



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME  
SEMICONDUTOR DE ZnO:Al PELO MÉTODO  
SOL-GEL**

**Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus**

**Belo Horizonte-MG  
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME  
SEMICONDUTOR DE ZnO:Al PELO MÉTODO  
SOL-GEL**

**Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus**

Monografia apresentada ao Curso de  
Química Tecnológica do CEFET-MG como  
parte das exigências da disciplina Trabalho  
de Conclusão de Curso II (TCC II).

**Orientador:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Angela de Mello  
Ferreira

**Banca Examinadora:**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Angela de Mello Ferreira (orientador)**

**Prof<sup>ª</sup> Dra. Elenice Cavichioli Borba**

**Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado**

**Belo Horizonte-MG  
2013**

## **AGRADECIMENTOS**

Após muito esforço, gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para esse trabalho e, em especial:

À Deus, que sempre me ajuda nos momentos mais difíceis.

À Profa. Dra. Ângela pela oportunidade de trabalhar juntos e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Gilson, a Elenice e a toda equipe do CETEC-MG pelos conhecimentos adquiridos e pelas medidas de resistividade.

À Profa. Dra. Elaine por permitir o tratamento térmico e pela atenção e disponibilidade.

Ao Paulo pelas medidas de DRX e por toda sua paciência.

Aos meus pais pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À minha namorada Verônica por todo amor, amizade e companheirismo.

À toda minha família por me fazer tão feliz.

Obrigado por tudo.

## LISTA DE ABREVIATURAS

ZnO – Óxido de zinco  
ZnO:Al – Óxido de zinco dopado com alumínio  
AZO – Óxido de zinco dopado com alumínio  
Al – Alumínio  
In – Índio  
Ga – Gálio  
ITO – Óxido de índio e estanho  
H<sub>2</sub> – Hidrogênio  
eV – Elétron-volt  
Ω – Ohm  
cm – Centímetro  
TCO – Óxido transparente condutor  
CVD – Deposição química a vapor  
keV – Quilo elétron-volt  
mm – Milímetro  
n-Si – Silício tipo n  
ZnS – Sulfeto de zinco  
Å – Ângstrom  
GaN – Nitreto de Gálio  
LED – Diodo emissor de luz  
LS – Diodo a laser  
B – Boro  
F – Flúor  
cm<sup>2</sup> – Centímetro quadrado  
V – Volt  
s – Segundo  
°C – Grau Celsius

g – Grama

mL – Mililitro

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CETEC-MG – Centro Tecnológico de Minas Gerais

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

DEA – Dietanolamina

M – Molaridade

%m/m – Porcentagem massa massa

nm – Nanômetro

$\lambda$  – Comprimento de Onda

$\theta$  – Teta

° – Graus

DRX – Difração de Raios X

Cu – Cobre

$E_{g-Tauc}$  - Band Gap Ótico

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

%T - % de Transmitância

mA –Miliampére

$\mu$ A – Microampére

$r_{Zn}^{2+}$  - Raio Atômico do Zinco

$r_{Al}^{3+}$  - Raio Atômico do Alumínio

FWHM – Full width at half maximum (Altura máxima de meia banda)

e-beam – Evaporação por Feixe de Elétrons

HIT - Heterojunction with Intrinsic Thin layer

## LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 – Esquema da Transição sol-gel. Fonte: MORAIS (2002) modificado.....	5
Figura 2 – Etapas do processo de dip-coating. Fonte: SILVA (2001) modificado.....	7
Figura 3 – Processo de Dip-coating no estado estacionário. Fonte: SILVA (2001). .....	7
Figura 4 – Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos. Fonte: HIRATSUKA et al. (1995) modificado. ....	8
Figura 5 – Representação esquemática da deposição do filme utilizando a técnica de spin-coating. Fonte: VILAR (2004).....	9
Figura 6 – Formação de aerogel e xerogel. Fonte: MORAIS (2002).....	10
Figura 7 – Representação esquemática de uma estrutura de ZnO tipo Wurtzita com seus respectivos parâmetros de rede ( $a=b\neq c$ ). As esferas em cinza representam átomos de oxigênio e em preto, átomos de Zinco. Fonte: WANG (2006).....	11
Figura 8 – Processo de dip-coating para deposição dos filmes.....	25
Figura 9 – Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas colineares. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida. Fonte: GUIMARÃES (2013). .....	28
Figura 10 – Aspecto das soluções preparadas.....	29
Figura 11 – a) Solução Antes da adição de Dietanolamina, b) Após a adição de Dietanolamina.....	30
Figura 12 – Aspecto dos filmes de ZnO e ZnO:Al obtidos. ....	31
Figura 13 – Espectro na região do ultravioleta e do visível para as amostras 1 a 6.....	32
Figura 14 – Variação do número de recobrimentos.....	34
Figura 15 – Variação da concentração de alumínio. ....	35
Figura 16 – Espectro de transmitância das amostras 26 a 29 na região UV-Vis com diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	36
Figura 17 - Variação da Resistividade com a %Al/Zn. ....	38

Figura 18 – Variação da Resistividade com o Número de Recobrimentos (Amostras 8, 9 e 10).....	39
Figura 19 – Difratoograma das amostras de ZnO e ZnO:Al. ....	42
Figura 20 – Difratoograma na região de 30 a 40 ° 2θ, evidenciando a diferença de intensidade dos picos com a variação da concentração de alumínio. ....	43
Figura 21 – Variação do tamanho do cristalito com a concentração de alumínio obtido pelo software do equipamento SHIMADZU 7000.....	44
Figura 22 – Difratoograma na região de 30 a 40 ° 2θ, evidenciando a diferença de intensidade dos picos com a variação do número de recobrimentos. ....	45
Figura 23 – Difratoograma das amostras 26 a 29. ....	46
Figura 24 – Difratoograma na região de 30 a 40 ° 2θ, para as amostras 26 a 29. ....	47

