (2012), Yue *et al.* (2011), Kim & Kim (2011) e G-Berasategui (2015) também são mostrados.**

Para os dados de G-Berasategui *et al.* (2015), Zhou *et al.* (2012) e Yue *et al.* (2011) crescidos em temperaturas superiores a 523K, o tamanho do cristalito é geralmente maior, entre 30 a 70 nm.

Dois aspectos merecem destaque: (i) o tamanho do cristalito aumenta com a temperatura. Isso se deve principalmente à ativação do mecanismo de difusão de superfície esperado em temperaturas mais altas. (ii) Os cristalitos aumentam ligeiramente em tamanho em função da pressão quando os filmes crescem à temperatura ambiente. No entanto, esta tendência é revertida em temperaturas mais altas. Esses pontos também estão de acordo com o SZD proposto por A. Anders (2010), onde os grãos colunares ocorrem em temperaturas mais altas, mas os

cristalitos cônicos devem ser predominantes em temperaturas mais baixas quando a pressão de *sputtering* é elevada.

### 3.4 Propriedades ópticas e elétricas

Todos os filmes exibem transmitâncias acima de 80% na região visível do espectro de luz. Isso implica que a variação na pressão de *sputtering* não alterou a transparência do filme. A figura 3.5 apresenta o espectro de transmissão dos filmes (a) e Tauc Plot (b) para os filmes de AZO depositados em diferentes pressões. O gap óptico apresentou valores de 3,44 a 3,58 eV. Para comparação, a energia do gap óptico do filme fino de ZnO intrínseco crescido à temperatura ambiente foi de 3,28 eV (ROSA *et al.*, 2013). Esta mudança na energia do gap óptico ( $\Delta E_n$ ) para valores maiores é atribuída ao efeito Burstein-Moss expresso pela Equação (2) (ROTH; WEBB; WILLIAMS, 1981):

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

onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron, que para ZnO é igual a  $0,38m_0$  (ROTH; WEBB; WILLIAMS, 1981),  $h$  é a constante de Planck e  $n$  representa a densidade do portador. Aplicou-se a fórmula (2) para estimar a densidade de elétrons livres na banda de condução.

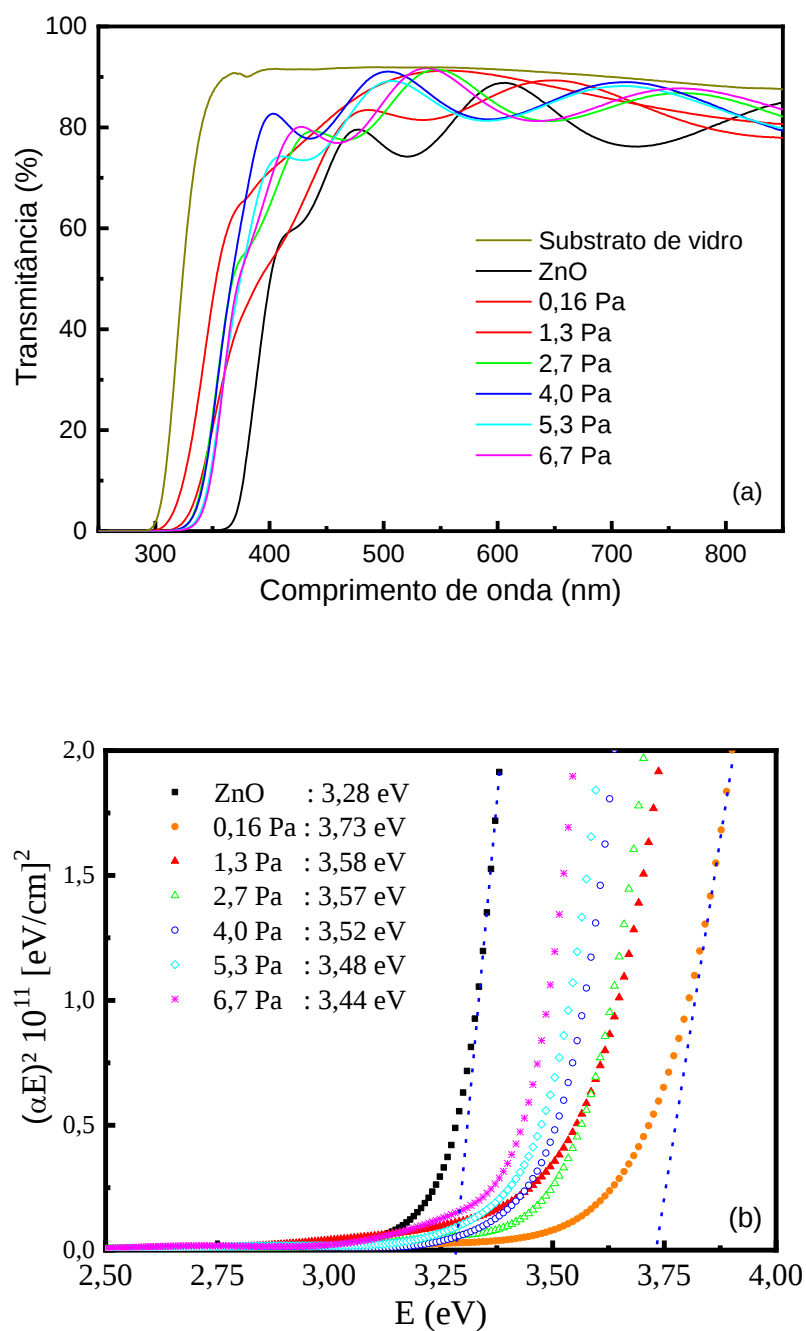


Figura 3.5 – (a) Espectro de transmitância dos filmes e (b) Tauc Plot em função da energia do fóton para filmes finos de AZO crescidos em diferentes pressões de *sputtering*.

Com as medidas de resistividade elétrica obtidas pelo método da sonda de quatro pontas e a densidade de portadores obtida pela equação de Burstein-Moss, as mobilidades elétricas foram obtidas empregando-se a relação  $\rho = (ne\mu)^{-1}$ .

A resistividade elétrica, densidade de portadores, mobilidade elétrica e eficiência de dopagem de Al são mostradas na tabela 3.4. Os melhores valores de resistividade elétrica foram obtidos para o filme sintetizado a 0,16 Pa, ou seja,  $2,8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Neste caso, a densidade de portadores, mobilidade elétrica e eficiência de dopagem de Al foram  $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $17 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  e 5,2%, respectivamente. Esse baixo valor de densidade de portadores pode estar relacionado à alta taxa de oxidação do Al presente na liga durante o processo, produzindo defeitos de impurezas neutras de Al, por exemplo, fase homóloga do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{ZnO}$ )<sub>m</sub> (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016; HORWAT *et al.*, 2010; YOSHIOKA *et al.*, 2008). Além disso, a eficiência de dopagem de Al é ainda mais reduzida em pressão de *sputtering* mais alta, indicando que a formação de fase homóloga é favorecida. Aumentando a pressão na câmara de deposição, o tempo de vida das espécies de O aumenta (PAN; SONG, 2017), favorecendo reações com o Zn e Al. Isso pode diminuir a eficiência de ionização da dopagem com Al, favorecendo a formação de fases homólogas.

**Tabela 3.4 – Valores experimentais e calculados das propriedades elétricas dos filmes de AZO sintetizados a partir do alvo metálico de Zn-Al (5 %at.).**

| Pressão<br>(Pa)                                              | 0,16          | 1,3           | 2,7        | 4,0 | 5,3 | 6,7        |
|--------------------------------------------------------------|---------------|---------------|------------|-----|-----|------------|
| Resistividade<br>Elétrica<br>( $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) | $2,8 \pm 0,3$ | $7,8 \pm 0,8$ | $37 \pm 4$ | 48  | 51  | $43 \pm 4$ |
| Densidade de<br>Portadores<br>( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )  | 1,3           | 1,7           | 1,6        | 1,2 | 1,0 | 0,7        |
| Mobilidade Elétrica<br>( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )          | $17 \pm 2$    | $5 \pm 1$     | 1          | 1   | 1   | 2          |
| % $\eta$<br>( $n/N_{\text{Al}}$ )                            | 5,2           | 3,2           | 3,1        | 2,2 | 2,9 | 1,7        |

A figura 3.6 compara os dados de resistividade elétrica obtidos com aqueles relatados por Czternastek (2004) e Kluth *et al.* (1999). Kluth *et al.* relatou a resistividade elétrica para uma ampla gama de condições experimentais. Particularmente, comparou-se com os dados de amostras cultivadas usando um alvo Zn-Al metálico na temperatura do substrato de 543K e pressão de pulverização

variando de 0,05 a 2 Pa. Em um trabalho de Czternastek (2004), a pressão total foi variada de 2 a 14 Pa para diversos níveis de dopagem de Al e a temperatura do substrato foi mantida a 470K. Especificamente, comparamos apenas com os dados para filmes de ZnO:Al (3 at.%).

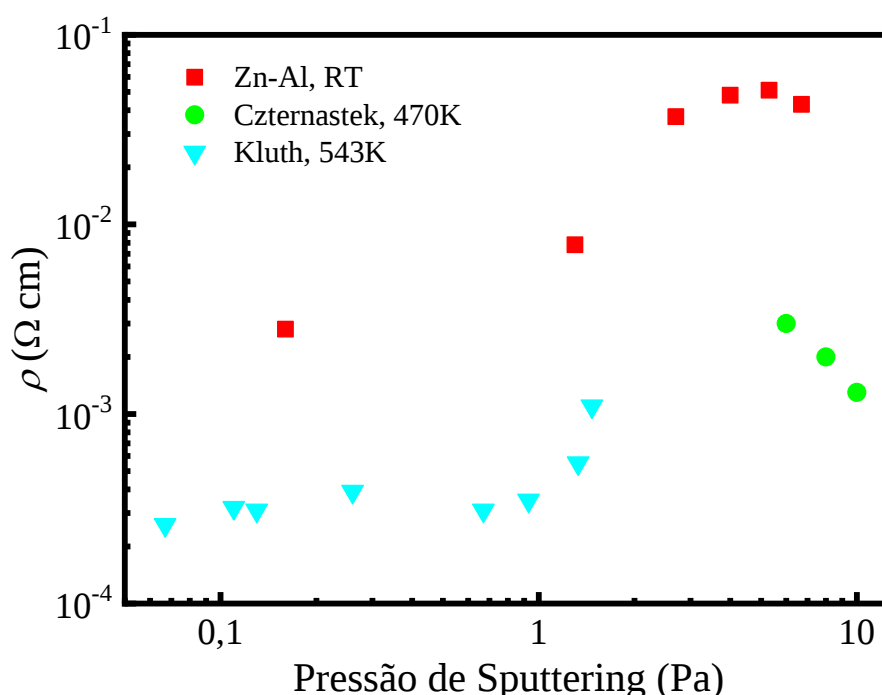


Figura 3.6 – Resistividade elétrica de filmes finos de ZnO:Al em função da pressão de *sputtering*. Os valores da literatura de Czternastek (2004) e Kluth *et al.* (1999) também são plotados.

A resistividade elétrica observada por Kluth (1999) é cerca de uma ordem de magnitude menor do que a observada aqui. Essa diferença pode ser atribuída à temperatura do substrato. De acordo com o modelo SZM proposto por Anders, em temperaturas mais altas o tamanho de grão aumenta porque a mobilidade do adatom passa a ser o mecanismo de crescimento dominante. Como consequência, ocorre aumento da mobilidade eletrônica. Além disso, ambos os dados mostram que a resistividade elétrica aumenta com a pressão de *sputtering* pelo menos até 5 Pa. Os dados de Czternastek (2004) mostram que a resistividade elétrica diminui quando a pressão é aumentada de 5 para 10 Pa. Este resultado pode ser explicado da seguinte

maneira, de acordo com o observado em trabalho anterior (ROSA *et al.*, 2013), observou-se uma transição estrutural de filmes finos de ZnO a uma temperatura de substrato em torno de 473K e uma pressão de *sputtering* de 1,3 Pa. Nessas condições, os grãos de ZnO tendem a crescer mais desalinhados e a densidade do filme diminui de acordo com o SZM proposto por Anders (2010). No entanto, esta transição estrutural deve ser deslocada para temperaturas mais altas quando a pressão de *sputtering* aumenta, e o crescimento colunar pode ocorrer novamente. Como consequência, a mobilidade elétrica deve aumentar. Para o estudo de Czternastek (2004), quando a pressão de *sputtering* sobe de 5 a 10 Pa a 470 K, os filmes de AZO se tornam mais colunares e, conseqüentemente, mais condutivos eletricamente.

### 3.5 Conclusão

Filmes de AZO foram sintetizados em substratos de vidro usando RF *magnetron sputtering* em temperatura ambiente. Os efeitos da pressão de *sputtering* de argônio na faixa de 0,1 a 6,7 Pa nas propriedades físicas dos filmes foram examinados. Todos os filmes AZO apresentaram alta transmitância óptica (acima de 80%) na região do visível. As melhores propriedades elétricas foram obtidas na pressão de 0,16 Pa, resultando em uma resistividade elétrica de  $2,8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ . As análises de difração de raios-X dos filmes em função da pressão de *sputtering* revelaram uma orientação preferencial no plano (002). Além disso, o tamanho do cristalito tende a aumentar com a pressão de *sputtering* na faixa de 0,1 a 6,7 Pa. Esse comportamento difere do modelo proposto por Kluth *et al.* (1999). Isso pode ser melhor explicado quando os efeitos do plasma são levados em consideração no modelo SZD proposto por A. Anders (2010). Finalmente, um aumento na pressão de *sputtering* produziu uma diminuição na concentração de portadores e na também mobilidade elétrica. Como consequência, a resistividade elétrica dos filmes aumenta em função da pressão de *sputtering* para filmes crescidos à temperatura ambiente. Os resultados obtidos possibilitam que eletrodos condutores transparentes sejam produzidos em substratos que requerem deposição em temperaturas reduzidas ou próximas da temperatura ambiente.

## 4 EVOLUÇÃO DO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE AZO EM TEMPERATURA AMBIENTE

A dopagem com Al tem sido empregada por diversos autores (JÄGER *et al.*, 1998; JO; KIM; KOH, 2018; KLUTH *et al.*, 2006; MINAMI *et al.*, 2007; MISRA; GANESHAN; AGRAWAL, 2017; PAUL *et al.*, 2016; SZYSZKA, 1999) para reduzir a resistividade elétrica do ZnO, chegando a valores de 230  $\mu\Omega\text{cm}$  para deposições utilizando *magnetron DC sputtering* a 270 °C. As propriedades do filme fino de AZO (ZnO:Al) dependem fortemente dos parâmetros de deposição utilizados, como tempo de deposição, pressão total na câmara, potência aplicada, temperatura do substrato e também da temperatura de recozimento pós-deposição (HSU; KAO; LIN, 2010; JEONG; BOO, 2004).

### 4.1 Metodologia experimental

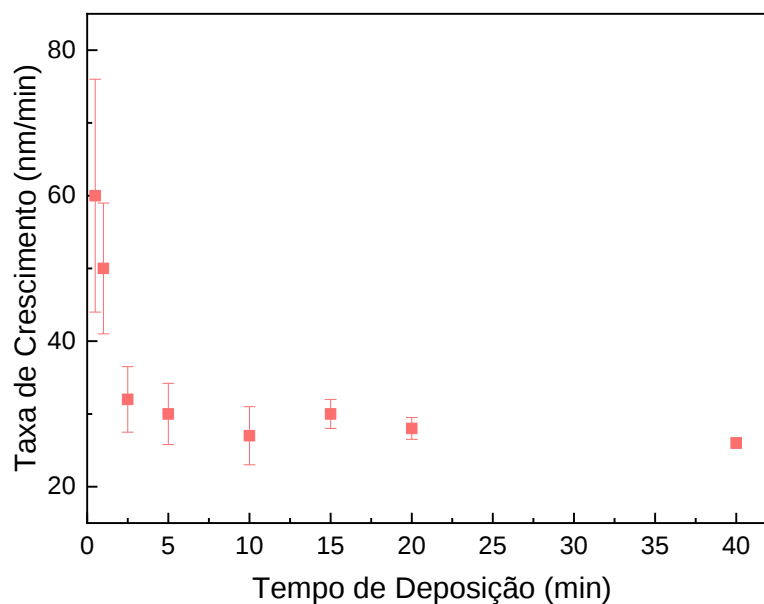
O presente estudo tem como objetivo investigar a evolução do crescimento de filmes finos de AZO e como mudanças nas propriedades estruturais influenciam nas propriedades elétricas e ópticas. A texturização da superfície dos filmes também é examinada visto que uma forma de aumentar a eficiência energética dos dispositivos fotovoltaicos é aprisionar a luz na camada superior das células solares (OWEN *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2017).

Os filmes de ZnO:Al foram depositados sobre substratos de silício (para as medidas de RBS) e vidro (para demais análises), utilizando um sistema de RF *magnetron sputtering*. A distância entre o substrato e alvo foi mantida a 30 mm. Para ativar o plasma foi usado uma fonte de rádio frequência de 13,56 MHz conectada ao alvo cerâmico de ZnO:Al (2%p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e como gás precursor foi utilizado argônio controlado por fluxometro (MKS 1179A) à 1.5 sccm alcançando 0,13 Pa de pressão. Todos os filmes foram crescidos com potência RF de 100 W, variando o tempo de deposição de 30s à 40 min.

Após a obtenção dos filmes, a estrutura cristalina foi analisada pela técnica de XRD (Panalytical X'Pert Powder) utilizando a geometria  $\omega$ -scan (assimétrica) com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  de comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 1.5405 Å incidindo a 2° em relação a superfície amostra. Para análise da evolução morfológica e rugosidade (RMS) foi utilizado um microscópio de força atômica (XE-100 Park Systems) no modo não-contato empregando-se ponta de silício com raio nominal de 5 nm e varredura de 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG, Jeol JSM 7500F). Para determinação da espessura foi utilizado um perfilômetro da marca Veeco Instruments, modelo Dektak 150. A investigação quantitativa dos elementos zinco, oxigênio e alumínio foi feita através da técnica RBS (Rutherford Back-Scattering) utilizando feixe de 2,2 MeV de  $\text{He}^+$ . Na caracterização dos filmes de AZO como TCO, as propriedades ópticas e elétricas foram analisadas através do espectrômetro UV-Vis-NIR (190 a 3300 nm) Lambda 750 da Perkin-Elmer. Já as medidas de resistividade elétrica foram realizadas utilizando o método de quatro pontas e Efeito Hall em configuração de Van der Pauw.

## **4.2 Composição e propriedades estruturais**

Com os dados de espessura e tempo de deposição, infere-se a taxa de deposição, conforme apresenta a figura 4.1, mostrando uma taxa um pouco maior nos estágios iniciais do crescimento, bem como uma espessura pouco uniforme estabilizando-se em 2,5 min de deposição.



**Figura 4.1 – Taxa de crescimento em função do tempo de deposição.** Nos primeiros minutos de deposição tem-se uma alta taxa de crescimento, estabilizando-se após 2.5 minutos e mantendo-se praticamente constante.

As medidas de composição química aferidas por RBS estão apresentadas na figura 4.2 em percentual atômico. Nos estágios iniciais do crescimento, ou seja, em baixas espessuras, observa-se uma alta concentração de O, sendo quase o dobro da concentração de Zn. Conforme a espessura da amostra aumenta, nota-se uma diminuição de O e um aumento de Zn. A partir de 270 nm, as relações entre os elementos mantêm-se estáveis. A concentração de Al, por sua vez, mantém-se praticamente a mesma a partir de 50 nm.

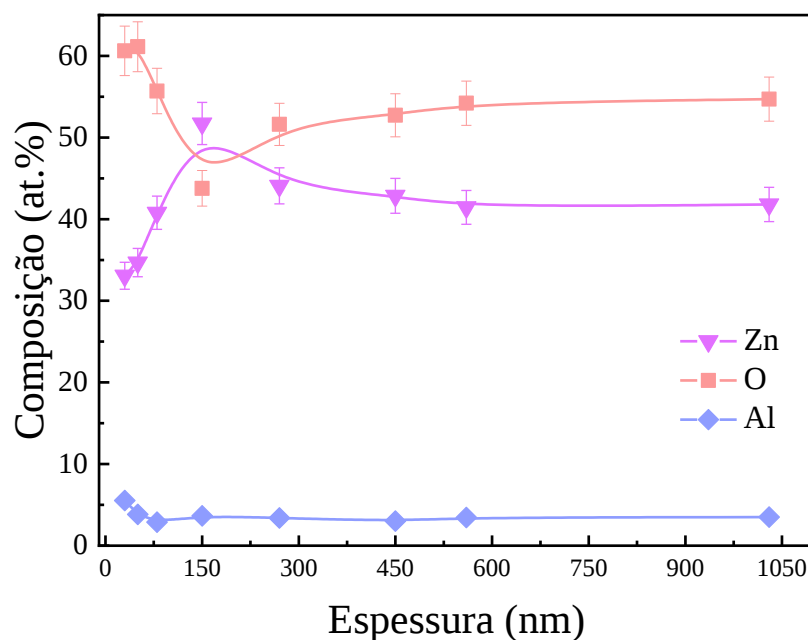


Figura 4.2 – Concentrações de Zn, O and Al aferidas por RBS.

Os difratogramas das amostras produzidas são exibidos na figura 4.3 (a) junto com os dados extraídos (b) do difratograma. Os filmes depositados com 30 e 50 nm não apresentam contagem suficiente dos picos de difração, revelando uma baixa qualidade estrutural. A partir de 80 nm, todas as amostras apresentam pico de difração nos planos (002) característica da estrutura hexagonal wurtzita (FANG; LI; YAO, 2002; ZHU *et al.*, 2017) com orientação preferencial em c-perpendicular (CHEN *et al.*, 2000; FANG; LI; YAO, 2002).

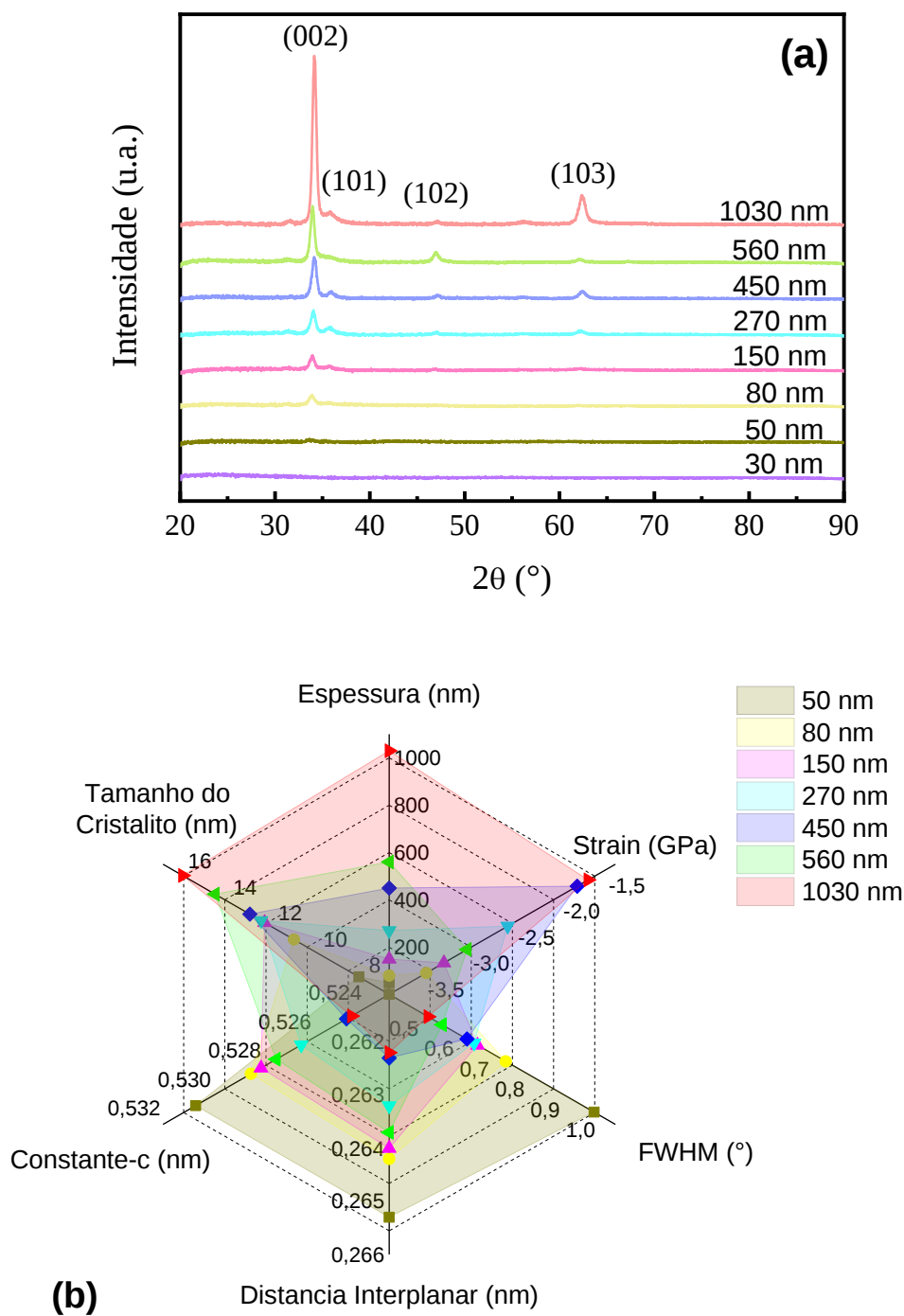


Figura 4.3 – (a) Espectros de difração de raios-X de incidência rasante dos filmes AZO depositados em diferentes tempos de *sputtering*. (b) Parâmetros extraídos do difratograma junto com a espessura dos filmes.

Para as mesmas condições de aquisição de dados, observa-se que a intensidade do pico referente a orientação (002) aumenta conforme aumenta-se a

espessura, bem como que outros picos surgem para os planos (101), (102) e (103), indicando o crescimento também em outros planos cristalográficos.

O strain nos estágios iniciais de crescimento tende a ser mais alto. Isso está de acordo com o fato de que há uma forte interação entre o substrato e o filme, típico do crescimento tipo ilha.

Observa-se que mesmo estando a uma temperatura mais baixa de deposição, os cristalitos de AZO depositados pelo método descrito alcançaram maiores valores que os de ZnO reportados na literatura (BORTOLETO *et al.*, 2015).

O ângulo de difração do plano (002) aumenta de 33,89° até 34,15°, demonstrando que o stress residual do filme diminui conforme a espessura do filme aumenta. Em adição, a largura a meia altura (FWHM) dos picos em (002) diminuem, o que pode ser atribuído a um aprimoramento da qualidade estrutural dos cristalitos (TONDARE *et al.*, 2018). Esta FWHM está relacionada com o tamanho dos cristalitos através da equação de Scherrer (CULLITY; STOCK, 2001):

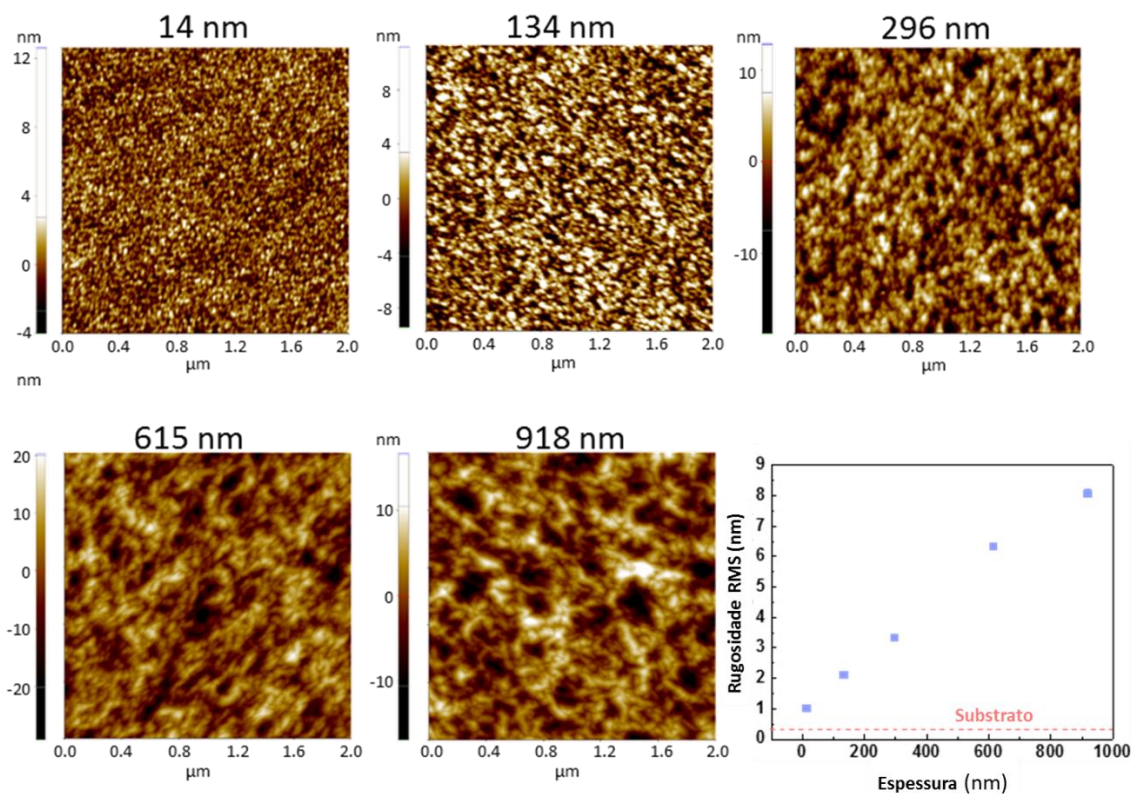
$$D = \frac{0.9\lambda}{(B_m - B_s) \cos \theta} \quad (3)$$

onde  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ,  $\theta$  é o ângulo do pico difratado, D corresponde ao tamanho do cristalito,  $B_m$  e  $B_s$  são a largura a meia altura (FWHM) experimental e instrumental dos picos, respectivamente. Com esta análise, observa-se que os cristalitos aumentam de tamanho conforme a espessura aumenta, estabilizando-se a partir de 80 nm de espessura.

### 4.3 Morfologia de superfície

A figura 4.4 apresenta imagens de AFM e as respectivas rugosidades médias quadráticas. Nos primeiros estágios de crescimento, o filme está em processo de nucleação formando ilhas do material produzido durante o *sputtering*. Durante esta etapa a rugosidade é muito próxima à rugosidade do substrato. Conforme estas ilhas vão aumentando de tamanho, elas encostam umas nas outras entrando na fase de

coalescência. Ocorre então uma distribuição mais regular dos grãos que passam a crescer mais verticalmente, aumentando assim a rugosidade media quadrática.



**Figura 4.4 – Imagens de AFM para amostras com diferentes espessuras e sua rugosidade RMS. A rugosidade cresce proporcionalmente ao aumento da espessura.**

Conforme revelado nas micrografias de SEM na figura 4.5 (a), o estágio inicial de crescimento do filme aparenta-se a uma estrutura composta por pequenos grãos. Conforme aumenta-se a espessura dos filmes, os grãos crescem horizontalmente, tocando-se nas bordas uns dos outros e fundindo-se em uma estrutura maior. A estrutura então passa a crescer de maneira colunar tendo um crescimento preferencial em determinadas faces da cela unitária da rede cristalina. Tais estruturas são formadas por cristalitos, conforme ilustrado pela figura 4.5 (b). Os perfis extraídos das medidas de AFM foram incluídos fora de escala como forma de ilustração para a representação do aumento da rugosidade em função da espessura dos filmes.

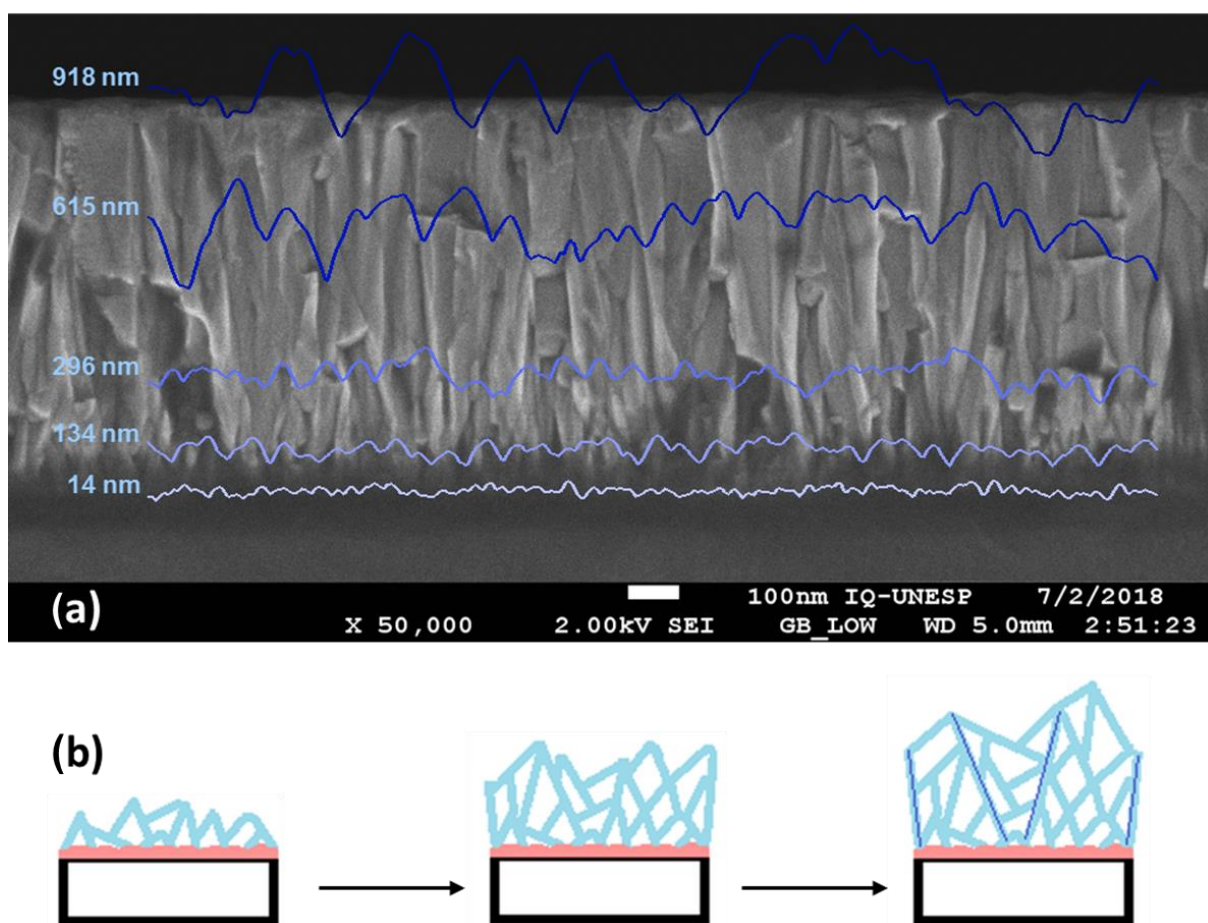
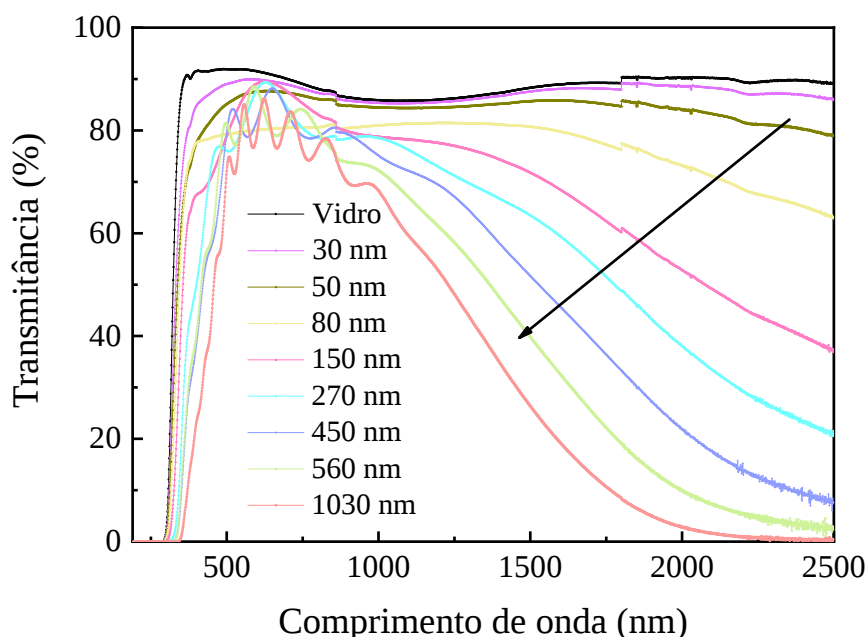


Figura 4.5 – (a) Micrografias de SEM junto com os perfis extraídos do AFM (fora de escala) ilustrando como o crescimento do filme se desenvolve à medida que a espessura aumenta. (b) No início da formação, foi possível identificar cristalinidade ou estrutura no crescimento. A partir de determinada espessura, ocorre a formação de pequenos cristaltos que crescem e tocam-se para então darem início ao crescimento preferencial em estrutura colunar. Estas estruturas colunares passam a fundir-se em estruturas cada vez maiores e seu crescimento preferencial acarreta também no aumento da rugosidade média.

#### 4.4 Propriedades ópticas e elétricas

Os espectros de transmissão das amostras apresentados na figura 4.6 mostram que, para todos os filmes depositados, a transmissão óptica manteve-se em torno de 80% na região do visível. Nota-se ainda que nesta região há formação de franjas de interferência devido a reflexões múltiplas no filme, relacionadas ao aumento da espessura deste. Já nos comprimentos de onda em torno do ultravioleta, nota-se uma mudança na borda de absorção. Esta borda de absorção é referente a transições interbandas que ocorrem no filme, e está relacionada com o valor do band-gap apresentado na tabela 4.1, sendo encontrado por método de Tauc (FOX, 2010; TAUC,

1968). Observa-se para estes valores um aumento do valor em relação ao ZnO puro (3,28 eV) (SILVA *et al.*, 2014). Tal aumento pode ser justificado pelo efeito Burstein-Moss (GRUNDMANN, 2010), onde a alta dopagem por impurezas preenche os estados vazios da banda de condução levando a um aumento na energia do gap óptico dos filmes de AZO (DONG *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2013).



**Figura 4.6 – Espectros de transmitância óptica dos filmes de AZO depositados em diferentes tempos de *sputtering* em substratos de vidro. Um espectro típico do substrato de vidro também é mostrado. A seta mostra a tendência dos espectros em relação a espessura.**

Com relação aos comprimentos de onda na região do IR, a absorção é normalmente atribuída à oscilação dos plasmons (ELLMER, 2012) (oscilações coletivas das cargas livres). Entretanto, ao observar a densidade de portadores das amostras, nota-se que a densidade se manteve praticamente a mesma, e ao calcular-se o comprimento de onda dos plasmons, estes estariam em torno de 3250 nm. Tal redução no espectro de transmissão é devida à contribuição do aumento de espessura dos filmes produzidos.