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Principais parâmetros e propriedades obtidos dos artigos relacionados a obtenção de ZnO:Al por sol-gel. ....	16
Tabela 2 – Especificações dos reagentes utilizados.....	23
Tabela 3 – Especificações dos equipamentos utilizados.....	23
Tabela 4 – Parâmetros variados durante o processo de obtenção das amostras de ZnO e ZnO:Al.....	30
Tabela 5 – Valores de band gap calculados através da extrapolação da região linear da curva $(h\nu \cdot \alpha)^2$ versus energia .....	35
Tabela 6 – Valores de resistividade obtidos pelo método de 4 pontas. ....	37
Tabela 7– Parâmetros variados durante o processo de obtenção das novas amostras de ZnO:Al. ....	40
Quadro 1 – Comparação entre as técnicas de deposição: evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma e sol-gel. ....	49

## RESUMO

### **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME SEMICONDUTOR DE ZnO:Al PELO MÉTODO SOL-GEL**

**JESUS, M. A. M. L.; FERREIRA, A. M.; GUIMARÃES, G. R.**

Filmes finos de ZnO têm sido uma área ativa de pesquisa devido a suas propriedades únicas e aplicações como filme transparente condutor (TCO) em células solares e outros dispositivos eletrônicos. O TCO deve ter baixa resistividade, transmitância elevada na região visível e elevada estabilidade contra o calor. É bastante conhecido que a dopagem diminui significativamente a resistividade do ZnO, sendo os principais dopantes utilizados o alumínio e o hidrogênio. Dentre as técnicas para obtenção do ZnO:Al o método sol-gel tem sido largamente utilizado devido a facilidade em realizar o recobrimento em qualquer forma ou área desejada, fácil controle da composição da solução, da dopagem e da homogeneidade a nível molecular resultando em um material de alta pureza e com propriedades desejáveis. Assim, neste trabalho foram obtidas amostras de ZnO:Al pelo método sol-gel, com diferentes quantidades do dopante Al, diferentes temperaturas de calcinação e diferentes número de recobrimentos. As propriedades ópticas, elétricas e estruturais das amostras foram caracterizadas e comparadas com as de filmes de ZnO:Al hidrogenados obtidos pela técnica de e-beam assistido por plasma. As técnicas também foram comparadas a fim de se avaliar a mais adequada na obtenção do filme. As amostras foram obtidas pelo processo de dip-coating, variando-se primeiramente a %Al/Zn de 0 a 2,0 e o número de recobrimentos de 3 a 6. A influência da temperatura na qualidade do filme foi avaliada através de tratamentos térmicos no intervalo de 450 a 600 °C em passos de 50°C. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia de UV-Vis, 4 pontas para avaliação da resistividade e difração de raios X. Foram obtidos filmes com boa homogeneidade e transmitância maior que 80% na região do visível. Na extremidade da região do ultravioleta observou-se uma variação na intensidade à medida que a concentração de alumínio aumentava e um pequeno aumento no band gap, evidenciando o deslocamento Moss-Burstein. Não foi observada uma variação significativa nos espectros de transmissão com a variação das temperaturas de tratamento térmico. A concentração de 1,0%Al/Zn levou as menores resistividades, sendo que o filme com 1,0%Al/Zn e 6 recobrimentos apresentou a menor resistividade ( $1,87 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Observou-se que quanto maior o número de recobrimentos menor a resistividade do filme, pois um número maior de recobrimentos favorece o crescimento colunar das partículas, o que diminui a resistividade. Todas as amostras se apresentaram cristalinas com estrutura hexagonal do tipo wurtzita (fase Zincita) e orientadas aleatoriamente. A falta de uma orientação preferencial na direção (002) foi associada a resistividade do filme. Observou-se que a intensidade dos picos no difratograma e o tamanho do cristal diminuíram com o aumento da %Al/Zn, pois o Al deteriora a cristalinidade dos filmes. Nenhuma diferença significativa na intensidade dos picos com as diferentes temperaturas de tratamento térmico foi observada. As técnicas sol-gel e e-

beam se mostraram viáveis na obtenção de filmes de ZnO:Al semicondutores, cristalinos e com alta transparência. A determinação de qual técnica é mais adequada para a obtenção desse TCO dependerá da aplicação do mesmo.

**Palavras-chave:** Óxido de zinco dopado com alumínio, óxido transparente condutor, sol-gel.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Técnicas de deposição de filmes finos</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 Processo Sol-gel</b> .....	<b>4</b>
<b>2.3 Processos de Recobrimento via Sol-gel</b> .....	<b>6</b>
<b>2.4 Filmes de ZnO</b> .....	<b>10</b>
2.4.1 Aplicações dos Filmes de ZnO .....	11
2.4.2 Dopantes para o ZnO .....	12
2.4.3 Propriedades do ZnO:Al como óxido transparente condutor .....	14
<b>2.5 Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>19</b>
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>22</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1 Preparação dos Substratos</b> .....	<b>24</b>
<b>4.2 Preparação dos Sóis</b> .....	<b>24</b>
<b>4.3 Processo de Recobrimento</b> .....	<b>25</b>
<b>4.4 Tratamento Térmico</b> .....	<b>26</b>
<b>4.5 Caracterização das Amostras</b> .....	<b>26</b>
4.5.1 Difratomia de Raios X .....	26
4.5.2 Espectroscopia de UV-Visível.....	26
4.5.3 Medidas de Resistividade.....	27
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>5.1 Obtenção dos Filmes de ZnO e ZnO:Al</b> .....	<b>29</b>
<b>5.2 Propriedades Ópticas</b> .....	<b>31</b>
<b>5.3 Propriedades Elétricas</b> .....	<b>37</b>
<b>5.4 Propriedades Estruturais</b> .....	<b>42</b>
<b>5.5 Comparação dos Resultados e das Técnicas de Deposição</b> .....	<b>48</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>51</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>52</b>
<b>8. ANEXOS</b> .....	<b>58</b>
<b>8.1 Anexo 1 – Card Zincita</b> .....	<b>58</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxido de zinco (ZnO) têm sido uma área ativa de pesquisa devido a suas propriedades únicas e aplicações. O ZnO é um semicondutor com largo band gap (3,37 eV) e tem sido investigado extensivamente para várias aplicações, tais como filmes transparentes condutores para células solares, dispositivos de onda acústica de superfície (SAW) e dispositivos opto-eletrônicos. O filme transparente condutor deve ter baixa resistividade, transmitância elevada na região visível e elevada estabilidade contra o calor. É bem conhecido que a dopagem química influencia grandemente as propriedades elétricas e ópticas de ZnO. Filmes finos de ZnO dopados com Al, In e Ga são um dos mais promissores óxidos transparente condutores para aplicações avançadas, tais como monitores, dispositivos electrocrômicos, entre outros. Entretanto os íons  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  são considerados os melhores dopantes por possuírem raio atômico próximo ao do  $\text{Zn}^{2+}$ . Outro dopante que vem sendo estudado recentemente é o hidrogênio. Quando o hidrogênio está ligado numa posição intersticial no ZnO, este atua como um doador raso de portadores e muitos resultados revelam uma melhora da condutividade com a incorporação de hidrogênio durante o crescimento do filme ou durante um pós-tratamento com hidrogênio in situ em filmes de ZnO não dopados.

A película de óxido de índio e estanho como um filme transparente condutor tem sido amplamente utilizada devido a suas boas propriedades ópticas e elétricas. No entanto, existem problemas como o custo elevado, baixa estabilidade ao plasma de  $\text{H}_2$  e toxicidade. Devido a sua não-toxicidade, baixo custo, estabilidade térmica / química elevada e disponibilidade de recursos, os filmes finos de ZnO dopado com alumínio (AZO) são intensivamente estudados para substituir os filmes de óxido de índio e estanho (ITO) nas aplicações já mencionadas. É desejável que os filmes depositados apresentem alta transmitância na região visível do espectro, maior que 85 %, e resistividade elétrica da ordem  $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$  para aplicação como TCO em células solares e outros dispositivos eletrônicos.

Diversas técnicas tais como sputtering, spray pirólise, deposição química a vapor, evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma e método sol-gel têm sido relatadas para a deposição de filmes finos de AZO. Entre elas se destaca a técnica de sol-gel que oferece a possibilidade de recobrimento dos filmes em área pequena e grande, a um baixo custo para aplicações tecnológicas, eliminando a necessidade de usar sistemas à vácuo. As técnicas de deposição física, como a evaporação por feixe de elétrons (e-beam) assistida por plasma, geralmente necessitam de sistemas de vácuo de maior custo. A técnica e-beam assistida por plasma permite deposições em grandes áreas, com altas taxas de deposição e baixo custo. No caso do emprego em células solares fotovoltaicas, gera um plasma com espécies de baixa energia que causam um menor dano ao substrato de silício. Nesse contexto existe uma carência de estudos que comparam as propriedades ópticas, elétricas e estruturais do ZnO:Al obtido por diferentes técnicas. Um outro aspecto que também necessita ser melhor investigado é avaliar o efeito da proporção dos dopantes nas propriedades do filme obtido.

Assim, neste trabalho foram obtidas amostras de ZnO:Al pelo método sol-gel, com diferentes quantidades do dopante Al. As amostras produzidas foram comparadas com amostras de ZnO:Al hidrogenadas com diferentes quantidades de hidrogênio, produzidas pela técnica de evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma. Este trabalho trata da obtenção de filmes de ZnO:Al (AZO) pelo processo sol-gel e caracterização dos mesmos cujas propriedades ópticas, elétricas e estruturais serão comparadas com as de filmes de ZnO:Al hidrogenados obtidos pela técnica de evaporação por feixe de elétrons.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Técnicas de deposição de filmes finos**

Várias técnicas físicas como sputtering, evaporação por feixe de elétrons (e-beam), spray pirólise e químicas como sol-gel, deposição química a vapor (CVD) têm sido utilizadas na obtenção de filmes de óxidos metálicos como o ZnO.

Nas técnicas de deposição física, a deposição por feixe de elétrons permite deposições em grandes áreas, com altas taxas de deposição e baixo custo-benefício, além de, no caso do emprego em células solares fotovoltaicas, gerar um plasma com espécies de baixa energia que causam um menor dano ao substrato de silício (GUIMARÃES, 2013). Essa técnica consiste em um feixe de elétrons de alta energia (5 a 30 keV), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético, o qual bombardeia o material a ser evaporado. O feixe de elétrons pode fundir e evaporar qualquer material. Podem-se alcançar taxas de deposição de até 0.5 mm/min. O material fonte é colocado em um cadinho resfriado. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza (TATSCH, 2002). Já na evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma, um plasma com mistura de hidrogênio e argônio é gerado na região entre a fonte e o substrato, pela aplicação de um campo elétrico ao gás (inerte ou reativo) em ambiente de vácuo. Dessa forma, a assistência de plasma na técnica de evaporação por feixe de elétrons tem a grande vantagem de criar espécies reativas, favorecendo a formação do filme e possibilitando bons resultados na deposição; além de poder ser usado para limpeza do substrato antes da deposição (GUIMARÃES, 2013).

Nas técnicas de deposição química o processo sol-gel se destaca por permitir a preparação de materiais em várias formas como materiais particulados, filmes finos, monólitos, entre outros, com propriedades desejáveis, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e

mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza (BRINKER et al., 1990). Os principais conceitos e fundamentos dessa técnica e a formação de filmes finos de ZnO:Al com alta transmitância e baixa resistividade a partir da mesma, serão discutidos mais detalhadamente nos próximos tópicos dessa revisão. As características dos filmes de ZnO e os principais dopantes incorporados no mesmo também serão discutidos em maior detalhe.