**Tabela 4.1 – Band-gap óptico extraído das medidas de Transmitância por método de Tauc Plot e a eficiência de dopagem de Al calculadas a partir das medidas de RBS e Hall de acordo com as espessuras dos filmes.**

|                                                |      |      |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Espessura<br/>(nm)</b>                      | 30   | 50   | 80    | 150   | 270   | 450   | 560   | 1030  |
| <b>Gap Óptico<br/>(eV)</b>                     | 3,35 | 3,42 | 3,55  | 3,58  | 3,59  | 3,59  | 3,65  | 3,59  |
| <b>Eficiência de<br/>dopagem de Al<br/>(%)</b> | 1,46 | 4,13 | 11,08 | 12,95 | 13,62 | 13,62 | 17,78 | 12,35 |

Tendo que em um mol de ZnO, há  $4,148 \times 10^{22}$  moléculas/cm<sup>3</sup>, e considerando que cada átomo de alumínio contribua com um elétron para a densidade de portadores, através da relação entre os metais ( $[Al]/([Al] + [Zn])$ ) pode-se obter a densidade de elétrons  $n_e$  como sendo:

$$n_e = \frac{[Al]}{[Al] + [Zn]} \cdot 4,148 \times 10^{22} \quad (4)$$

Comparando agora a densidade de elétrons livres calculada com a densidade aferida por método de efeito hall, chega-se à eficiência de ionização apresentada na tabela 4.1, indicando qual o percentual os átomos de alumínio estão contribuindo para a condução elétrica.

Nos primeiros estágios de crescimento, o filme começa a se formar com pequenos cristais com diferentes orientações cristalinas que gradativamente vão aumentando de tamanho até que as bordas dos grãos se tocam, passando então a crescer verticalmente num processo descrito como seleção evolucionária (KAJIKAWA, 2006). Neste cenário, os grãos com crescimento mais rápido com direção normal à superfície do substrato envolvem os demais grãos, fundindo-se e formando uma estrutura tipo ‘worm’, aumentando seu tamanho lateral e diminuindo a densidade de bordas (NOVÁK, 2019).

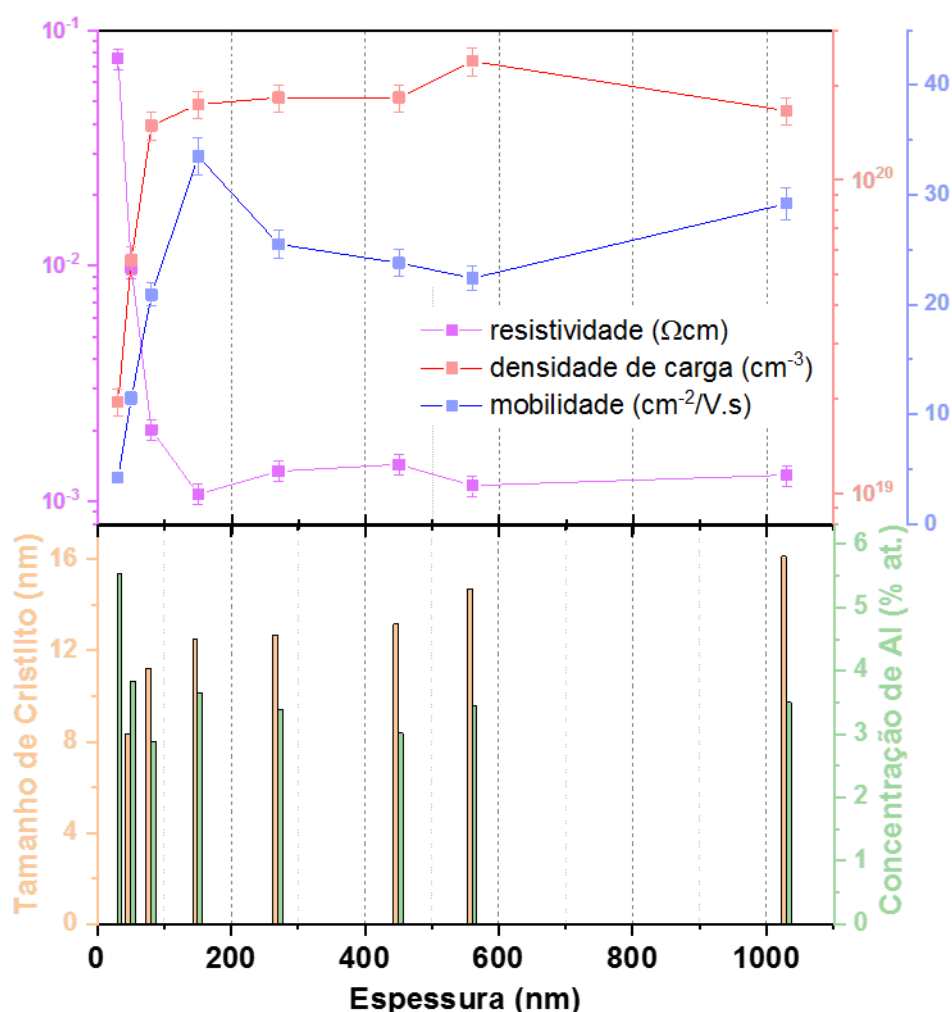


Figura 4.7 – Propriedades elétricas (acima), Tamanho do cristalito (abaixo esquerda), concentração de Al (abaixo direita); em baixas espessuras observa-se uma forte influência do tamanho do cristalito e da concentração de Al nas propriedades elétricas dos filmes produzidos pelo espalhamento por bordas de grãos e por impurezas neutras.

Em altas taxas de deposição, um curto período de tempo não é suficiente para produzir um filme contínuo e homogêneo (DONG *et al.*, 2007; YU *et al.*, 2005). Dessa maneira a microestrutura formada tende a aumentar a quantidade de oxigênio adsorvido, acarretando no aprisionamento dos portadores de carga na queda de mobilidade e de concentração de portadores na superfície (PATEL; SINGH; PANDA, 2018).

A mobilidade experimental  $\mu_{exp}$  pode ser de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{1}{\mu_{exp}} = \frac{1}{\mu_{ii}} + \frac{1}{\mu_N} + \frac{1}{\mu_{GB}} + \frac{1}{\mu_{PS}} \quad (5)$$

onde  $\mu_{ii}$  é o espalhamento por impurezas ionizadas,  $\mu_N$  o espalhamento por impurezas neutras,  $\mu_{GB}$  o espalhamento por bordas de grãos e  $\mu_{PS}$  o espalhamento por phonons.

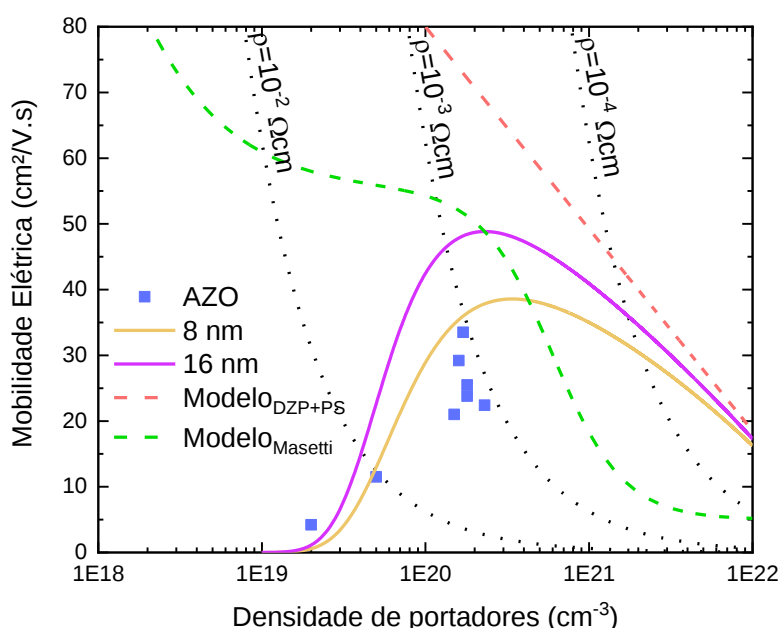
Observa-se na figura 4.7 que para filme de 30 nm, a resistividade é alta, devido à pobre qualidade estrutural aumentando a contribuição referente aos centros espalhadores (como as bordas de grãos). Há também grande quantidade de oxigênio e Al que neutraliza os portadores provenientes da dopagem extrínseca conforme os dados da eficiência de dopagem de Al, contribuindo assim como um centro espalhador neutro.

Pode-se observar que abaixo de 80 nm de espessura, a densidade de portadores e a mobilidade crescem. Nesta situação a redução de O e o aumento de grão apresentados na figura 4.2 e figura 4.7, respectivamente, justificam o aprimoramento na resistividade elétrica. Nesta região, as contribuições pelos espalhamentos de bordas de grãos (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016) em conjunto com o espalhamento de impurezas neutras tornam-se mais significativas.

Para as espessuras acima de 80 nm, os valores de densidade de portadores e tamanho médio de grãos tornam-se praticamente constantes em função da espessura dos filmes. A contribuição dos espalhamentos por bordas de grãos e impurezas neutras podem ser consideradas constantes, e a degradação da mobilidade passa então a ser afetada mais significativamente por espalhamento de impurezas ionizadas (BIKOWSKI; ELLMER, 2014; ELLMER; MIENTUS, 2008) e espalhamento por fônons (NOVÁK, 2019).

A figura 4.8 traz um gráfico da contribuição do modelo DZP (impurezas ionizadas+phonons) (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016) e o modelo de Masetti (impurezas ionizadas) (BIKOWSKI; ELLMER, 2014; NOVÁK, 2019) na rede, junto com os dados experimentais das amostras produzidas para comparação das propriedades. As linhas pontilhadas mostram as regiões onde a resistividade é  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$   $\Omega\text{cm}$ . As curvas definidas como 8 nm e 16 nm (tamanho dos cristalitos) foram extraídas levando em consideração o modelo DZP+PS (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016) e o espalhamento por bordas de grãos (NOVÁK, 2019), baseando-se na equação de

mobilidade experimental (equação 5). Os pontos experimentais estão limitados para cima (mobilidade elétrica) pelo espalhamento de impurezas ionizadas e por contornos de grão. Já para a direita (densidade de portadores), eles estão limitados pela formação de impurezas neutras, que limita a eficiência de ionização e consequentemente reduz a densidade de portadores.



**Figura 4.8 – A mobilidade teórica expressa pela contribuição do modelo DPZ+PS (CORNELIUS; VINNICHENKO, 2016), modelo de Masetti (BIKOWSKI; ELLMER, 2014), e os dados experimentais das amostras produzidas.**

A solubilidade do Al no ZnO possui um limite de percentual atômico que depende da técnica de deposição e dos métodos utilizados. Acima desta solubilidade limite, alguns estudos apontam a formação de fase homóloga meta estável de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (HORWAT *et al.*, 2010; YOSHIOKA *et al.*, 2008), aumentando a formação de clusters neutros. A baixa eficiência de ionização é causada por impurezas neutras, que pode ser provocada pela formação destas fases homólogas, como  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ . Porém estas fases não possuem sinal suficiente para serem detectadas e identificadas pela técnica convencional de XRD realizada neste estudo.

## 4.5 Conclusão

As propriedades elétricas e ópticas puderam ser avaliadas de acordo com o crescimento do filme fino de AZO crescido em substratos de vidro e silício. Ao iniciar o crescimento, o filme não apresenta estrutura cristalina suficiente para ser identificada por XRD e as micrografias de SEM não apresentam morfologia definida. Conforme a espessura aumenta, pequenos cristalitos começam a se formar e se organizar em estruturas. Tais cristalitos sofrem um pequeno aumento em seu tamanho de acordo com as medidas de XRD, enquanto estruturas colunares aparecem mais claramente. A densidade de portadores está limitada abaixo de 15% do total de dopantes devido à baixa eficiência de ionização. Conforme as medidas elétricas e curvas teóricas revelam, a resistividade do material, além de ser influenciada por impurezas ionizadas e bordas de grãos, sofre forte influência de armadilhas passivadoras de cargas e fase homólogas, geradas por dopantes que não contribuem efetivamente para a densidade de portadores e nem para a condutividade elétrica do material.

## 5 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE AZO SOBRE PET POR MAGNETRON SPUTTERING RF E PULSADO

De acordo com Shen *et al.* (2010) e Koidis *et al.* (2010), filmes de AZO/PET apresentam resistividade elétrica de  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  quando utilizam altas potências para excitação do plasma. Porém, houve redução da transparência óptica ocasionada principalmente pela quebra das ligações químicas do PET produzidas pela colisão de partículas energéticas produzidas no plasma. Outros aspectos importantes são a produção de trincas e baixa adesão ao substrato. Rachaduras podem ser geradas por fatores como altas taxas de deposição ou colisões com partículas energéticas durante a deposição, bem como tensões mecânicas ou estruturas morfológicas do filme depositado. Por sua vez, segundo Fortunato *et al.* (2002), as trincas causam redução da condutividade elétrica do filme TCO.

Por essas razões, a potência aplicada ao plasma e o tipo de fonte de excitação são fatores cruciais para o sucesso da deposição de AZO em substratos poliméricos ou dispositivos orgânicos por *magnetron sputtering*. De fato, Lin *et al.* (2008) relataram que a resistividade elétrica dos filmes ITO/PES permaneceu em  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  mesmo em baixas potências de deposição, utilizando-se de uma fonte de pulsada. O mesmo comportamento não ocorre com filmes produzidos com fornecimento de RF.

### 5.1 Metodologia experimental

Assim, este trabalho compara a síntese de filmes de AZO em PET por *magnetron sputtering* à temperatura ambiente, utilizando uma fonte de RF (13,56 MHz) e uma fonte de alimentação pulsada de 15 kHz (PMS), além da distância alvo-substrato (4 e 5 cm). Em ambos os casos, a pressão de argônio foi fixada em 0,39 Pa e a potência mantida em 60 W por 30 min. Além disso, a formação de trincas e a estabilidade elétrica com o envelhecimento foram avaliadas para filmes de AZO de diferentes espessuras depositados em PET.

## 5.2 Propriedades ópticas

A tabela 5.1 apresenta a espessura, a transmitância óptica média na faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm e a resistividade elétrica dos filmes AZO/PET em função do tipo de fonte (RF e PMS) e de diferentes distâncias alvo-substrato. A transmitância óptica média na região do visível do AZO/PET foi maior que 80%, independentemente dos parâmetros de deposição. A resistividade elétrica do filme era de aproximadamente de  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  com o fornecimento de RF, e  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  com PMS. A diminuição da resistividade obtida com o uso de uma fonte de alimentação PMS é causada pela ausência de trincas (revelada por SEM) e pela alta concentração de carbono (revelada por EDS) em comparação com os filmes depositados por RF. Além disso, a resistividade elétrica aumentou à medida que a distância alvo-substrato aumentou de 4 cm para 5 cm.

**Tabela 5.1 – Tipo de fonte, distância alvo-substrato, espessura, transmitância óptica e resistividade elétrica das amostras estudadas.**

| Amostra | Fonte | $d_{T-S}$ (cm) | t (nm) | T (%) | $\rho$ ( $m\Omega\cdot\text{cm}$ ) |
|---------|-------|----------------|--------|-------|------------------------------------|
| R5      | RF    | 5              | 260    | 80    | 38                                 |
| R4      | RF    | 4              | 272    | 80    | 17                                 |
| P5      | PMS   | 5              | 193    | 81    | 7,0                                |
| P4      | PMS   | 4              | 250    | 83    | 2,5                                |

A figura 5.1 mostra os espectros de transmitância e reflectância do substrato PET e os filmes AZO/PET descritos na tabela 5.1. Acima de 1250 nm, os espectros de transmitância exibem uma redução típica de TCOs. Abaixo de 370 nm, há absorção devido às transições entre as bandas de valência e condução no AZO. Na região visível, a transmitância permanece  $\sim 80\%$ , enquanto a reflectância óptica é de cerca de 15%. Observa-se também a presença de franjas de interferência. Em comparação com os espectros de PET, observa-se que o AZO é quase transparente nesta região do espectro. Esses filmes apresentam valores de transmitâncias maiores do que filmes semelhantes em substratos poliméricos relatados na literatura (AKIN *et al.*, 2015; SHEN *et al.*, 2010; SILVA-LOPEZ *et al.*, 2018).

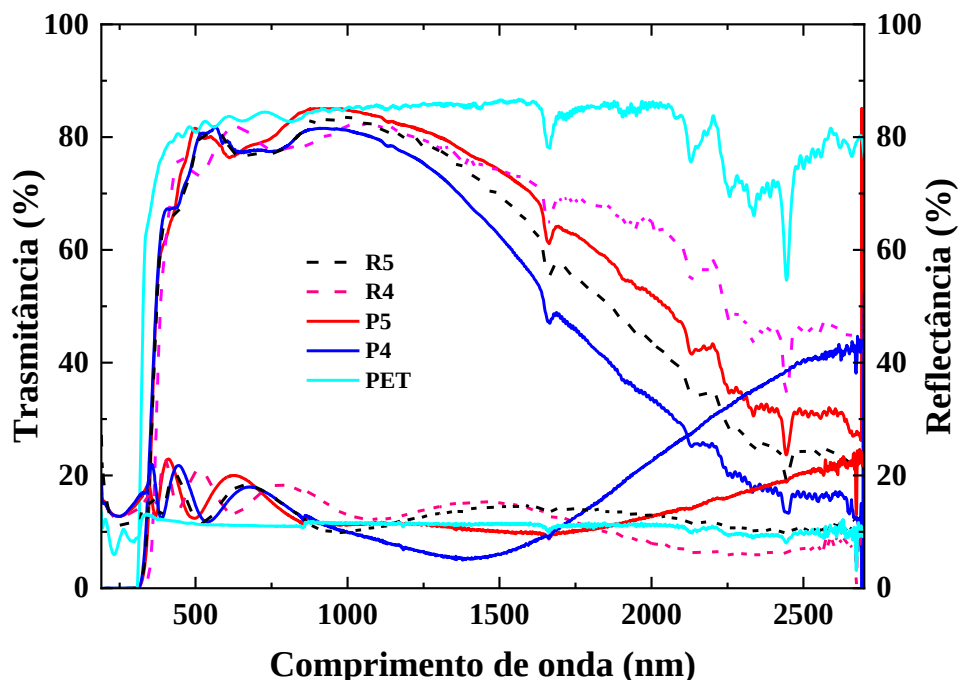


Figura 5.1 – Espectros de reflectância e transmitância óptica do substrato PET e das amostras AZO/PET descritas na tabela 5.1.

### 5.3 Propriedades estruturais

A figura 5.2 mostra o difratograma de raios-X dos filmes AZO/PET descritos na tabela 5.1. Para referência, o difratograma de ZnO bulk também é apresentado. Os picos em  $25,88^\circ$  e  $48^\circ$  estão relacionados ao substrato PET, conforme indicado em trabalhos anteriores (AKIN *et al.*, 2015; FERNÁNDEZ; NARANJO, 2010; JEONG *et al.*, 2010). Os picos próximos a  $34^\circ$  e  $62^\circ$  referem-se aos planos cristalográficos (002) e (103) do filme AZO, respectivamente. Observa-se que todos os filmes são policristalinos, possuindo uma estrutura wurtzita hexagonal típica dos filmes de ZnO (BANERJEE *et al.*, 2006; DAVE *et al.*, 2016). Além disso, a presença do pico proeminente relacionado ao plano (002), indica que os filmes possuem uma orientação preferencial nesta direção, conforme também observado na literatura (FERNÁNDEZ; NARANJO, 2010; GIRTAN *et al.*, 2013; LEE, 2009).