## **2.2 Processo Sol-gel**

Segundo BRINKER et al. (1990) o processo sol-gel é baseado na polimerização inorgânica, ou seja, uma transição da solução em forma coloidal "sol" para um estado semi-sólido rico em líquido "gel", em que uma molécula alcança dimensões macroscópicas as quais se estendem por toda solução.

O processo sol-gel é realizado por dois métodos: pelo método coloidal, em que ocorre a desestabilização de um sol, o qual é uma dispersão estável de partículas coloidais em uma fase líquida, para se formar um gel por variação de pH e temperatura. Neste processo se utiliza como precursores alcóxidos metálicos ou espécies contendo ânions acetilacetatos, oxalatos, acetatos, cloretos e nitratos metálicos na obtenção de óxidos simples ou multicomponentes (SILVA, 2004). O processo de gelificação é, resultado da agregação de partículas e ocorre à medida que o sol envelhece. O outro processo consiste da polimerização de um composto precursor hidrolisado, resultando em um gel polimérico (BRINKER et al., 1990).

De acordo com HIRATSUKA et al. (1995) a transição sol-gel é o fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução, transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. A transição sol-gel inicia quando fragmentos sólidos são formados em que os mesmos crescem até estenderem por toda a solução. Esse processo é melhor visualizado através da Figura 1.

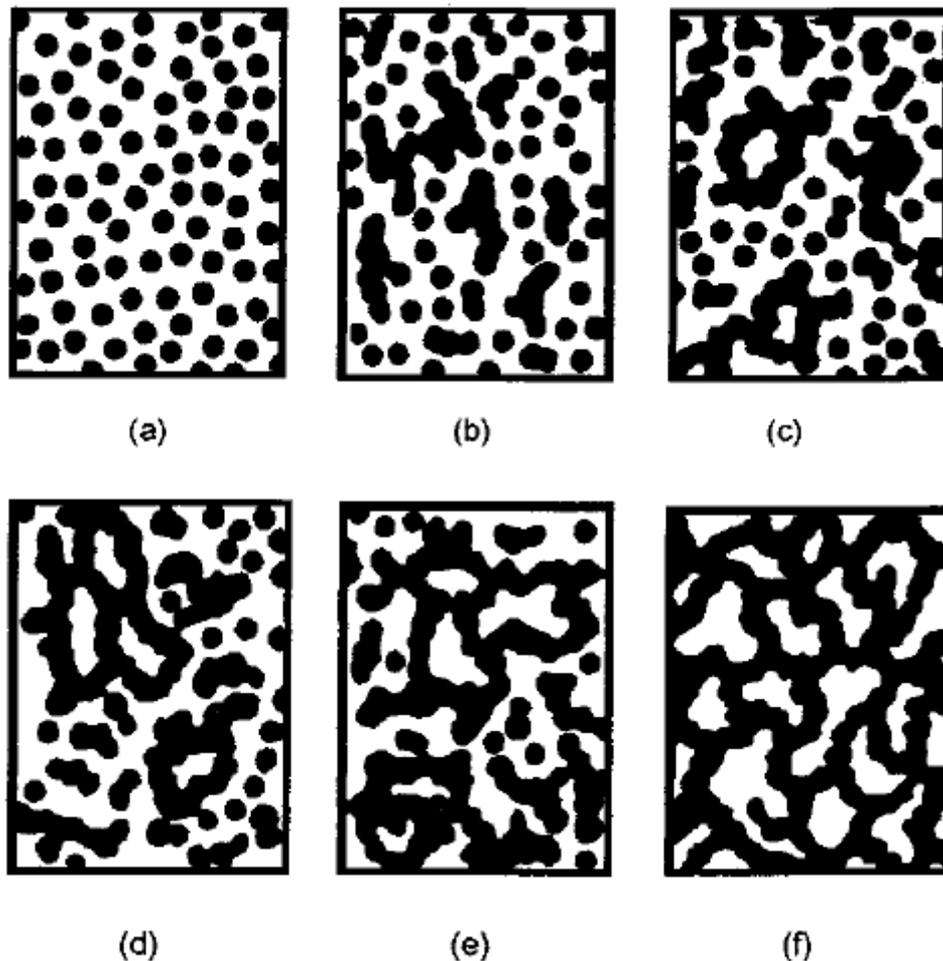


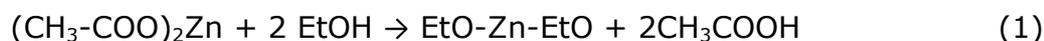
Figura 1 – Esquema da Transição sol-gel. Fonte: MORAIS (2002) modificado.

Inicialmente o sistema é formado por partículas coloidais dispersas (a) que se ligam gerando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de micro-gel (c). O sistema adquire um comportamento elástico no momento em que aproximadamente metade do volume total apresenta regiões estruturadas (d). Após essa etapa as regiões estruturadas crescem juntamente formando uma rede que se estende por todo o volume do sistema (MORAIS, 2002). Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire caráter elástico e mesmo após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida HIRATSUKA et al. (1995).

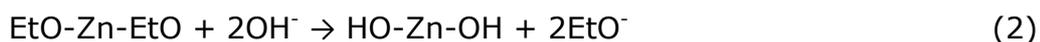
A transição de sol para gel é denominada de processo de gelificação e é baseada em reações de hidrólise e condensação. Na obtenção de óxido de zinco por sol-gel, que é o foco deste trabalho, ocorre basicamente as

seguintes etapas, como descrito por Bahnemann et al. (1987) e Spanhel et al. (1991) na preparação de ZnO em meio alcoólico:

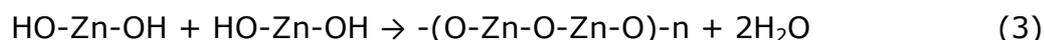
1) Formação de um precursor metalorgânico pela reação de acetato de zinco com etanol.



2) Hidrólise básica do precursor.



3) Formação de ZnO através de uma reação de condensação.



De acordo com esses autores, é de grande importância a reação ser realizadas em meio alcoólico para se promover a formação do precursor metalorgânico e levar posteriormente a formação de ZnO.

### **2.3 Processos de Recobrimento via Sol-gel**

A deposição dos filmes no método sol-gel é realizada por dois processos principais: dip-coating (deposição por imersão e emersão do substrato) e spin-coating (deposição por rotação do substrato). Um dos aspectos mais importantes nesses processos é que a solução coloidal seja ideal para a preparação de filmes. A vantagem do processo sol-gel comparado a outros processos é que o mesmo requer menos equipamentos e é mais econômico, mas a vantagem mais importante é a capacidade de um controle preciso do arranjo local e morfologia dos filmes depositados, além da espessura e área dos mesmos (SILVA, 2001).

O processo de dip-coating normalmente é dividido em quatro etapas: (1) imersão, (2) emersão, (3) deposição e drenagem, (4) evaporação. (Figura 2). Quando se utiliza solventes voláteis, como alcoóis, a etapa de evaporação geralmente ocorre juntamente a imersão, emersão e deposição.

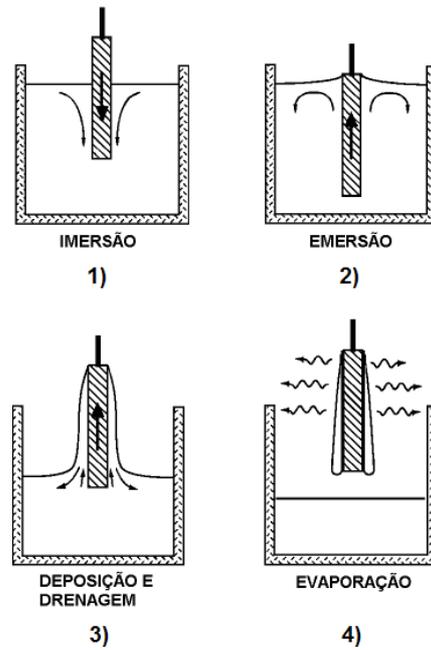


Figura 2 – Etapas do processo de dip-coating. Fonte: SILVA (2001) modificado.

A Figura 3 mostra o processo de dip-coating em estado estacionária, evidenciando a sequência de estruturação que se resulta do processo de drenagem e conseqüente evaporação de solvente e reações de polimerização.

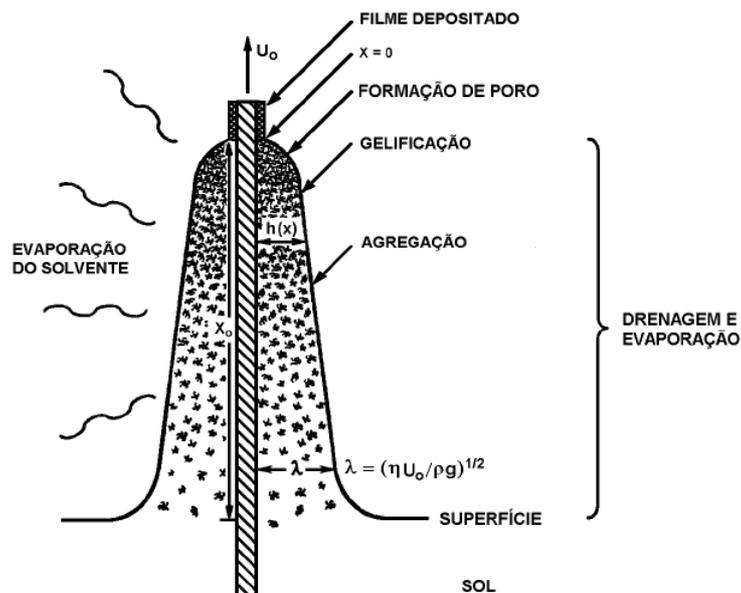


Figura 3 – Processo de Dip-coating no estado estacionário. Fonte: SILVA (2001).

Na etapa de transferência e evaporação do solvente, é formado estruturas rígidas que podem ser formadas por partículas coloidais, o que forma um gel coloidais, ou por cadeias poliméricas, formando um gel polimérico como pode ser visto na Figura 4.