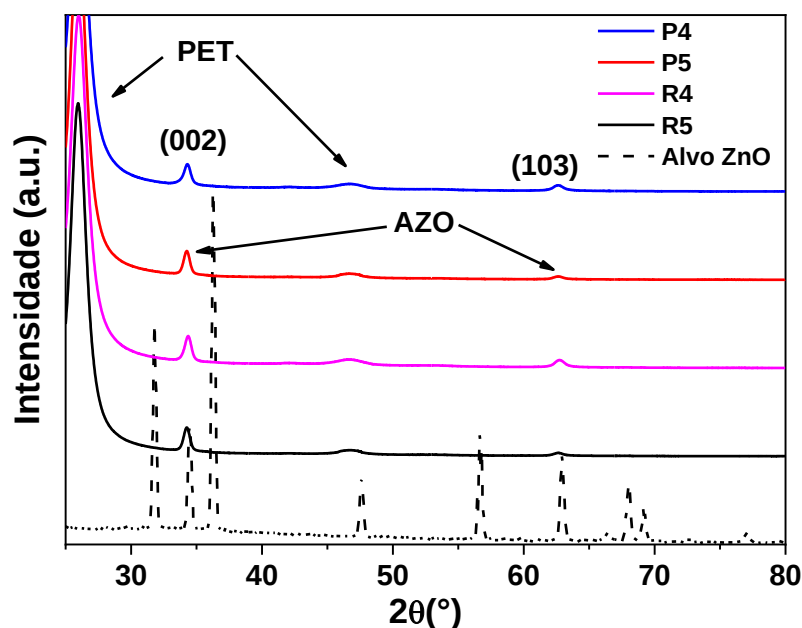


Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X do ZnO bulk e dos filmes de AZO depositados em PET. As setas indicam os picos DRX do substrato PET e os planos (002) e (103) dos filmes de AZO.

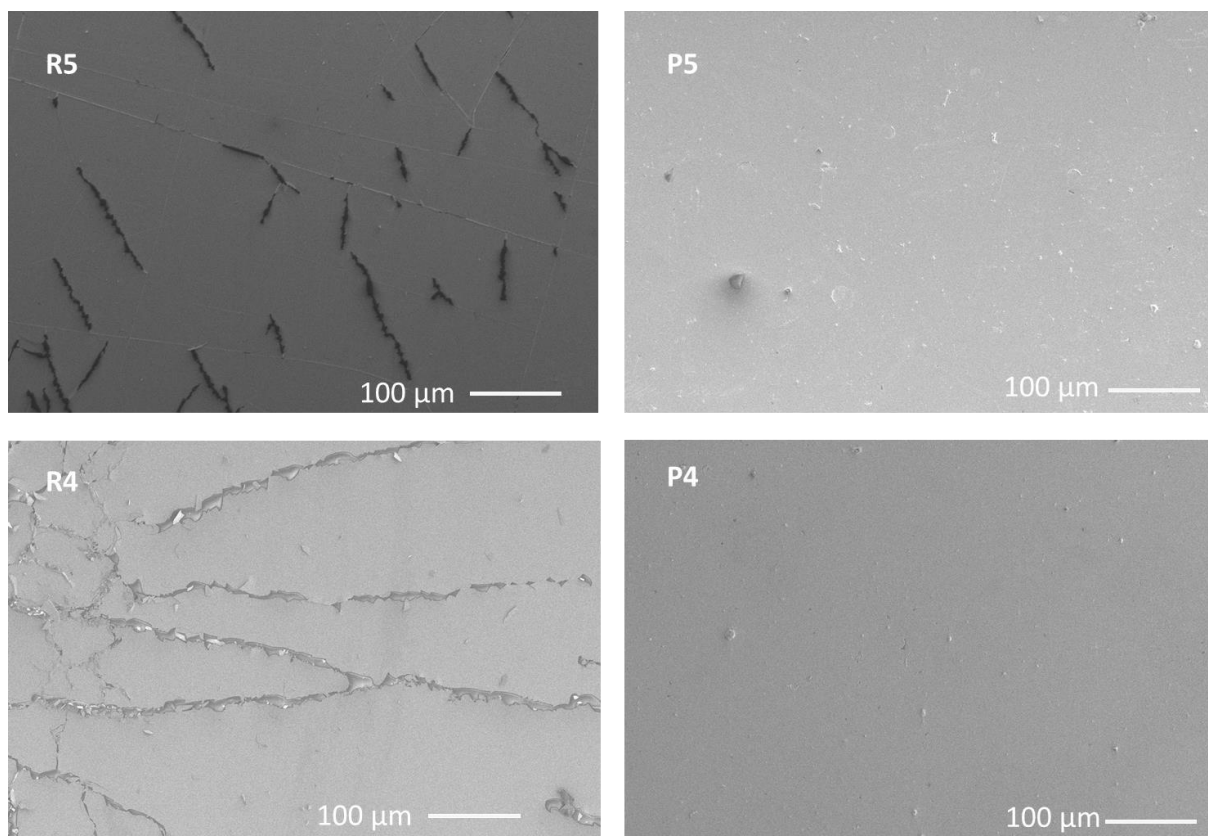
A tabela 5.2 mostra os valores angulares ( $2\theta$ ) e o FWHM ( $\beta$ ) dos picos (002) dos espectros dos filmes AZO, bem como os valores estimados do tamanho do cristalito ( $D$ ) e da tensão residual ( $\epsilon$ ) de o filme / substrato. Os dados indicam que o processo PMS reduz ligeiramente o tamanho do cristalito. Para todas as amostras, a tensão residual é consideravelmente reduzida de -1,01 a -0,48 para as amostras R5 e P4, respectivamente. Os valores negativos indicam estresse compressivo. Essa redução pode estar relacionada à ausência de trincas no filme depositado pelo PMS, conforme revelado pelas análises MEV / EDS a serem discutidas a seguir.

**Tabela 5.2 – Ângulos de difração ( $2\theta$ ) e FWHM ( $\beta$ ) dos picos (002) dos espectros dos filmes de AZO, valores estimados do tamanho do cristalito (D) e da tensão residual ( $\varepsilon$ ) do filme/substrato. O ângulo  $2\theta$  do pico (002) e o FWHM do volume bruto de ZnO foram  $34,48^\circ$  e  $0,32^\circ$ , respectivamente.**

| Amostra | $2\theta$ ( $^\circ$ ) | FWHM ( $^\circ$ ) | D (nm) | $\varepsilon$ |
|---------|------------------------|-------------------|--------|---------------|
| R5      | 34,26                  | 0,55              | 15,1   | - 1,01        |
| R4      | 34,26                  | 0,55              | 15,2   | - 1,01        |
| P5      | 34,28                  | 0,61              | 13,6   | - 0,81        |
| P4      | 34,35                  | 0,59              | 14,1   | - 0,48        |

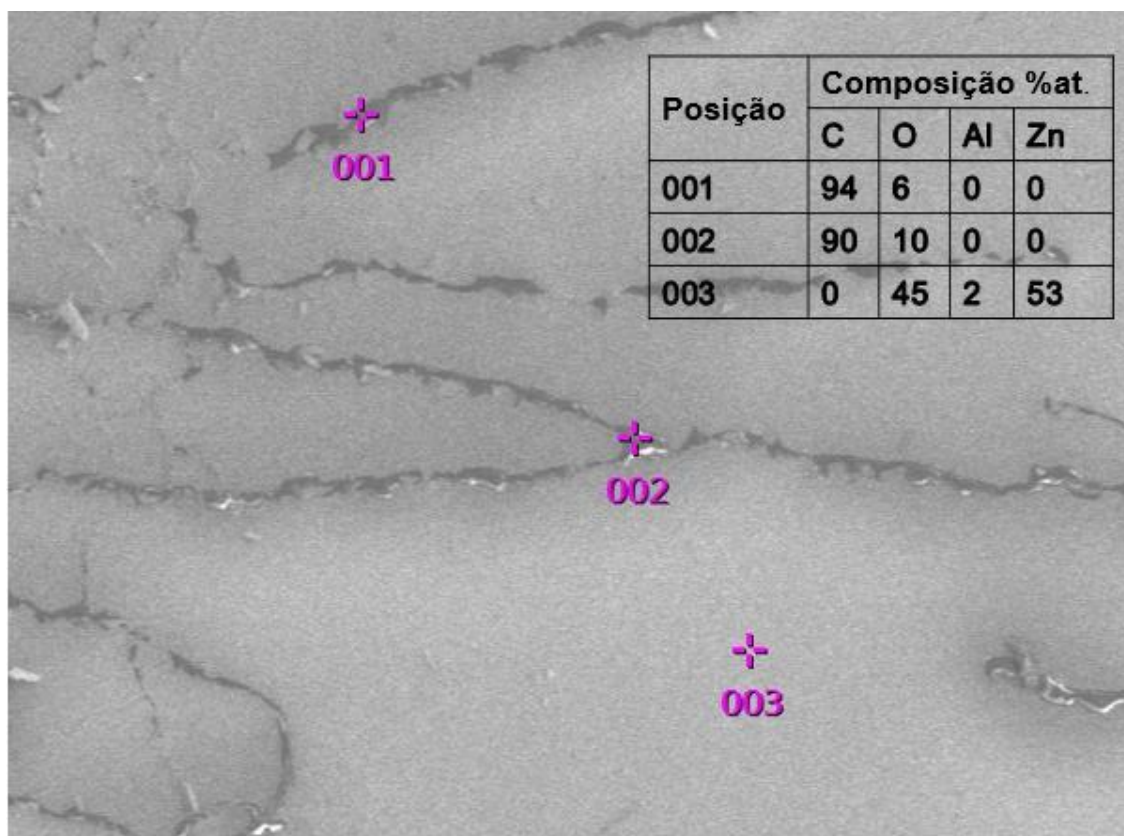
#### 5.4 Características morfológicas e composicionais

A figura 5.3 mostra micrografias eletrônicas de varredura, obtidas em modo de elétron secundário, das superfícies dos filmes AZO/PET. A formação de trincas é visível nos filmes produzidos por RF, principalmente para a distância alvo-substrato de 4 cm. Para os filmes produzidos por PMS, as micrografias não apresentam rachaduras na mesma escala de ampliação. A figura 5.4 mostra uma micrografia da amostra R4 marcada com as três posições onde as medidas de EDS foram feitas. As posições 001 e 002 estão acima das fissuras, enquanto a posição 003 está acima de uma região homogênea do filme.



**Figura 5.3 – Micrografias (obtidas por SEM) de filmes AZO/PET depositados por RF e PMS, com distâncias alvo-substrato de 5 e 4 cm. Para os filmes depositados por RF, fica evidente a presença de trincas, o que afeta a aderência ao substrato e a condutividade elétrica do filme AZO.**

A figura 5.4 mostra que as posições 001 e 002 exibem uma alta concentração de carbono, que deriva do substrato PET. Isso mostra que nas fissuras o filme se separa completamente, revelando o substrato polimérico e causando um aumento na resistência elétrica do filme AZO.



**Figura 5.4 – Micrografia eletrônica de varredura do filme AZO/PET depositado por RF (amostra R4). Três posições são indicadas onde as medições de EDS foram feitas. As posições 001 e 002, que ficam em cima das fissuras, apresentam altas concentrações de C, provenientes do substrato PET. Em contraste, na posição 003 apenas Zn, O e Al, que se originam de AZO, são detectados.**

Na posição 003, apenas Zn, Al e O são revelados, característicos do filme de AZO. Além disso, a composição do filme AZO é compatível com os valores de EDS (at.%) para o alvo cerâmico (Zn = 55,0, Al = 1,7 e O = 43,3). Há ligeiros aumentos nas concentrações de O e Al, que são consistentes com suas maiores energias de ligação (ANDERSON; CHRIS, 2009; PAINTER, 1978; ZIÓŁKOWSKI; DZIEMBAJ, 1985). Tais resultados também indicam que medidas de EDS podem ser utilizadas para quantificar a presença de trincas, via concentração de C. Para isso, análises de área de EDS foram realizadas com um feixe de elétrons sobre uma área típica de 1 mm x 1 mm. Os dados obtidos são mostrados na tabela 5.3. Na figura 5.4, a concentração de C representa uma estimativa da densidade de trinca (mais precisamente a área do substrato exposto) ao longo do filme de AZO.

**Tabela 5.3 – Medições de EDS em uma área de 1 mm x 1 mm dos filmes AZO/PET. Da figura 5.4, a concentração de C representa uma estimativa da densidade de trincas ao longo do filme de AZO.**

| Composição (at.%) |      |      |     |      |
|-------------------|------|------|-----|------|
| Amostra           | C    | O    | Al  | Zn   |
| R5                | 10,9 | 42,6 | 1,4 | 46,2 |
| R4                | 22,8 | 38,9 | 1,2 | 43,8 |
| P5                | 2,2  | 44   | 1,5 | 52,3 |
| P4                | 0    | 44,9 | 1,6 | 52,4 |

Os filmes sintetizados por PMS apresentam densidade de trincas muito menor do que os filmes produzidos por RF. Na verdade, os dados EDS indicam que a amostra P4 está livre de rachaduras. Além disso, esse filme tem uma transmitância óptica de 83%, uma resistividade elétrica de  $2,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  e a menor tensão residual estimada ( $-0,48$ ). Assim, pode-se concluir que a síntese de PMS a uma distância alvo-substrato de 4 cm produziu filmes AZO/PET superiores tanto nas propriedades elétricas quanto na aderência filme/substrato.

O resultado mostra um avanço em relação aos apresentados por Tsay e Pai (2018) que encontraram uma resistividade de  $3,7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  usando temperatura de deposição de  $135^\circ\text{C}$ .

## 5.5 Estudo da estabilidade temporal (estabilidade química)

Para investigar a estabilidade dos filmes após o envelhecimento, as amostras foram depositadas usando PMS nas mesmas condições usadas para a amostra P4 ( $P=60\text{W}$ ,  $d_{T-S}=4\text{cm}$  à temperatura ambiente) para tempos de deposição de 5 min (T5) e 30 min (T30). As espessuras do filme, medidas por perfilometria, foram  $51 \pm 3 \text{ nm}$  e  $200 \pm 10 \text{ nm}$ , respectivamente. A figura 5.5 representa os espectros de reflectância e transmitância óptica dos filmes AZO/PET. Na região do visível, o filme de AZO não absorve, apresentando leve redução na transparência devido aos efeitos de

interferência produzidos pela diferença do índice de refração entre o AZO ( $\sim 2,0$ ) e o PET ( $\sim 1,58$ ).

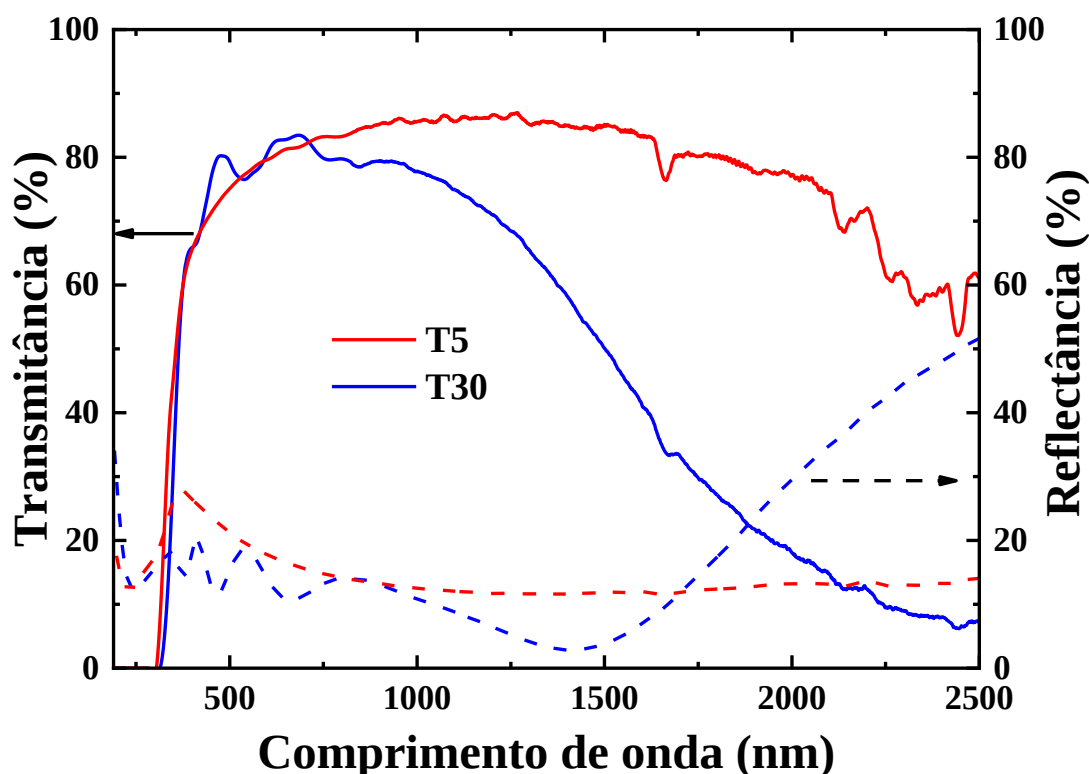


Figura 5.5 – Espectros de transmitância e reflectância de filmes AZO/PET depositados nas condições da amostra P4 (PMS e  $d_{T-S} = 4\text{cm}$ ) por 5 e 30 min.

A figura 5.6 mostra a resistividade elétrica em função do tempo de envelhecimento para as amostras em condições ambientais. De acordo com alguns modelos de crescimento (KLUTH *et al.*, 2003), o filme depositado por 5 min tem cristalitos menores em comparação com os filmes depositados por 30 min. Esse maior número de bordas de grãos contribui para o espalhamento de elétrons, diminuindo sua mobilidade e, conseqüentemente, aumentando a resistividade. Quanto ao envelhecimento, com um maior número de bordas de grãos, haverá uma incorporação mais pronunciada de oxigênio, aumentando a taxa de oxidação e conseqüentemente a resistividade.

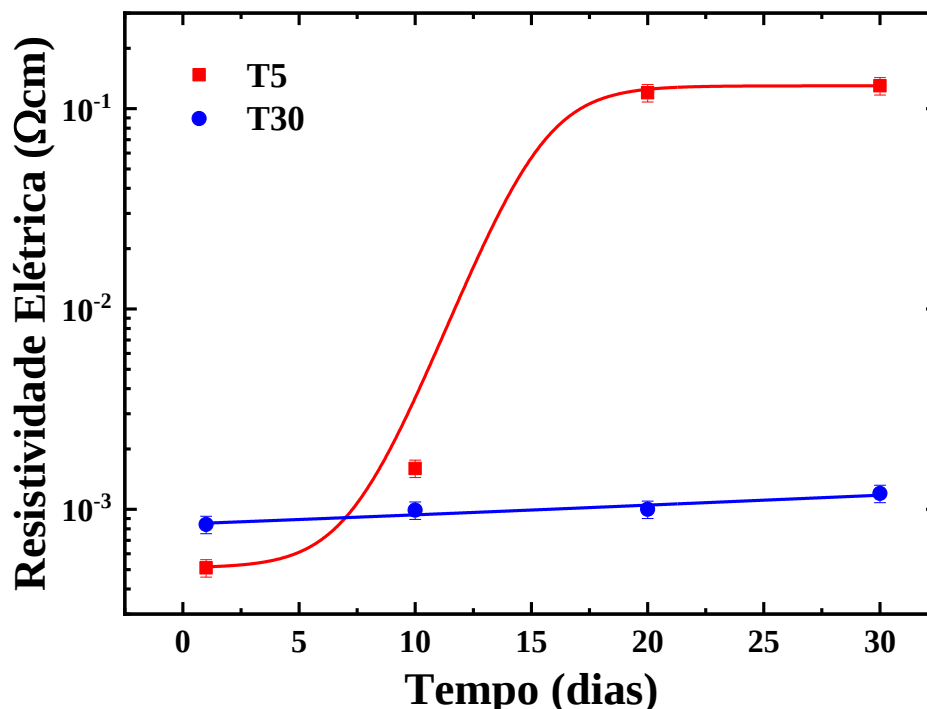


Figura 5.6 – Resistividade elétrica dos filmes AZO obtidos usando PMS em função do tempo de envelhecimento.