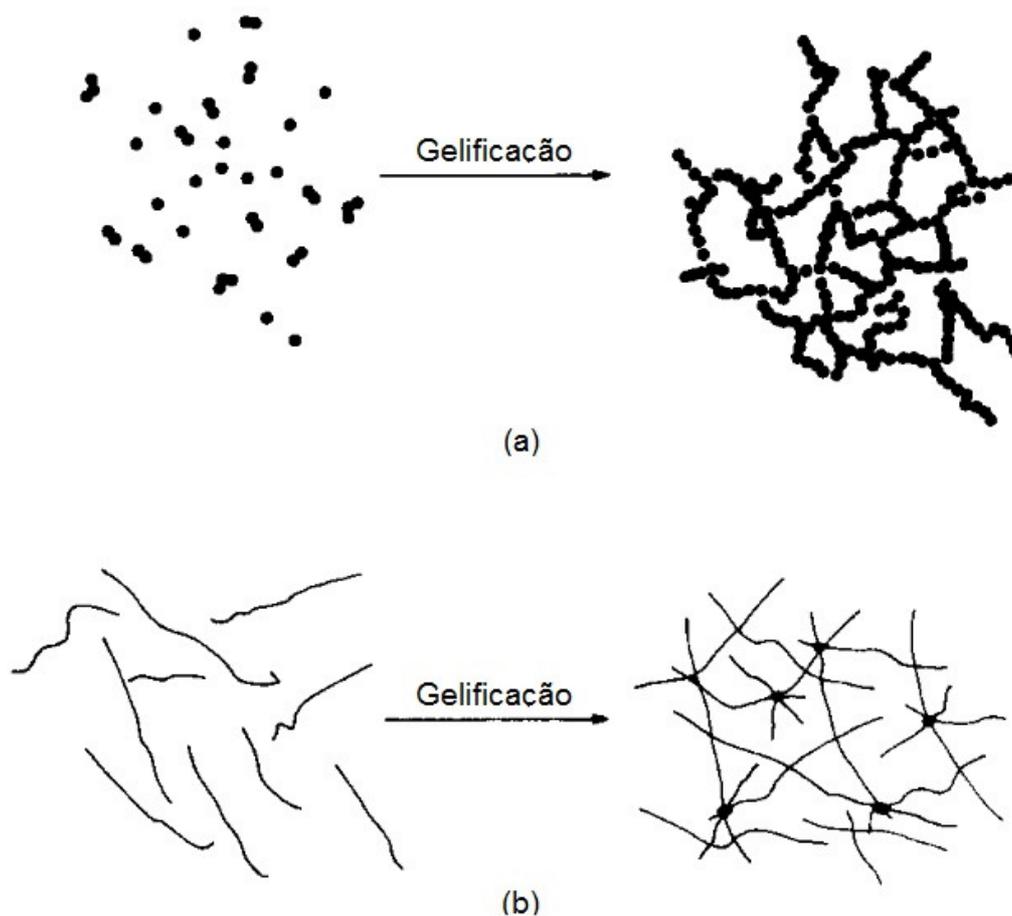


Figura 4 – Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos. Fonte: HIRATSUKA et al. (1995) modificado.

O método de spin-coating consiste em adicionar gotas da solução sobre o substrato previamente limpo durante um movimento de rotação. Durante o processo, a evaporação dos solventes mais voláteis permite acelerar as reações de hidrólise e condensação que iniciam a partir do contato com a umidade do ar ambiente (Nassar, 2003). A força centrífuga tem função de espalhar a solução sobre o substrato de forma homogênea, deixando uma camada extremamente fina na superfície. Sutis modificações

nos parâmetros que definem o processo como velocidade final, aceleração, exaustão, e características do fluido como viscosidade podem resultar em variações drásticas nos filmes revestidos (Bianchi, 2006). Dois métodos comuns de dispersar a solução são dispersão estática e dispersão dinâmica. i) A dispersão estática é uma deposição simples de uma pequena gota do fluido próximo ao centro do substrato em alta velocidade. ii) A dispersão dinâmica consiste em depositar o fluido com o substrato em baixas velocidades resultando em menor desperdício da solução uma vez que não são necessárias grandes quantidades para cobrir a superfície inteira do substrato. A Figura 5 representa um esquema da técnica de spin-coating (Bianchi, 2006).

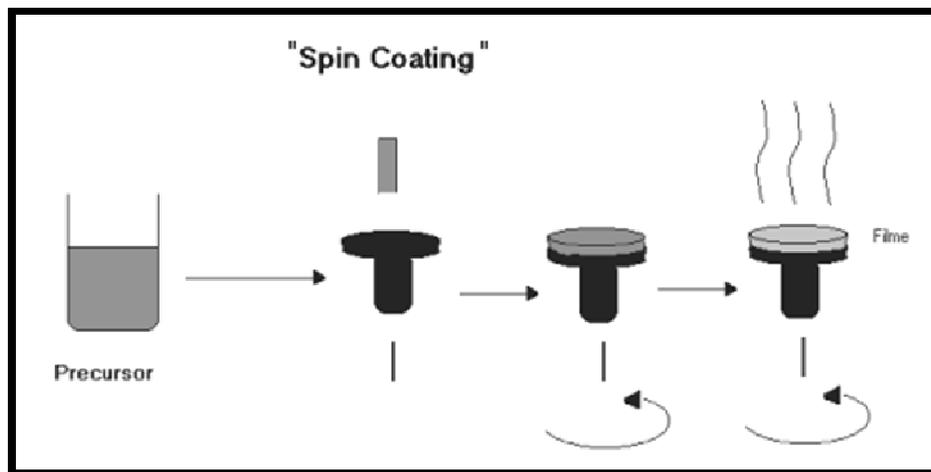


Figura 5 – Representação esquemática da deposição do filme utilizando a técnica de spin-coating. Fonte: VILAR (2004).

Após a deposição é feito o processo de secagem do gel no qual o solvente será removido do mesmo. Quando o gel é seco sob condições normais de temperatura e pressão é formado um xerogel e quando é feito acima de uma temperatura crítica e pressão crítica é formado um aerogel como pode ser visto na Figura (BRINKER et al., 1990).

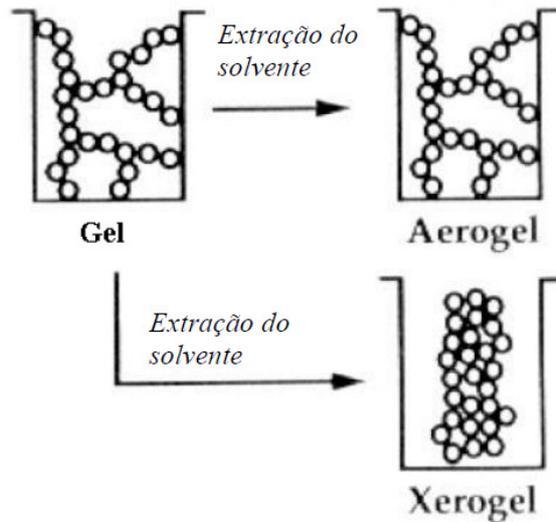


Figura 6 – Formação de aerogel e xerogel. Fonte: MORAIS (2002).

Após a secagem o xerogel tem o seu volume reduzido de um fator de 5 a 10 comparado ao gel original. Os xerogéis possuem pequeno tamanho de poros (1/10 do comprimento de onda da luz visível) e enorme área superficial, sendo assim transparentes ou translúcidos (MORAIS, 2002).

## 2.4 Filmes de ZnO

O ZnO pertence à classe dos compostos semicondutores da família II-VI com um band gap óptico de 3,2 eV a temperatura ambiente. O óxido de zinco é um sólido, também conhecido como zincita, que se cristaliza com uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita (ZnS) e possui grupo espacial  $P6_3mc$ . A sua estrutura é formada por tetraedros de  $ZnO_4$  orientados numa só direção, alternando camadas de oxigênio e de zinco. A estrutura do ZnO é apresentada na Figura 7 abaixo com os parâmetros de rede  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$  e  $c = 5,12 \text{ \AA}$ .

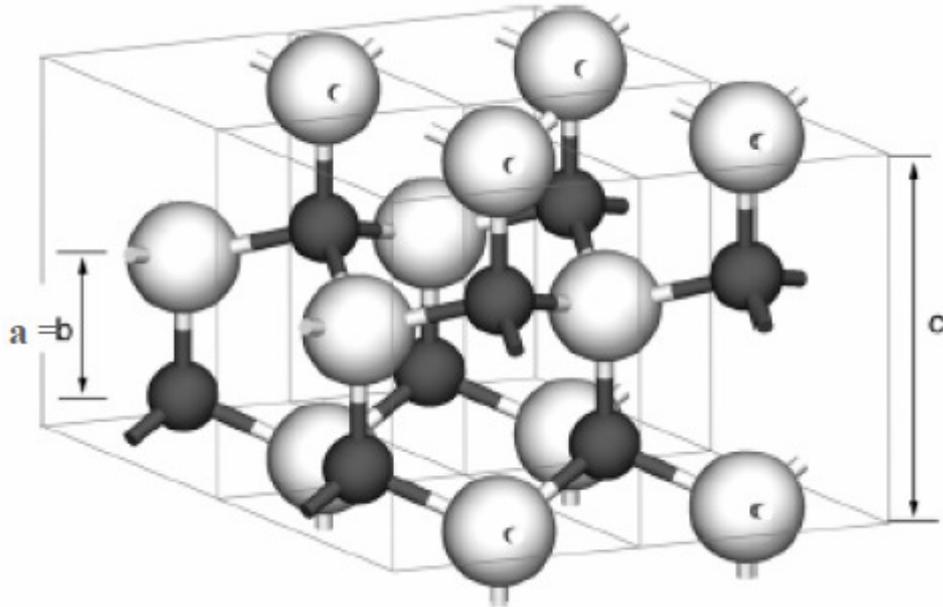


Figura 7 – Representação esquemática de uma estrutura de ZnO tipo Wurtzita com seus respectivos parâmetros de rede ( $a=b \neq c$ ). As esferas em cinza representam átomos de oxigênio e em preto, átomos de Zinco. Fonte: WANG (2006).

Pelo fato do óxido de zinco apresentar uma estrutura relativamente aberta, o mesmo possui uma facilidade em incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes, em seu retículo, criando defeitos. Esses defeitos também podem ser formados por processo de migração de átomos do próprio composto nos interstícios do reticulado cristalino e são chamados de defeitos nativos. A presença desses defeitos na estrutura do ZnO o caracteriza como um semicondutor não estequiométrico do tipo n com excesso de metal (SILVA, 2001). Sua estrutura de banda e propriedades ópticas são semelhantes a do nitreto de gálio (GaN), conhecido como um bom material para a fabricação de dispositivos ópticos como diodos emissores de luz (LED) ou diodos a laser (LD).

#### 2.4.1 Aplicações dos Filmes de ZnO

O processo sol-gel tem sido largamente utilizado na preparação de materiais como filmes finos, materiais particulados, dentre outros, devido a

facilidade em realizar o recobrimento em qualquer forma ou área desejada, fácil controle da composição da solução, da dopagem e da homogeneidade a nível molecular resultando em um material de alta pureza e com propriedades desejáveis. (ALAM et al., 2000, TAI et al., 2007).

Uma combinação de elevada transmitância e baixa resistividade tem levado a certos materiais serem aplicados como óxidos transparentes condutores (TCO) em dispositivos opto-eletrônicos, células solares e dispositivos acústicos, sensores de gás, entre outros. Dentre esses materiais o ZnO e o ZnO:Al obtidos pelo processo sol-gel se destacam para serem utilizados nas aplicações já mencionadas.

CHO et al. (1999) produziu células de heterojunção ZnO/n-Si com eficiência de 5,3% por spin-coating. SINGH et al. (2012) aplicou filmes de ZnO:Al hidrogenados obtidos por spin-coating na parte frontal e traseira de uma célula de silício multicristalino de heterojunção, onde o material atuou como um anti-refletor na parte frontal e como uma superfície passivante na parte traseira. TAI et al. (2002) produziu ZnO:Al nanocristalino que se mostrou bastante sensível a umidade, alterando sua resistência em 3 ordens de grandeza ao variar a umidade de 20 a 90%. AYADI et al. (2009) preparou aero-géis de ZnO:Al nanocristalinos por sol-gel que foram secos em condições super-críticas e utilizados como alvo na deposição de um filme de ZnO:Al de ótima qualidade pela técnica rf-magnetron sputtering.

#### 2.4.2 Dopantes para o ZnO

O ZnO puro é um material cuja adsorção de oxigênio atmosférico decresce a sua condutividade e modifica a morfologia de sua superfície. Para evitar que o material sofra essas mudanças a dopagem é necessária e o seu objetivo é alcançado com a adição de elementos dopantes (ALI et al., 2006). O ZnO é um material que incorpora impurezas aceitadoras facilmente em sua rede por ser um semicondutor do tipo-n. O ZnO pode ser dopado com elementos que reduzem significativamente a sua resistividade sem interferir em sua transmitância. Pode-se realizar a dopagem com elementos do grupo III A (Al, B, Ga e In) e do grupo VII A (F), entretanto os íons  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  são considerados os melhores dopantes por possuírem