Ambas as amostras mostram uma resistividade elétrica imediatamente após a deposição de menos de  $8,0 \times 10^{-4}$  Ωcm. Apesar disso, o filme mais fino (T5 - 50 nm), apresentou aumento da resistividade em poucos dias, estabilizando-se em  $1,3 \times 10^{-2}$  Ωcm. O filme de 200 nm (T30) apresentou leve aumento, estabilizando-se em  $1,2 \times 10^{-3}$  Ωcm, compatível com o valor obtido para a amostra P4. Isso indica que acima de uma certa espessura crítica os filmes são quimicamente estáveis, o que reflete nas propriedades elétricas. Abaixo desse valor, as propriedades elétricas sofrem degradação, possivelmente devido à reação dos átomos de Al com o oxigênio que se difunde no filme de AZO enquanto a estrutura morfológica está em fase de nucleação (JULLIEN *et al.*, 2011).

## 5.6 Conclusão

O estudo comparou filmes AZO/PET depositados por *magnetron sputtering* à temperatura ambiente, usando diferentes fontes de alimentação de plasma: RF (13,56 MHz) e pulsado a uma frequência de 15 kHz (PMS). Além disso, a formação de trincas foi avaliada em conjunto com a estabilidade elétrica e com o envelhecimento.

Todas as amostras AZO/PET apresentam transmitâncias ópticas maiores que 80% na região do visível. A análise morfológica revelou que todos os filmes são policristalinos e exibem uma estrutura wurtzita com crescimento preferencial na direção cristalográfica do plano (002). Já os filmes produzidos em RF apresentam maiores tensões residuais, o que contribui para a formação de trincas no filme AZO.

Uma maior densidade de trincas foi observada para os filmes de AZO depositados por RF. Em relação à resistividade elétrica, os filmes AZO sintetizados por RF possuem valores acima de  $1,0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , enquanto os filmes produzidos por PMS têm valores em torno de  $1,0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .

Por fim, o filme que apresentou melhor desempenho foi aquele depositado a uma distância alvo-substrato de 4 cm, utilizando a fonte PMS, por 30 min. Sob essa condição, o filme apresentou uma resistividade de  $1,0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , e uma transmitância de ~83%, não apresentando rachaduras e exibindo boa estabilidade em suas propriedades mesmo em face do envelhecimento em condições ambientes.

Portanto, o PMS mostra-se mais adequado para a produção de filmes de AZO sobre PET, com potencial de aplicação na fabricação de dispositivos optoeletrônicos flexíveis e de baixo custo quando comparado às demais opções.

## 6 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{SnO}_2$ SOBRE AZO EM SUBSTRATO DE VIDRO POR RF MAGNETRON SPUTTERING

Choi *et al.* (2016) estudaram a relação entre a morfologia e as propriedades de transporte eletrônico de camadas de  $\text{TiO}_2$  atuando como camadas de transporte de elétrons (ETLs) em células solares. Os autores cresceram filmes, de espessuras de 20 a 80 nm, por spin-coating. A análise das propriedades elétricas mostra que o dispositivo com maior PCE (Eficiência de conversão de energia) possui espessura de 40 nm. Três anos depois, Alberti *et al.* (2019) estudaram o uso de óxido de titânio como ETL em células solares de perovskita (PSC). Neste trabalho, os autores cresceram filmes finos de óxido de titânio, sobre FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), utilizando a técnica de *sputtering* reativo e observaram que a espessura da ETL é um fator significativo na potência do dispositivo gerado. Os autores investigaram filmes com espessuras de 22, 40 e 76 nm e obtiveram o maior PCE para o aparelho, por meio da análise IxV, para os filmes de 40 nm. Esses resultados indicam a necessidade de se realizar um estudo sobre a influência da espessura das camadas de ETL, visando otimizar as células fotovoltaicas produzidas. Além da espessura, outros fatores devem ser considerados, como a arquitetura da célula. Lee *et al.* (2019) produziram Células Solares Tandem usando  $\text{TiO}_2$  como ETL e alcançaram um PCE de 23,1%, tornando o sistema, que usa óxido de metal de transição, um candidato promissor para uso em células solares.

Além dos resultados promissores obtidos com  $\text{TiO}_2$  como camada de ETL, outros óxidos de metais de transição têm sido utilizados, como nanopartículas de óxido de zinco (KIM *et al.*, 2020), nanobastões (LIANG *et al.*, 2014) e filmes finos (TAO *et al.*, 2019), que podem ser depositados por várias técnicas, incluindo a de *magnetron sputtering*.

Em estudos recentes, o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) apresentou excelente desempenho como ETL, exibindo alta transmissão óptica (YANG *et al.*, 2018), uma estrutura de banda adequada (CHEN *et al.*, 2017), boa estabilidade química (CHOI *et al.*, 2016) e propriedades elétricas adequadas (KAVAN; STEIER; GRATZEL, 2017). Tao *et al.* (TAO *et al.*, 2019) compararam o  $\text{SnO}_2$  com outros materiais também usados como ETLs, como o  $\text{TiO}_2$ . Os filmes de  $\text{SnO}_2$  apresentaram maior energia de banda,

característica fundamental para aumentar o tempo de recombinação elétron-buraco (TAO *et al.*, 2019).

O tempo de recombinação elétron-buraco está associado ao tempo de vida desses portadores. Tainter *et al.* (2019) indicam, em seu trabalho, que os tempos de vida característicos dos pares elétron-buraco em PSCs podem ser maiores do que 27  $\mu$ s. Esses autores utilizaram a microscopia de fotoluminescência para obter informações sobre a dinâmica de difusão e, conseqüentemente, a taxa de recombinação dos portadores de carga gerados. Os tempos de recombinação elétron-buraco foram 27  $\mu$ s para SnO<sub>2</sub> e 17  $\mu$ s para NiO<sub>x</sub> (Tainter *et al.*, 2019).

Outra vantagem do SnO<sub>2</sub> para ETLs é que sua banda de condução encontra-se entre os níveis de Fermi de óxidos condutores (como FTO, ITO e ZnO, geralmente usados como eletrodos de contato transparentes) e a banda de condução de perovskita, o que favorece a transição de elétrons causada pela absorção de fótons pela camada ativa (KAM *et al.*, 2019; TAO *et al.*, 2019).

Para PSCs com SnO<sub>2</sub> como ETL, as curvas I-V mostram eficiências de conversão de energia (PCE) de ~10%, dependendo da espessura da ETL (KAM *et al.*, 2019). Se a camada de SnO<sub>2</sub> for muito fina, a superfície do TCO não será totalmente recoberta e, portanto, a eficácia na prevenção da recombinação elétron-buraco será reduzida. Se a camada de SnO<sub>2</sub> for muito espessa, entretanto, a resistência elétrica resultante dissipa energia pelo efeito Joule (KAM *et al.*, 2019; KAVAN; STEIER; GRATZEL, 2017). No estudo de Tao *et al.* (2018), os melhores resultados (PCE=13,68%) foram obtidos para filmes de SnO<sub>2</sub> com espessura de 18,9 nm.

Neste estudo, filmes de SnO<sub>2</sub>/ZnO foram sintetizados em temperatura ambiente em vidro usando RF *magnetron sputtering* para avaliar as propriedades morfológicas, ópticas e elétricas em função da espessura do SnO<sub>2</sub>. Os parâmetros de síntese dos filmes de ZnO foram escolhidos considerando uma alta transmitância na região do espectro visível e boa condutividade elétrica, de forma a serem adequados como eletrodo de contato em uma célula solar. Como o ZnO é barato e não tóxico, ele já foi explorado em células solares CIGS (ALHAMMADI; PARK; KIM, 2019). A escolha do SnO<sub>2</sub>/ZnO é sugerida pela baixa temperatura necessária para sua síntese e

também pelas suas propriedades que são, em princípio, compatíveis, principalmente no que diz respeito aos seus índices de refração e seus níveis de energia em relação ao nível de vácuo.

## 6.1 Metodologia experimental

Ambos os filmes de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  foram sintetizados por RF *magnetron sputtering* em temperatura ambiente. Para  $\text{ZnO}$ , um alvo de  $\text{ZnO}$  cerâmico (de pureza de 99,999%) foi usado. A distância alvo-substrato foi de 30 mm. A potência (100 W) foi aplicada a 13,56 MHz. Antes da deposição, o sistema foi evacuado para uma pressão de base de 1 mPa. A pressão de *sputtering* foi de 0,13 Pa de argônio por 30 min. Cinco amostras de  $\text{ZnO}$ /vidro foram sintetizadas nas mesmas condições. Os filmes de  $\text{ZnO}$  tinham espessuras de 700 a 950 nm e resistências de folha de cerca de 25  $\Omega/\text{sq}$ .

Os filmes de  $\text{SnO}_2$  foram depositados por RF *magnetron sputtering* reativo à temperatura ambiente, tendo como alvo o estanho metálico em um fluxo de oxigênio e argônio. Quatro amostras de  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ /vidro foram produzidas. Para a deposição de óxido de estanho, o sistema foi evacuado novamente a uma pressão de base de 1 mPa, e o gás argônio alimentado a uma pressão de 0,13 Pa e oxigênio a uma pressão de 0,26 Pa. Uma potência aplicada de 70 W foi usada para todas as deposições de óxido de estanho nos tempos de 15 min, 30 min, 60 min e 90 min. A distância alvo-substrato foi mantida em 30 mm.

## 6.2 Características morfológicas e de superfície

A figura 6.1 mostra micrografias de seções transversais e superfícies dos filmes de  $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ . Na figura 6.1 (a) as espessuras do  $\text{SnO}_2$  e camadas de  $\text{ZnO}$  são fornecidas para cada amostra. Os resultados mostram que a espessura do  $\text{SnO}_2$  variou de ~30 nm a ~180 nm, e a taxa de deposição foi de cerca de 2 nm/min. Segundo Kam *et al.* (2019), a espessura da ETL influencia significativamente na

eficiência da célula solar. Portanto, as propriedades morfológicas, ópticas e elétricas foram estudadas em função da espessura da camada de  $\text{SnO}_2$ .

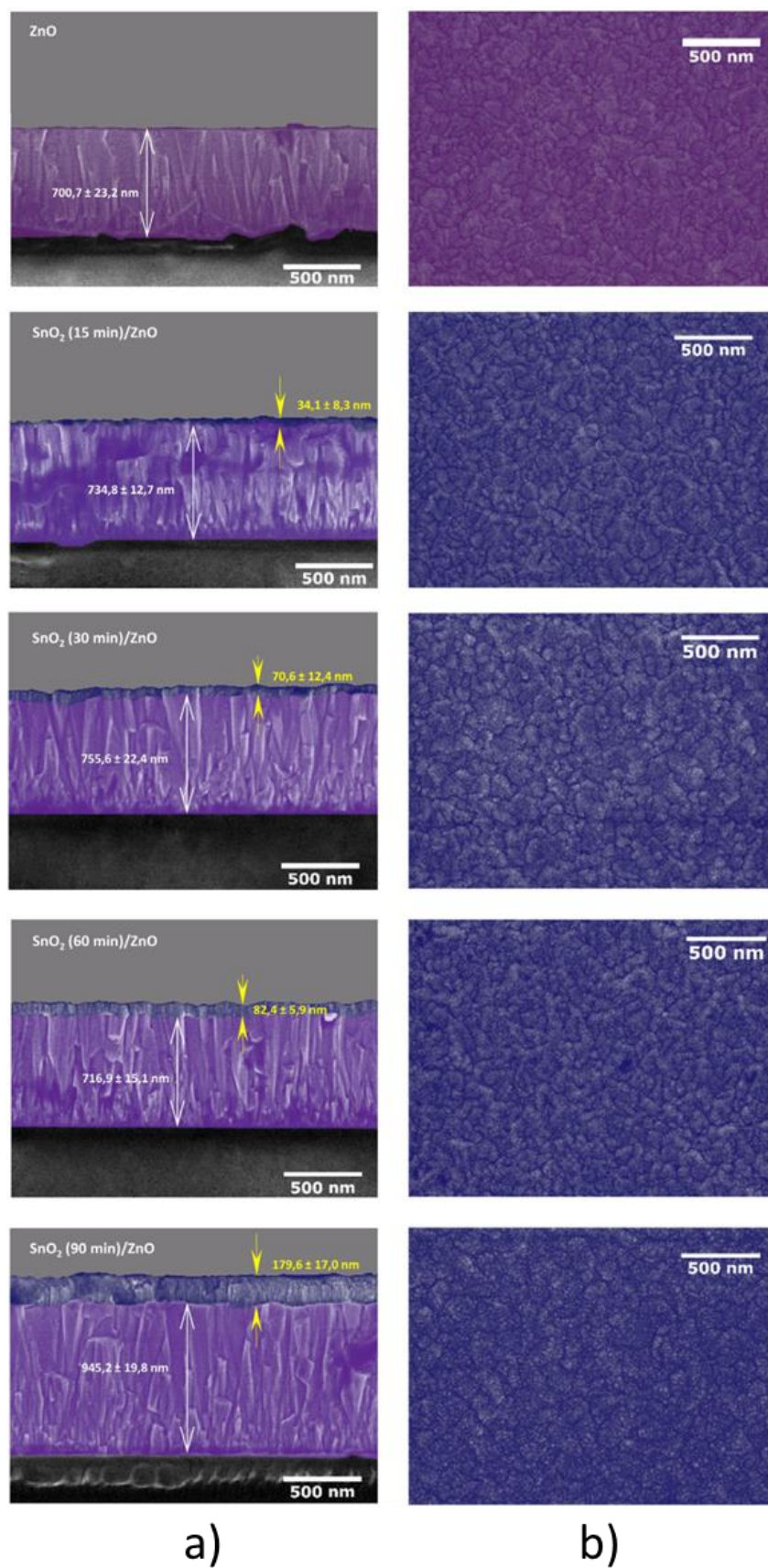


Figura 6.1 – Micrografias de filmes de ZnO e SnO<sub>2</sub>/ZnO obtidas por SEM-FEG, (a) em corte transversal e (b) vista de cima, mostrando a evolução do SnO<sub>2</sub> com o tempo de deposição.

De acordo com a figura 6.1 (a), o crescimento da camada de óxido de estanho é bem definido, e se dá de acordo com a topografia da camada de ZnO. A figura 6.1 (b) mostra as superfícies do ZnO/vidro e do SnO<sub>2</sub> depositado sobre ZnO/vidro. Sobreposta à morfologia do ZnO, ocorre a formação de grãos menores de SnO<sub>2</sub>, que aumentam a rugosidade superficial.

A figura 6.2 mostra imagens AFM (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) das mesmas amostras cujas micrografias eletrônicas são mostradas na figura 6.1. A rugosidade RMS aumenta de 8,5 nm (ZnO) para acima de 11 nm (SnO<sub>2</sub>/ZnO). Esse aumento é causado pela presença de grãos de SnO<sub>2</sub> sobrepostos na morfologia do ZnO. Esses grãos têm normalmente cerca de 50 nm, mesmo para o filme mais espesso (180 nm). Tais dados indicam que o SnO<sub>2</sub> apresenta morfologia semelhante àquela encontrada em outros estudos que utilizam dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) ou óxido de estanho como camada compacta (TAO *et al.*, 2019).

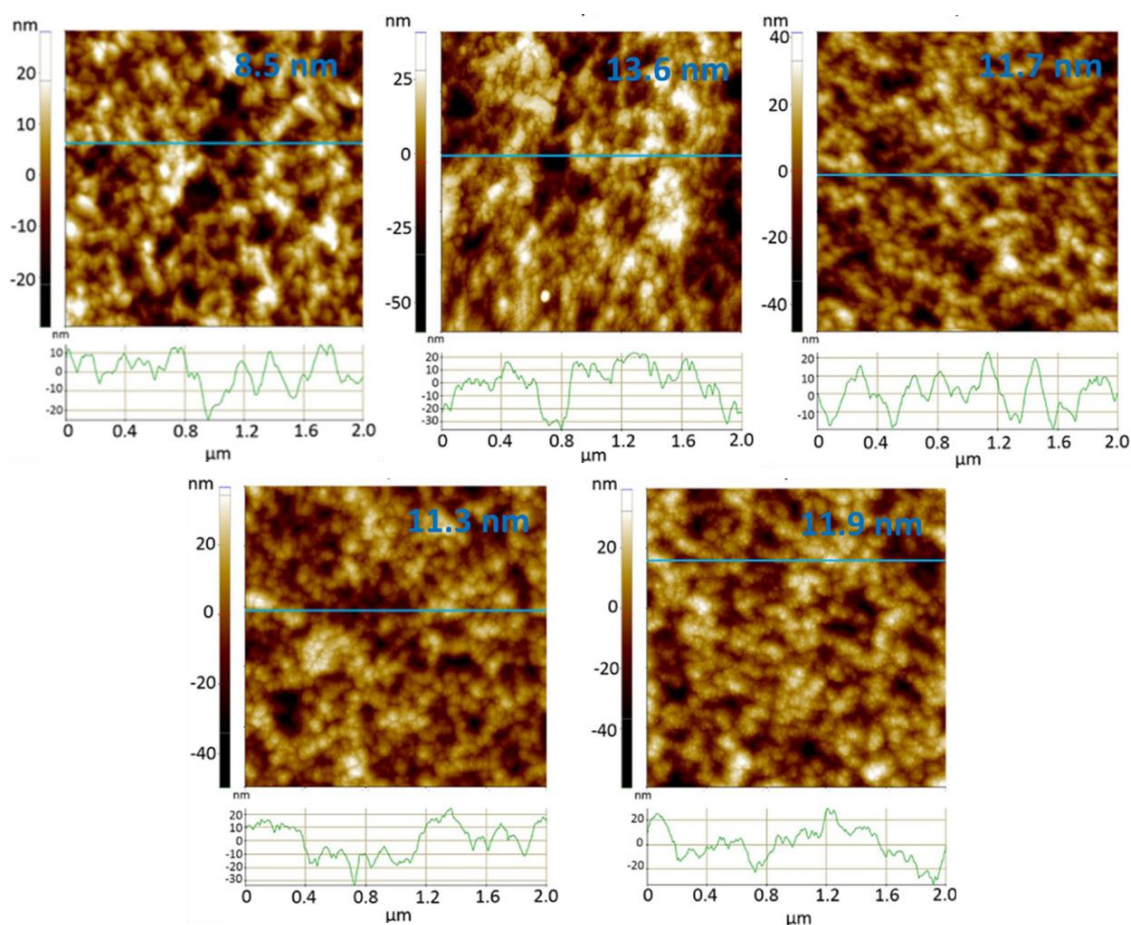


Figura 6.2 – Imagens AFM, 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ , dos filmes de ZnO e SnO<sub>2</sub>/ZnO de diferentes espessuras. Também é apresentado um perfil típico da topografia presente em cada imagem de AFM. Os gráficos abaixo da imagem correspondem ao perfil traçado pela linha azul. Os números em azul correspondem às rugosidades RMS de cada amostra.

### 6.3 Propriedades ópticas

A transmitância e reflectância óptica, medidas usando espectroscopia UV-Vis-NIR, são apresentadas na figura 6.3. Há uma queda na transmitância em cerca de 370 nm (3,35 eV), onde fica a borda de absorção do ZnO (SWANEPOEL, 1983). Além disso, é possível observar que o SnO<sub>2</sub> não alterou significativamente as propriedades ópticas em relação ao filme de ZnO, o que é explicado pela alta energia de gap do SnO<sub>2</sub>, que está entre 3,6 eV e 4,1 eV (BARBÉ *et al.*, 2017). Mesmo com a camada SnO<sub>2</sub>, a transmitância média no visível está acima de 80%. Foi observada uma mudança na posição dos extremos de interferência, causada por diferenças na espessura total entre as amostras. Esse resultado é significativo, uma vez que o SnO<sub>2</sub> não deve alterar as propriedades ópticas de uma célula solar, agindo apenas como

uma camada seletiva de portadores de carga, aumentando tempo de recombinação do par elétron-buraco.

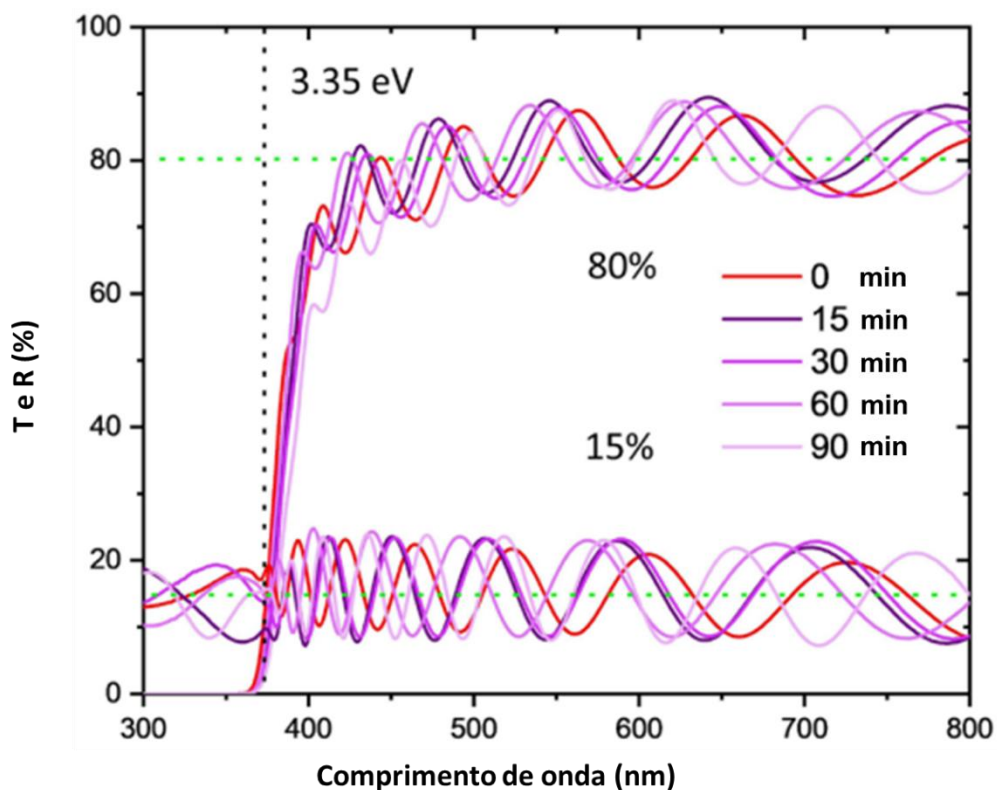


Figura 6.3 – Espectros ópticos de transmitância e reflectância para as amostras de ZnO/vidro e SnO<sub>2</sub>/ZnO/vidro.

Para permitir a comparação com outros materiais de TCO, a figura 6.4 mostra a transmitância e reflectância na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 1200 nm, para ZnO/vidro, SnO<sub>2</sub>/vidro, SnO<sub>2</sub>/ZnO/vidro e SnO<sub>2</sub>:F/vidro (FTO). Os dados para FTO são apresentados uma vez que este material é frequentemente usado como um TCO em células fotovoltaicas. Um espectro do substrato também está incluído. Observe que a combinação SnO<sub>2</sub>/ZnO/vidro não altera significativamente as propriedades ópticas do ZnO, mantendo a transmitância em torno de 80% e a reflectância em cerca de 15%. A transmitância da combinação SnO<sub>2</sub>/ZnO/vidro é maior que a da curva FTO na região do visível, indicando que SnO<sub>2</sub> não produz perdas ópticas, mesmo quando parte de uma bicamada.

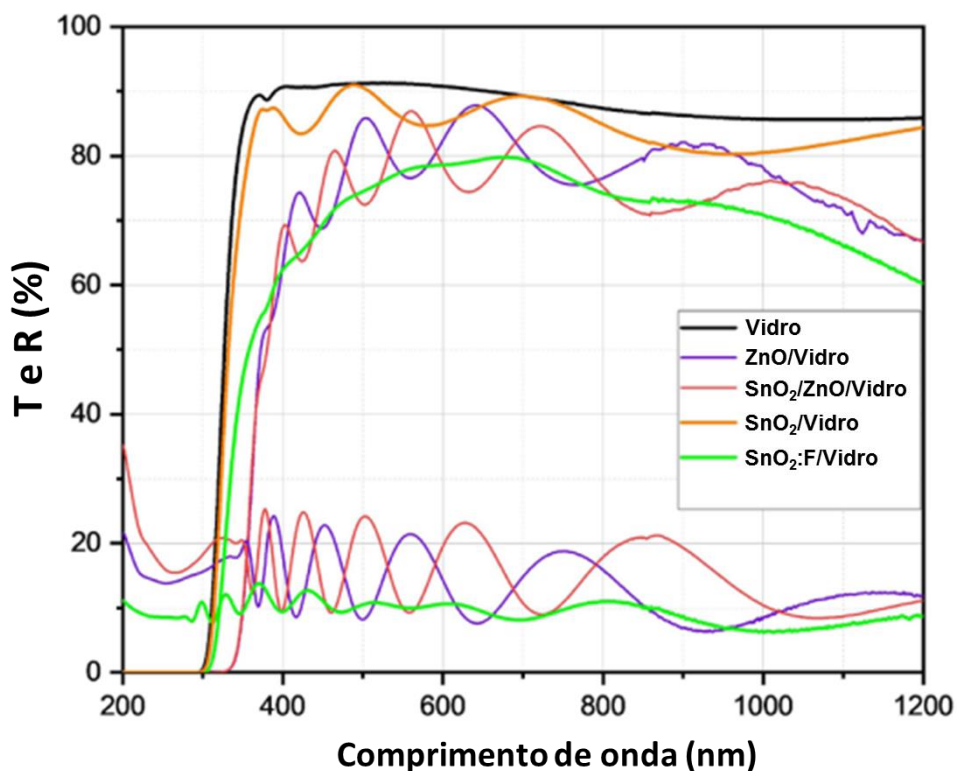


Figura 6.4 – Espectros de transmitância e refletância no UV-VIS de amostras de ZnO/vidro, SnO<sub>2</sub>/ZnO/vidro, SnO<sub>2</sub>/vidro e FTO (SnO<sub>2</sub>:F)/vidro.

Com relação às características desejáveis para a excitação de elétrons, o SnO<sub>2</sub> também apresenta potencial de aplicação, pois seu gap de energia é maior que o do ZnO. Consequentemente, o ZnO irá absorver fótons para a excitação de elétrons e a formação de pares elétron-buraco com energias mais baixas do que SnO<sub>2</sub>. Isso pode ser observado na figura 6.3, uma vez que a região de absorção, correspondente a uma região de transmitância reduzida, é elada ao nível da energia da banda do gap de ZnO.

#### 6.4 Características elétricas

Para avaliar o comportamento da heterojunção SnO<sub>2</sub>/ZnO, curvas I-V foram medidas para o conjunto SnO<sub>2</sub> (60min)/ZnO/vidro, com um contato no filme de ZnO e

o outro no filme de  $\text{SnO}_2$ , no escuro, e iluminados com radiação UV. Para este experimento, foi utilizada uma lâmpada de mercúrio sem bulbo protetor, que emite radiação UV nos comprimentos de onda de 366 nm, 313 nm e 254 nm. As curvas I-V, mostradas na figura 6.5, mostram um comportamento Schottky provocado pelo nivelamento dos níveis de Fermi, distorcendo as bandas de valência e condução na interface, dando origem a uma barreira de potencial. A irradiação da amostra com radiação UV faz com que a corrente gerada pelo potencial aplicado aumente, devido à promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Pode-se observar, no inset colocado na figura 6.5, o gráfico  $\log(I)$ -V onde podemos observar que a partir de 0,68 V a corrente foto gerada predomina em relação aos efeitos da corrente injetada no sistema. Este fato pode ser explicado uma vez que a lâmpada UV promove um aumento na população de portadores de carga presentes na banda de condução do ZnO.

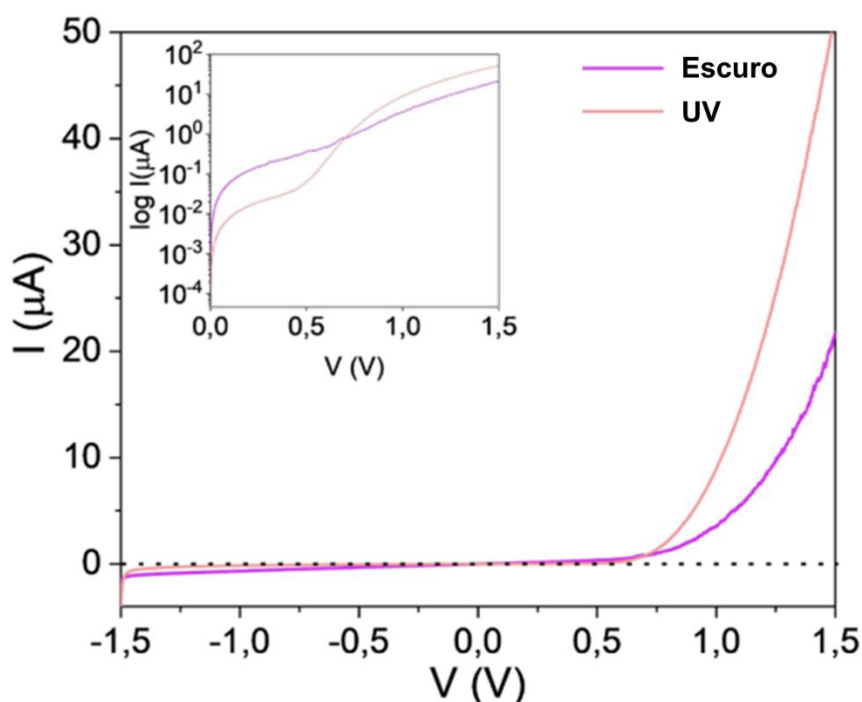


Figura 6.5 – Medições de tensão de corrente de amostras de  $\text{SnO}_2$  (60min)/ZnO/vidro no escuro e com iluminação UV, inset  $\log(I)$ -V.

A heterojunção estudada é composta pela camada condutora de ZnO e pela camada  $\text{SnO}_2$  que apresenta comportamento resistivo. Para realizar uma análise das

propriedades elétricas da heterojunção estudada, uma camada de prata foi depositada no filme de  $\text{SnO}_2$  e, em seguida, medições de espectroscopia de impedância foram realizadas aplicando 500 mV nas pontas em contato com o ZnO e a camada de prata (depositada no topo de o  $\text{SnO}_2$ ). Os dados de impedância real ( $Z'$ ) e de impedância complexa ( $Z''$ ) foram plotados no diagrama de Bode mostrado na figura 6.6. Nota-se que os dados variam apenas em altas frequências ( $> 10^5$  Hz). Abaixo desse valor, a resistência e a capacitância do material têm uma média de  $2520 \, \Omega$  e  $1,12 \, \text{nF}$ , respectivamente. A inserção do gráfico mostra o circuito equivalente dos filmes de ZnO/ $\text{SnO}_2$ .

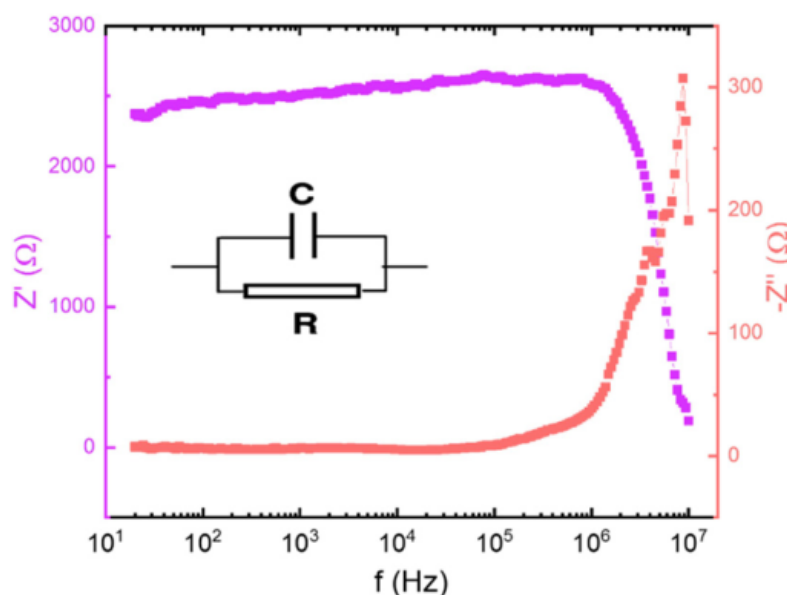


Figura 6.6 – Diagrama de Bode da amostra de  $\text{SnO}_2$  (30 min)/ZnO/vidro obtida por espectroscopia de impedância.

## 6.5 Conclusão

$\text{SnO}_2$  como ETL e uma camada condutora de ZnO foram depositados por RF *magnetron sputtering*. O sistema  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  foi analisado por meio de Field Emission-SEM, o que permitiu a avaliação do desenvolvimento e crescimento da estrutura do  $\text{SnO}_2$  em ZnO. Para verificar a influência do  $\text{SnO}_2$  no ZnO, a heterojunção foi investigada por espectroscopia UV-Vis-NIR. As camadas de ZnO e  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$

exibiram altas transmitâncias ( $\sim 80\%$ ) na região do visível e mostraram que o filme de  $\text{SnO}_2$  não alterou as propriedades ópticas do filme de óxido condutor. Este é um resultado promissor, pois sugere o uso de  $\text{SnO}_2$  em  $\text{ZnO}$  na produção de camadas de ETL usadas em células solares de perovskita e células solares sensibilizadas por corante.

## CONCLUSÃO

De modo geral, o presente trabalho avaliou os filmes depositados em temperatura ambiente de acordo com a pressão de *sputtering*, o tempo de deposição, o tipo de fonte (RF e PMS), o tipo de substrato, distância alvo-substrato e a aplicação dos filmes como eletrodos de contato ou como camadas de transporte de elétrons.

Com relação à pressão de *sputtering*, pode-se observar que o efeito do plasma por RF influencia diretamente no modo como os filmes são crescidos, alterando suas propriedades estruturais e elétricas. Para o caso em estudo, a condição que melhor favoreceu as propriedades elétricas e estruturais foi para pressões de deposição de 0,16 Pa.

Ao investigar a evolução do crescimento dos filmes finos de AZO crescidos por RF, observou-se que nos estágios iniciais de crescimento do filme, a baixa qualidade estrutural afeta as propriedades elétricas do filme. Estas propriedades são aprimoradas conforme a espessura do filme aumenta, chegando a um ponto de estagnação da resistividade. Isso deve-se à baixa eficiência de ionização que está limitada a 15% do total de dopantes inseridos na matriz de ZnO. De acordo com o que as medidas elétricas e as curvas teóricas revelam, a resistividade do material além de ser influenciada por impurezas ionizadas e bordas de grãos, sofre forte influência de armadilhas passivadoras de cargas e fases homólogas, geradas por dopantes que não contribuem efetivamente para a densidade de portadores nem para a condutividade elétrica do material.

Ao avaliar a deposição dos filmes de AZO em substrato de PET, sob influência da fonte de excitação e da distância alvo-substrato, observou-se que os filmes produzidos por RF apresentavam maiores tensões residuais e maior densidade de trincas, além de contribuir para a degradação do substrato. Com relação à distância alvo-substrato, os melhores resultados foram obtidos ao utilizar-se de 4 cm por 30 min. Nestas condições o filme não apresentou rachaduras, obteve boa condutividade elétrica e manteve suas propriedades frente ao envelhecimento em condições ambientes.

Em todos os casos estudados, observou-se um crescimento preferencial dos filmes na direção dos planos (002) e alta transparência na região do visível (~80%)

Quanto à aplicação como eletrodos de contato e camada de transporte de elétrons, a deposição de  $\text{SnO}_2$  como ETL sobre ZnO condutivo não alterou as propriedades ópticas do eletrodo de contato (ZnO). A camada de ETL mostrou-se compacta e bem distribuída de acordo com as imagens de FE-SEM, indicando que o processo pode ser uma boa alternativa para o uso em células solares de perovskita e células solares sensibilizadas por corante.

## BIBLIOGRAFIA

ABSOLAR. Energia Solar Fotovoltaica: Panorama, Oportunidades e Desafios. p. 50, 2018.

AKIN, N. et al. AZO thin film-based UV sensors: effects of RF power on the films. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 119, n. 3, p. 965–970, 2015.

ALBERTI, A. et al. Nanostructured TiO<sub>2</sub> Grown by Low-Temperature Reactive Sputtering for Planar Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 9, p. 6218–6229, 2019.

ALHAMMADI, S.; PARK, H.; KIM, W. K. Optimization of intrinsic ZnO thickness in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin film solar cells. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1365, 2019.

ANDERS, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 4087–4090, 2010.

ANDERSON, J.; CHRIS, G. V. DE W. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

ARUN KUMAR, K. D. et al. Effect of potential voltages on key functional properties of transparent AZO thin films prepared by electrochemical deposition method for optoelectronic applications. **Journal of Materials Research**, v. 33, p. 1523–1533, 2018.

BANERJEE, A. N. et al. Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 1, p. 112–116, 2006.

BARBÉ, J. et al. Amorphous Tin Oxide as a Low-Temperature-Processed Electron-Transport Layer for Organic and Hybrid Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 13, p. 11828–11836, 2017.

BEN. **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 5 jan. 2022.

BIKOWSKI, A.; ELLMER, K. Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 143704, 2014.

BORTOLETO, J. R. R. et al. Growth evolution of self-textured ZnO films deposited by magnetron sputtering at low temperatures. **Applied Surface Science**, v. 334, p. 210–215, 2015.

BRAGG, W. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 17, p. 43–57, 1913.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CHANG, J. C. et al. Effects of substrate temperature on the properties of transparent conducting AZO thin films and CIGS solar cells. **Surface and Coatings Technology**, v. 231, p. 573–577, 2013.

CHEN, J. Y. et al. Low-temperature electrodeposited crystalline SnO<sub>2</sub> as an efficient electron-transporting layer for conventional perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 164, n. October 2016, p. 47–55, 2017.

CHEN, M. et al. Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films. **Journal of Crystal Growth**, v. 220, p. 254–262, 2000.

CHOI, J. et al. Well-Defined Nanostructured, Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. **ACS Nano**, v. 10, n. 6, p. 6029–6036, 2016.

CHOWDHURY, M. S. et al. An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. **Energy Strategy Reviews**, v. 27, p. 100431, 2020.

CORNELIUS, S.; VINNICHENKO, M. Al in ZnO - From doping to alloying: An investigation of Al electrical activation in relation to structure and charge transport limits. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 20–29, 2016.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. [s.l: s.n.].

CZTERNASTEK, H. ZnO thin films prepared by high pressure magnetron sputtering. **Opto-Electronics Review**, v. 12, n. 1, p. 49–52, 2004.

DAVE, P. Y. et al. Examination of Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering. **Procedia Technology**, v. 23, p. 328–335, 2016.

DONG, B. Z. et al. Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO:Al films deposited by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 033713, 2007.

ELLMER, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. **Nature Photonics**, v. 6, p. 809–817, 2012a.

ELLMER, K. Hall effect and conductivity measurements in semiconductor crystals and thin films. **Characterization of Materials. 2nd Edition**, 2012b.

ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. **Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells**. [s.l.] Springer, 2008.

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, n. 14, p. 4620–4627, 2008.

FANG, G. J.; LI, D.; YAO, B. L. Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target. **Thin Solid Films**, v. 418, n. 2, p. 156–162, 2002.

FERNÁNDEZ, S.; NARANJO, F. B. Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 2, p. 157–163, 2010.

FORTUNATO, E. et al. Transparent, conductive ZnO:Al thin film deposited on polymer substrates by RF magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 151–152, p. 247–251, 2002.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. Second ed. [s.l.] Oxford Press, 2010.

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

GINLEY, D. S. **Handbook of Transparent Conductors**. [s.l.] Springer, 2010.

GIRTAN, M. et al. On the properties of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on plastic substrates from ceramic targets. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 306–313, 2013.

GRUNDMANN, M. **The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Nanophysics and Applications**. 2. ed. [s.l.] Springer Science, 2010.

HALL, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. **American Journal of Mathematics**, v. 2, n. 3, p. 287–292, 1879.

HOFFMAN, R. W. Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities. **Thin Solid Films**, v. 34, n. 2, p. 185–190, 1976.

HORWAT, D. et al. On the deactivation of the dopant and electronic structure in reactively sputtered transparent Al-doped ZnO thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 18–22, 2010.

HSU, C. Y.; KAO, L. M.; LIN, Y. C. Effect of deposition parameters and annealing temperature on the structure and properties of Al-doped ZnO thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, p. 330–335, 2010.

HUANG, J. M. et al. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on (10-10) sapphire by atomic layer deposition with flow-rate interruption method. **Surface and Coatings Technology**, v. 231, p. 323–327, 2013.

JÄGER, S. et al. Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by a.c. and d.c. reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1–3, p. 1304–1314, 1998.

JEONG, J. A. et al. Flexible Al-doped ZnO films grown on PET substrates using linear facing target sputtering for flexible OLEDs. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 46, p. 465403, 2010.

JEONG, S. H.; BOO, J. H. Influence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 447–448, p. 105–110, 2004.

JO, G. H.; KIM, S. H.; KOH, J. H. Enhanced electrical and optical properties based on stress reduced graded structure of Al-doped ZnO thin films. **Ceramics International**, v. 44, p. 735–741, 2018.

JULLIEN, M. et al. Influence of the nanoscale structural features on the properties and electronic structure of Al-doped ZnO thin films: An X-ray absorption study. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 8, p. 2341–2346, 2011.

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

KAM, M. et al. Room-Temperature Sputtered SnO<sub>2</sub> as Robust Electron Transport Layer for Air-Stable and Efficient Perovskite Solar Cells on Rigid and Flexible Substrates. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019.

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: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 20, n. 6, p. 2084, 2002.

KAVAN, L.; STEIER, L.; GRATZEL, M. Ultrathin buffer layers of SnO<sub>2</sub> by atomic layer deposition: Perfect blocking function and thermal stability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 1, p. 342–350, 2017.

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, n. 2, p. 421–425, 2011.

KIM, H. IL et al. Monolithic Organic/Colloidal Quantum Dot Hybrid Tandem Solar Cells via Buffer Engineering. **Advanced Materials**, v. 32, n. 42, p. 2004657, 2020.

KLUTH, O. et al. Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. **Thin Solid Films**, v. 351, n. 1–2, p. 247–253, 1999.

KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: Film structure and etching behaviour. **Thin Solid Films**, v. 442, n. 1–2, p. 80–85, 2003.

KLUTH, O. et al. Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO:Al films. **Thin Solid Films**, v. 502, n. 1–2, p. 311–316, 2006.

KOJIDIS, C. et al. Growth mechanisms and thickness effect on the properties of Al-doped ZnO thin films grown on polymeric substrates. **Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science**, v. 207, n. 7, p. 1581–1585, 2010.

KUPRENAITE, S. et al. Properties of In-, Ga-, and Al-doped ZnO films grown by aerosol-assisted MOCVD: Influence of deposition temperature, doping level and annealing. **Surface and Coatings Technology**, v. 271, p. 156–164, 2015.

LEE, J. H. Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates. **Journal of Electroceramics**, v. 23, n. 2–4, p. 512–518, 2009.

LEE, S. W. et al. Sputtering of TiO<sub>2</sub> for High-Efficiency Perovskite and 23.1% Perovskite/Silicon 4-Terminal Tandem Solar Cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 9, p. 6263–6268, 2019.

LIANG, L. et al. Magnetron sputtered zinc oxide nanorods as thickness-insensitive cathode interlayer for perovskite planar-heterojunction solar cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 23, p. 20585–20589, 2014.

LIN, Y. C.; LI, J. Y.; YEN, W. T. Low temperature ITO thin film deposition on PES substrate using pulse magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 11, p. 3262–3268, 2008.

LIU, H. et al. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. **Superlattices and Microstructures**, v. 48, n. 5, p. 458–484, 2010.

MICKAN, M. et al. Room temperature deposition of homogeneous, highly transparent and conductive Al-doped ZnO films by reactive high power impulse magnetron sputtering. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 157, p. 742–749, 2016.

MICKAN, M.; HELMERSSON, U.; HORWAT, D. Effect of substrate temperature on the deposition of Al-doped ZnO thin films using high power impulse magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 347, p. 245–251, 2018.

MINAMI, T. et al. Transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering with dc and rf powers applied in combination. **Journal of**

**Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 25, n. 4, p. 1172–1177, 2007.

MINAMI, T.; MIYATA, T. Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1474–1477, 2008.

MISRA, P.; GANESHAN, V.; AGRAWAL, N. Low temperature deposition of highly transparent and conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 60–68, 2017.

NASCIMENTO, L. **Crise hídrica leva à criação de sala de situação para buscar soluções**. Disponível em: <[https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2021-05/crise-hidrica-leva-criacao-de-sala-de-situacao-para-buscar-solucoes#:~:text=Publicado em 14%2F05%2F2021,energética para tratar do problema.>](https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2021-05/crise-hidrica-leva-criacao-de-sala-de-situacao-para-buscar-solucoes#:~:text=Publicado%20em%2014%2F05%2F2021,energ%C3%A9tica%20para%20tratar%20do%20problema.>). Acesso em: 5 jan. 2022.

NOVÁK, P. Possibilities of Increasing the Usability of Sputtered AZO Films as a Transparent Electrode. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 216, n. 7, p. 1800814, 2019.

O'HANLON, J. F. **A User's Guide to Vacuum Technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

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

OWEN, J. I. et al. Study on the in-line sputtering growth and structural properties of polycrystalline ZnO:Al on ZnO and glass. **Journal of Crystal Growth**, v. 344, n. 1, p. 12–18, 2012.

PAINTER, G. S. Bonding of oxygen on aluminum: Relation between energy-band and cluster models. **Physical Review B**, v. 17, n. 2, p. 662–671, 1978.

PAN, Q.; SONG, X. Al-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering: Effect of sputtering parameters on the electrical and optical properties. **Materials Science-Poland**, v. 35, n. 2, p. 374–381, 2017.

PATEL, T. A.; SINGH, C. C.; PANDA, E. Microstructure influenced variation in the local

surface electrical heterogeneity in thickening Al-doped ZnO films: Evidence using both scanning tunnelling spectroscopy and conductive atomic force microscope. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 75, p. 65–74, 2018.

PAUL, B. et al. A comparative study on electrical and optical properties of group III (Al, Ga, In) doped ZnO. **Thin Solid Films**, v. 603, p. 21–28, 2016.

PAUW, V. DER. A method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. **Philips Research Reports**, v. 13, p. 1–9, 1958.

RAPHAEL, E. et al. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. **Quimica Nova**, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018.

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, n. 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, n. 12, p. 1269–1271, 1981.

SHEN, H. et al. Preparation and properties of AZO thin films on different substrates. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 20, p. 44–48, 2010.

SHI, J. et al. Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices. **Advanced Materials**, v. 2006230, p. 1–30, 2021.

SILVA-LOPEZ, H. E. et al. Physical Properties of Sputtered Indium-doped ZnO Films Deposited on Flexible Transparent Substrates. **Materials Research**, v. 21, n. 6, p. e20180224, 2018.

SILVA, É. P. DA et al. Morphological and Electrical Evolution of ZnO:Al Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering onto Glass Substrates. **Materials Research**, v. 17, p. 1384–1390, 2014.

SWANEPOEL, M. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 16, p. 1214, 1983.

SZYSZKA, B. Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 351, n. 1–2, p.

164–169, 1999.

SZYSZKA, B. et al. Recent developments in the field of transparent conductive oxide films for spectral selective coatings , electronics and photovoltaics. **Current Applied Physics**, v. 12, p. 2–11, 2012.

TAINTER, G. D. et al. Long-Range Charge Extraction in Back-Contact Perovskite Architectures via Suppressed Recombination. **Joule**, v. 3, n. 5, p. 1301–1313, 2019.

TANAKA, H. et al. Low resistivity polycrystalline ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 22, n. 4, p. 1757–1762, 2004.

TAO, H. et al. Room-temperature processed tin oxide thin film as effective hole blocking layer for planar perovskite solar cells. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1336–1343, 2018.

TAO, H. et al. Effects of sputtering power of SnO<sub>2</sub> electron selective layer on perovskite solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 13, p. 12036–12043, 2019.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968.

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

TSAY, C. Y.; PAI, K. C. Properties of Al-Ga co-doped ZnO semiconductor thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 654, p. 11–15, 2018.

WANG, F. et al. Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films. **Vacuum**, v. 89, p. 127–131, 2013.

WANG, Y. et al. Fabrication and post-chemical-etched surface texturing of H and Ti co-doped ZnO film for silicon thin-film solar cells. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9382–9389, 2017.

WENNER, F. A method of measuring earth resistivity. In: **Bulletin of the Bureau of Standards**. [s.l: s.n.]. p. 469–478.

YANG, Y. et al. Low-temperature sintered SnO<sub>2</sub> electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 15, p. 13138–13147, 2018.

YOSHIOKA, S. et al. Atomic structures of supersaturated ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 1, p. 014309, 2008.

YU, X. et al. Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 245, p. 310–315, 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, n. 16, p. 5577–5581, 2011.

ZHANG, Z. et al. Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method. **Superlattices and Microstructures**, v. 49, n. 6, p. 644–653, 2011.

ZHOU, H. B. et al. Effects of sputtering pressure on properties of Al doped ZnO thin films dynamically deposited by rf magnetron sputtering. **Materials Research Innovations**, v. 16, n. 6, p. 390–394, 2012.

ZHU, K. et al. Effect of buffer thickness on the properties of Al-doped ZnO thin films prepared by DC magnetron sputtering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 10, p. 7302–7306, 2017.

ZIÓŁKOWSKI, J.; DZIEMBAJ, L. Empirical relationship between individual cation-oxygen bond length and bond energy in crystals and in molecules. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 291–299, 1985.

## APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA (HALL E 4-PONTAS LINEAR)

### A.1 Método de Efeito Hall

No início do século XVIII, tendo as bases do eletromagnetismo clássico fortemente estabelecidas, concebeu-se como ferramenta de caracterização de materiais, a resistência elétrica, dada pela razão entre a diferença de potencial aplicada ao material e a corrente elétrica que atravessa o mesmo. Visto que esta propriedade depende da geometria da amostra, fica evidente a falha na caracterização, resultando em valores diferentes para amostras de mesmo material.

Buscando então uma propriedade que não fosse dependente de sua geometria, foi definida a resistividade  $\rho$  e condutividade  $\sigma$  (onde  $\rho = \sigma^{-1}$ ), como propriedades intrínsecas do material. Nota-se, porém, que tais propriedades dependem de diversos fatores, como exemplo o método de deposição, visto que em amostras policristalinas o tamanho do grão pode acarretar na variação destas propriedades.

Deste modo, um nível mais profundo de entendimento deu-se com a definição de portadores de carga e mobilidade de portadores, que estando em um nível mais fundamental, dependem do modelo físico aplicado.

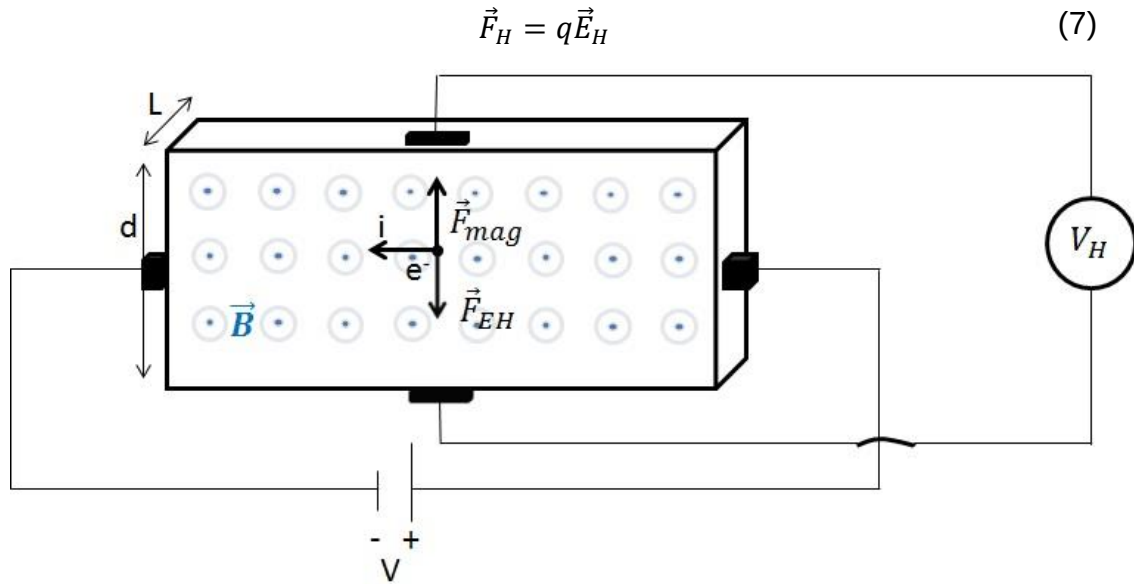
Para a determinação da densidade de portadores é comum o uso do efeito Hall, detectado ao fim do ano de 1879 por Edwin H. Hall durante sua pesquisa de doutorado utilizando-se de uma folha de ouro (HALL, 1879).

O efeito Hall ocorre ao aplicarmos uma determinada corrente em um material imerso em um campo magnético  $\vec{B}$ . Supondo que todos os portadores tenham a mesma velocidade de deriva  $\vec{v}$  e carga  $q$ , surge então uma força de Lorentz, dada por:

$$\vec{F}_{mag} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (6)$$

fazendo com que estes portadores sejam desviados e acumulados em uma direção perpendicular ao plano  $\vec{v}$  e  $\vec{B}$ . Com o surgimento de um campo elétrico denominado

$\vec{E}_H$  (campo elétrico de Hall), surge então uma força de Hall  $\vec{F}_H$  de mesmo módulo e direção, mas com sentido contrário à  $\vec{F}_{mag}$ , conforme figura A.1, onde:



**Figura A.1 – Representação esquemática do Efeito Hall.** Ao aplicar um campo magnético perpendicular ao sentido da corrente elétrica, uma força magnética faz com que as cargas se acumulem em uma das extremidades. Com essa polarização das cargas no material surge então um campo elétrico de hall que permite que se meça a tensão induzida por essa polarização. Fonte: Autor.

igualando-se então estas duas forças temos que:

$$qvB \sin 90^\circ = qE_H \quad (8)$$

sendo a velocidade de deriva:

$$v = \frac{J}{nq} = \frac{i}{nqA} \quad (9)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente,  $n$  o número de portadores e  $A$  a área da secção transversal da amostra temos:

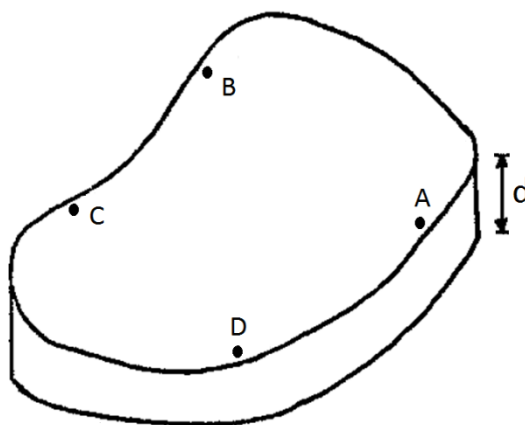
$$E_H = \frac{iB}{nqA} \quad (10)$$

tomando o campo elétrico de Hall  $E_H = V_H/d$ , obtemos o número de portadores como sendo:

$$n = \frac{iB}{V_H q L} \quad (11)$$

Desenvolvido por L. J. van der Pauw em 1958 (PAUW, 1958), o método fornece medidas de resistividade e da constante Hall em uma amostra de formato bidimensional arbitrário (figura A.2). A realização da técnica requer que algumas condições sejam satisfeitas:

- 1) os contatos devem estar dispostos no contorno da amostra;
- 2) os contatos devem ser suficientemente pequenos em relação a amostra;
- 3) a espessura da amostra deve ser homogênea;
- 4) não pode haver buracos ao longo da amostra.



**Figura A.2 – Distribuição dos contatos em uma amostra hipotética para utilização do método de Van der Pauw. Os contatos devem ser dispostos na periferia do material a ser analisado, sua estrutura geométrica terá influência nas medidas e são descritas pela função  $f$  em função da razão das resistências medidas pelos contatos. Fonte: (PAUW, 1958).**

Utiliza-se então quatro contatos, onde através de dois deles passa uma corrente definida, e os outros dois realiza-se a medida da tensão induzida nos contatos. Aplicando-se então uma corrente nos contatos A e B, e medindo-se a diferença de potencial entre os contatos D e C, define-se então uma resistência medida como:

$$R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad (12)$$

a resistividade pode então ser calculada como a média da ciclagem dos contatos e invertendo-se a corrente em todas as ciclagens como:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln(2)} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (13)$$

onde a função  $f(R_{AB,CD}/R_{BC,DA})$  satisfaz a relação:

$$f \cosh^{-1} \left[ \frac{1}{2} \exp \left( \frac{\ln 2}{f} \right) \right] = \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \quad (14)$$

como mostra a figura A.3.

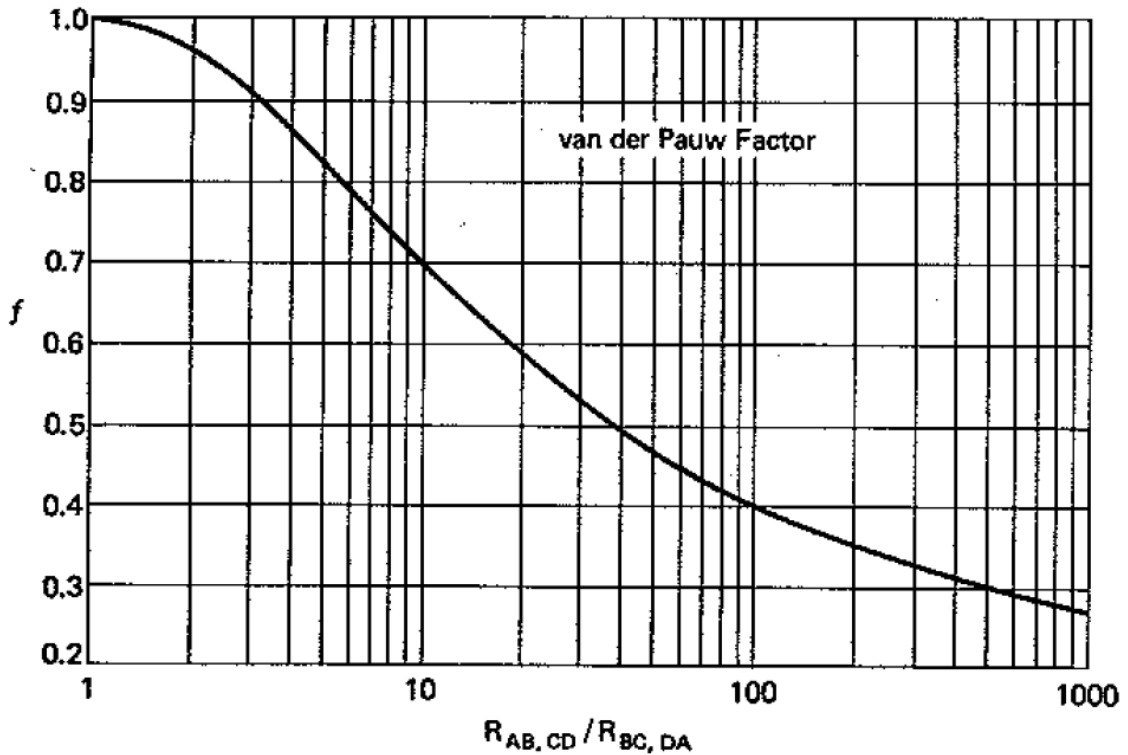


Figura A.3 – Representação de  $f$  em função da razão entre as resistências  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ . Fonte: (PAUW, 1958)

Medindo-se então a variação da resistência  $R_{BD,AC}$  ( $\Delta R_{BD,AC}$ ) ao aplicar um campo magnético perpendicular a superfície da amostra, pode-se encontrar a mobilidade Hall expressa pela equação:

$$\mu_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{BD,AC}}{\rho} \quad (15)$$

ou em termos da constante Hall como:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} = \sigma R_H \quad (16)$$

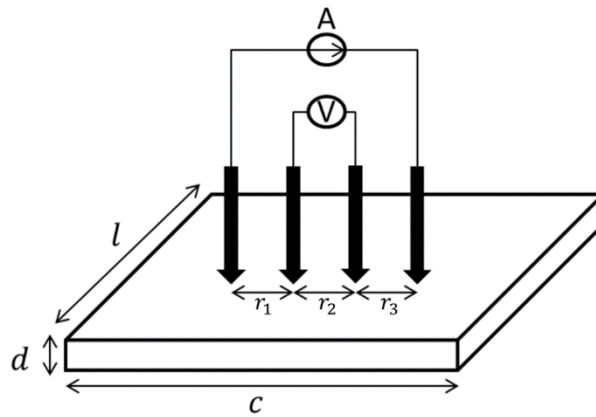
O equipamento utilizado (Hall Ecopia HMS-3000) possui contatos de ouro os quais farão a injeção de corrente elétrica e as medidas de tensões

Para realizar as medidas Hall, em primeira instância é feita uma curva  $V_x I$  para verificar a corrente a ser injetada na amostra sem que esta ultrapasse o limite de tensão (10V) necessário para isso. Com a corrente a ser utilizada estabelecida, passa-se para as medições de Hall, primeiramente sem o campo magnético, que trará informações acerca da resistividade (equação 13); logo após é feita medidas com o campo magnético fim de se aferir a mobilidade dos portadores (equação 15). Com tais dados estipula-se uma constante Hall que está intimamente relacionada com a densidade de portadores ( $R_H = 1/ne$ ).

## A.2 Método de 4-pontas linear

Conhecida na geofísica como método de Wenner, foi originalmente proposto para medir-se a resistividade elétrica do globo terrestre por F. Wenner em 1915 (WENNER, 1915), e adotado por L.B. Valdes em 1954 para realizar medidas de resistividade elétrica em *waffers* semicondutores.

Dentre as diversas configurações para a disposição das pontas de prova, a mais usual é em linha com as pontas de prova equidistantes. Ao injetar-se a corrente, surge nestas pontas de prova uma resistência de contato e uma de dispersão em cada ponta; porém nas pontas as quais irá medir-se a tensão, não aparecem estas resistências, pois a medida efetua-se com um potenciômetro o qual não passa corrente, ou por um voltímetro de alta impedância.



**Figura A.4 – Representação da medida de 4 pontas. Os contatos externos são responsáveis por aplicar uma corrente fixa através de uma fonte de corrente, os contatos internos tem a função de medir a tensão no filme. Fonte: Autor.**

O método consiste em injetar na amostra uma determinada corrente elétrica em dois terminais, e medir a tensão nos outros dois conforme figura A.4.

A tensão  $V$  de um eletrodo com corrente  $I$  a uma distância  $r$  num material com resistividade  $\rho$  é dada por:

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (17)$$

Considerando o caso de uma amostra relativamente grande comparada as distâncias  $r$  e cuja espessura é muito menor que estas distâncias, podemos expressar a resistividade como:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_1 + r_2} - \frac{1}{r_2 + r_3}} d \quad (18)$$

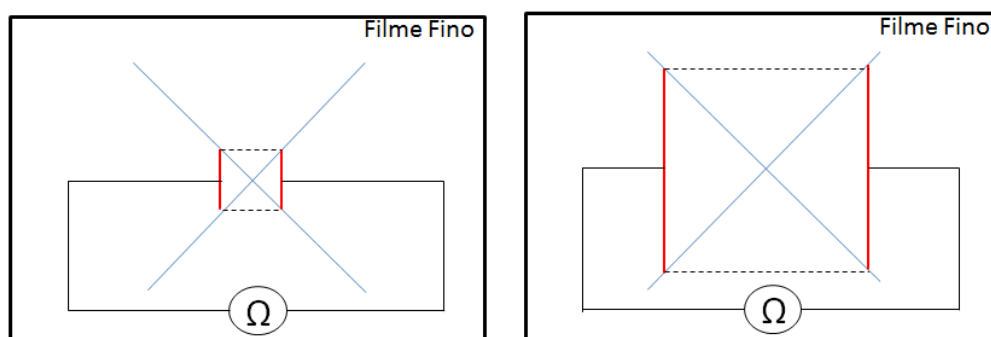
Como as pontas de prova são equidistantes, reduz-se a expressão 18 por:

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi r d \quad (19)$$

Dividindo-se então a resistividade encontrada pela espessura da amostra temos como definição uma resistência de superfície denominada resistência de folha (HOFFMAN, 1976) descrita como:

$$R_s = \frac{V}{I} 2\pi r \quad (20)$$

cuja unidade de medida é  $\Omega/\square$  ou  $\Omega/sq$  (ohm por quadrado). Esta medida, diferentemente da medida de resistência convencional, independe dos parâmetros geométricos da amostra. Isso significa que independente do tamanho do quadrado, ao traçarmos eletrodos nas faces paralelas deste hipotético quadrado (cujo o tamanho dos eletrodos é igual a distância entre eles), obter-se-á o mesmo valor. A figura A.5 fornece uma representação desta medida.



**Figura A.5 – Representação da unidade de medida de resistência de folha ( $\Omega/\square$  ou  $\Omega/sq$ ). Para qualquer uma das medidas, a resistência obtida será a mesma. Fonte: Autor**

O método da sonda 4-pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade em materiais semicondutores.

## APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA (UV-Vis-NIR)

A técnica de espectroscopia de transmitância UV-Vis-NIR visa medir a intensidade da luz transmitida em cada comprimento de onda específico, indo do ultravioleta, passando pelo visível e chegando até o infravermelho.

Para realização das medidas espectroscópicas, utilizou-se um espectrômetro PerkinElmer LAMBDA 750, que consiste em duas lâmpadas, uma de tungstênio e uma de deutério, que varrem desde o ultravioleta médio (190nm) até o infravermelho próximo (3200nm) onde uma grade de difração separa cada comprimento de onda e um conjunto de espelhos divide o feixe em dois, um de referência e um a atravessar a amostra. Antes de se fazer a medida na amostra propriamente dita, é feito primeiro o ajuste do branco (faz-se a medição sem amostra para que esta seja dada como feixe de referência  $I_0$ ), para então realizar a medida na amostra onde teremos o feixe transmitido  $I$ , e através da razão destas intensidades, obtêm-se o percentual de luz transmitido pela amostra como sendo:

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (21)$$

onde  $I$  é o feixe que atravessa a amostra e  $I_0$  é o feixe de referência.

No caso da espectrometria de reflectância, os feixes são encaminhados a uma esfera integradora, onde a amostra é posicionada com um ângulo específico em relação ao feixe.

A fim de se estimar o band-gap da amostra, partindo da equação 53 e tendo que a intensidade transmitida é expressa como:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (22)$$

e substituindo a equação 22 na equação 21, estimou-se o coeficiente de absorção pelo método de Tauc (TAUC, 1968; FOX, 2010)  $\alpha$  através da equação:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (23)$$

donde obteve-se o band-gap conforme apresenta-se na Figura 3.5 (b), extrapolando a curva até cruzar o eixo de energia. Nota-se que o expoente do  $\alpha$  é 2, visto que a estrutura cristalina do ZnO dispõe de um band-gap direto.

No espectro de transmissão, a janela de transmissão óptica é limitada na borda da esquerda (menores comprimentos de onda) por transições interbandas (excitações dos elétrons na banda de valência para a banda de condução) enquanto que a borda da direita (maiores comprimentos de onda) é limitada por oscilações coletivas dos elétrons (plasmons) que pode ser expressa pela teoria clássica de Drude como:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (24)$$

onde  $\omega_p$  é a frequência de oscilação dos plasmons,  $n$  é a densidade dos portadores,  $e$  é a carga elementar,  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores, e  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_0$  são a permissividade relativa e a do vácuo respectivamente (ELLMER, 2012).

## APÊNDICE C – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL (XRD)

A radiação eletromagnética, em especial o raio-x (descoberta em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen), tem sido amplamente utilizada na investigação da estrutura atômica de diversos tipos de materiais. Em 1912, Sir William Lawrence Bragg analisou os trabalhos de Friedrich, Knipping e Laue, e concluiu que os diagramas apresentados poderiam ser atribuídos à difração de raios-x pelos planos atômicos dos cristais (BRAGG, 1913).

Ao interagir com os elétrons ou íons arranjados em uma estrutura cristalina o feixe de raio-x é difratado, em especial, se o comprimento de onda deste feixe for semelhante às distâncias características da estrutura cristalina. Como tais estruturas possuem parâmetros de rede da ordem de 0,1 nm, é usual utilizar-se de elementos como Cu, Fe ou Cr, que emitem comprimentos de onda de 0,1540 nm, 0,1936 nm e 0,2290 nm respectivamente.

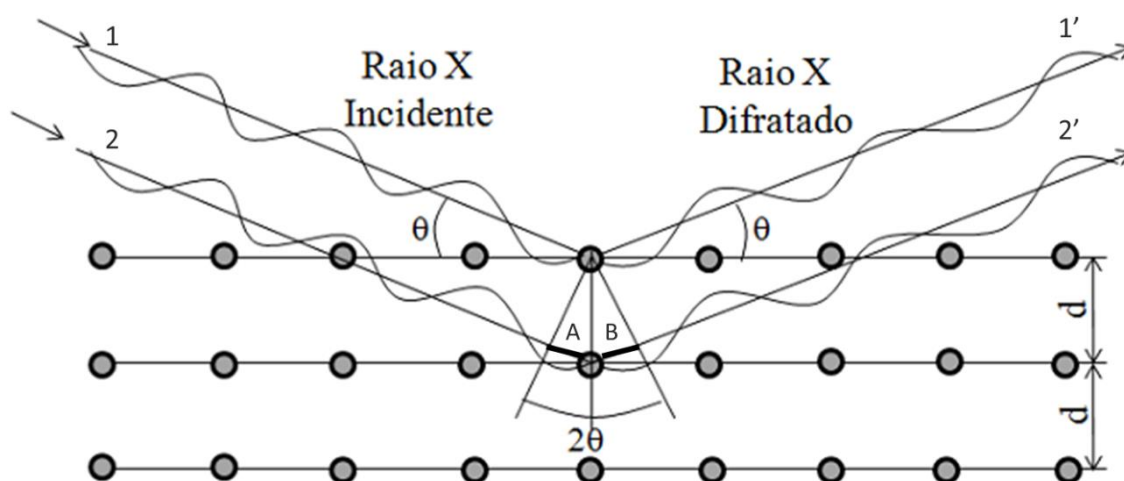


Figura C.1 – Representação esquemática para obtenção da lei de Bragg. Ondas eletromagnéticas de comprimento de onda comparável à distância entre os planos cristalinos são refletidas pelos planos consecutivos. A diferença entre os caminhos óticos dos dois raios é  $2d \sin \theta$ . Para que haja uma diferença de fase entre os raios iguais a  $2\pi$  a condição de Bragg deverá ser satisfeita ocasionando uma interferência construtiva das ondas. Fonte: adaptado de (CALLISTER, 2002)

Obtida através de argumentos geométricos, a interferência construtiva destas ondas difratadas podem ser expressas pela lei de Bragg. A partir da representação da

figura C.1, tendo os feixes incidentes 1 e 2 o mesmo comprimento de onda e fase, ao serem espalhados por dois átomos em planos cristalinos diferentes separados por uma distância  $d$ , o feixe 2 percorre a distância  $\overline{AB}$  que pode ser expressa como  $2d \sin \theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe incidente (ângulo de espalhamento). Para que haja interferência construtiva, os feixes difratados 1' e 2' devem chegar ao mesmo ponto possuindo a mesma fase; para tanto, faz-se necessário que a diferença no caminho percorrido seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, satisfazendo assim a lei de Bragg escrita como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (25)$$

onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $n$  é o número do harmônico,  $d$  é a distância entre os planos atômicos e  $\theta$  é o ângulo entre estes planos e a direção de propagação da onda.

O caso apresentado, faz referência à geometria utilizada em experimentos do tipo Bragg-Brentano (figura C.1), também conhecida como  $\theta - 2\theta$ , donde o ângulo de incidência e de detecção variam igualmente.

Como a técnica Bragg-Brentano possui uma profundidade de penetração relativamente alta comparada à espessura dos filmes finos preparados, torna-se mais interessante o uso de outro tipo de geometria no qual o ângulo de incidência é mantido fixo a um baixo ângulo. Conhecida também como Difração Assimétrica, pelo fato de apenas o detector mover-se, esta técnica é indicada pelo fato de extraírem-se informações apenas do filme, sem influência do substrato.

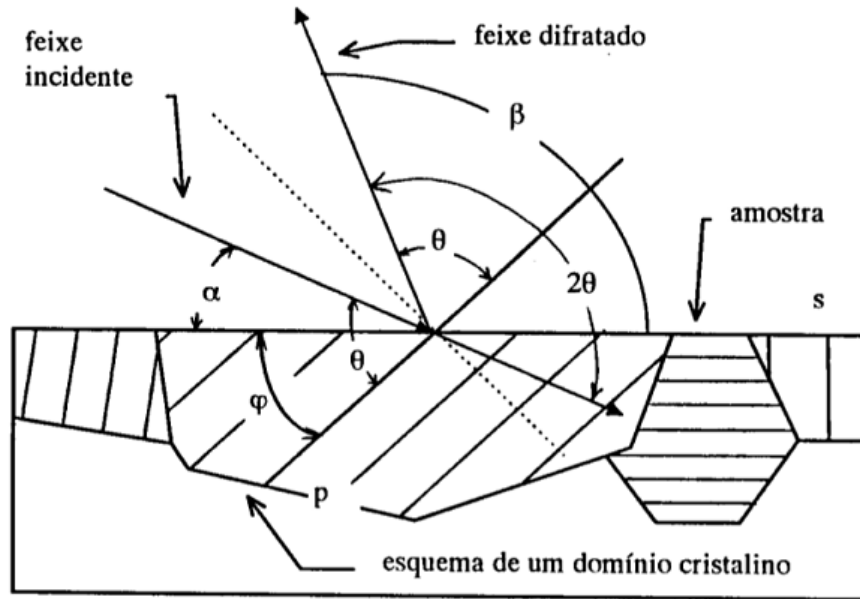


Figura C.2 – Representação da difração de raio-x à baixo ângulo em um material policristalino. Observe-se os diferentes planos cristalinos em cada ponto da amostra e como o feixe será difratado por cada plano de orientação cristalina diferente. Fonte: (CULLITY; STOCK, 2001).

A figura C.2 ilustra esse tipo de técnica, onde  $\alpha$  representa o ângulo entre o feixe incidente e a superfície  $s$  da amostra, com  $p$  sendo um conjunto de planos difratadores  $hkl^*$  de um determinado domínio cristalino. A relação entre o ângulo de incidência  $\alpha$ , o ângulo difratado  $\beta$  e o ângulo de espalhamento  $2\theta$  dá-se por:

$$\beta = 2\theta - \alpha \quad (26)$$

Define-se então um ângulo azimutal  $\varphi_{hkl}$  referente à inclinação dos planos  $hkl$  que satisfazem a condição de Bragg em  $\theta_{hkl}$  como:

$$\varphi_{hkl} = \theta_{hkl} - \alpha \quad (27)$$

Tendo que os domínios cristalinos num material policristalino dispõem de orientação aleatória, pode-se observar para qualquer valor  $\alpha$  a reflexão de cada conjunto de planos que satisfaçam a relação de Bragg.

Portanto, a escolha do ângulo de incidência dar-se-á pela espessura do filme visando à eliminação das contribuições oriundas do substrato. Sendo a intensidade

---

\* Denominados índices de Miller

difratada por uma camada de espessura  $dx$  localizada a uma profundidade  $x$  assume a forma:

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \alpha} \exp \left[ -\mu x \left( \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] dx \quad (28)$$

pode-se então inferir um ângulo  $\alpha$  tal que a fração de feixe de raio-x atingindo o substrato seja desprezível, onde  $a$  é a fração da amostra contendo as partículas com a orientação correta para a difração,  $b$  é a fração de energia incidente que é difratada por uma unidade de volume e  $\mu$  é o coeficiente de atenuação do material (CULLITY; STOCK, 2001).

A tensão residual nos filmes AZO / PET também foi avaliada usando a seguinte equação 29:

$$\varepsilon = \frac{(C_{filme} - C_{bulk})}{C_{bulk}} \quad (29)$$

onde  $C_{filme}$  é o parâmetro de rede obtido do difractograma do filme sintetizado e  $C_{bulk}$  é o parâmetro de rede do ZnO em massa.