raio atômico próximo ao do  $Zn^{2+}$  (PEARTON et al., 2005). O mais comumente usado é o alumínio por ser um metal abundante na natureza e sabe-se que o íon trivalente do Al substitui o íon bivalente do Zn na rede do ZnO, recombina-se com os defeitos nativos existentes ou mesmo com outras impurezas já existentes no material (contaminações), aumentando o número de portadores de carga (FERREIRA, 2008). Dessa forma quando uma menor quantidade de alumínio é incorporada ao filme de ZnO, o Al é ionizado em  $Al^{3+}$  e entra no lugar do  $Zn^{2+}$ , resultando na liberação de um elétron e aumento da condutividade. Por outro lado um excesso de alumínio já causa uma diminuição da condutividade devido aos átomos extras de Al não ocuparem as posições corretas na estrutura do ZnO por causa da solubilidade limitada do alumínio dentro da matriz do ZnO (CAGLAR, 2012). O excesso de alumínio ocupará posições intersticiais e irá distorcer a estrutura do cristal, o que afeta de forma negativa a mobilidade dos elétrons. Assim, essa desordem produzida na estrutura aumentará a eficiência de mecanismos de espalhamento como espalhamento de fônons e espalhamentos causados por impurezas ionizadas o que resulta numa diminuição da condutividade (CAGLAR, 2012). Conseqüentemente o acréscimo da concentração de alumínio não produzirá mais portadores de carga e somente levará a maior chance de ocorrer espalhamentos o que irá diminuir a condutividade.

Outro dopante que recentemente tem sido incorporado ao ZnO é o hidrogênio. Segundo VAN DE WALLE (2000) o hidrogênio é um excelente candidato a esse tipo de impureza, baseando-se em princípios elementares de cálculo de densidade funcional. O hidrogênio é onipresente e muito difícil de ser retirado do ambiente de crescimento do cristal. Forma também uma forte ligação com o oxigênio, fornecendo uma poderosa força motriz para a sua incorporação no cristal de ZnO. Essa incorporação é acompanhado por uma grande e notável flexibilização dos átomos adjacentes. A ligação O-H resultante pode ser considerada como um novo tipo de átomo dopante, pois a adição do próton ao oxigênio faz o mesmo se comportar como um átomo de flúor. Na maioria dos semicondutores, hidrogênio intersticial tem sido encontrado (tanto na teoria quanto na prática), como uma impureza anfótera: em materiais do tipo-p, o hidrogênio é incorporado como  $H^+$  (doador) e em materiais do tipo-n como

H<sup>-</sup> (receptor), sempre contrastando a condutividade predominante do material. Esse comportamento anfótero se opõe ao fato do hidrogênio atuar como uma fonte de condutividade. No ZnO, entretanto, VAN DE WALLE (2000) encontrou que o hidrogênio ocorre exclusivamente com carga positiva, atuando sempre como doador. Esse comportamento comprova o fato da dopagem com hidrogênio aumentar a condutividade do ZnO.

#### 2.4.3 Propriedades do ZnO:Al como óxido transparente condutor

Uma alta transparência e condutividade são os principais critérios para que óxidos metálicos dopados com metais sejam considerados óxidos transparentes condutores (TCO). Os TCOs têm como característica principal uma elevada banda proibida, situada entre o orbital parabólico 2p do oxigênio e a banda ns do metal, formando a banda de valência e condução, respectivamente. A coexistência de transparência ( $\sim 90\%$ ) nestes semicondutores é possível desde que a banda óptica proibida seja elevada o suficiente para evitar a absorção da luz visível ( $\sim 3$  eV). Já a baixa resistividade elétrica ( $\sim 10^{-3} - 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) destes materiais é influenciada por mecanismos de espalhamento, que são fortemente relacionados à sua elevada concentração de portadores de cargas ( $10^{20} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ). Todas as contribuições eletrônicas dos espalhamentos, juntas, limitam a mobilidade dos portadores para valores baixos ( $5-50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) e determinam o limite de condutividade para estes semicondutores do tipo-n, resultando num sistema degenerado de elétrons (FERREIRA, 2008).

A coexistência dessas propriedades em filmes de ZnO e ZnO:Al já foi obtida utilizando diferentes técnicas de deposição, tais como sputtering (HUPKES et al., 2006), spray pirólise (RAMOS BARRADO et al., 2004), evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma (ALI et al., 2006), método sol-gel, entre outras. ALI et al. (2006) obteve filmes de ZnO:Al com transmitância superior a 84% a região do visível e resistividade mínima de  $4,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . RAMOS BARRADO et al. (2004) depositou filmes com transmitância maior que 95%. HUPKES et al. (2006) obteve filmes de ZnO:Al com transmitância superior a 82% e resistividade mínima de  $4,0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Muitos outros pesquisadores obtiveram filmes de boa qualidade a

partir dessas técnicas, entretanto esse trabalho terá seu foco nos filmes produzidos via sol-gel.

A possibilidade da técnica sol-gel ser utilizada para pequenas ou grandes áreas de deposição com altas taxas de deposição e a um baixo custo fez com que muitos pesquisadores a utilizassem como forma de produzir filmes de ZnO e ZnO:Al de boa qualidade. Dois processos de deposição foram utilizados para obtenção desse material: spin-coating e dip-coating. Vários parâmetros podem ser avaliados e alterados no processo sol-gel a fim de se obter melhores propriedades ópticas e elétricas, dentre eles concentração do dopante, reagentes, temperatura e tempo do tratamento térmico, número de vezes em que o recobrimento é realizado, substrato utilizado. Assim diversos estudos foram encontrados, cada um em diferentes condições e obtendo produtos com distintas propriedades. Os principais resultados de todos esses estudos estão resumidos na Tabela 1 a seguir.

**Tabela 1 – Principais parâmetros e propriedades obtidos dos artigos relacionados a obtenção de ZnO:Al por sol-gel.**

<b>Reagentes e Substrato</b>	<b>Processo de Recobrimento (dip ou spin-coating)</b>	<b>Concentração do Dopante Alumínio</b>	<b>Tratamento Térmico</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega.cm</math>)</b>	<b>Transmitância (%)</b>	<b>Referência</b>
Acetato de zinco dihidratado, 2-metoxietanol, MEA, nitrato de alumínio, substrato de vidro	Spin-coating	1,5 mol%	530°C por 1 hora	$6,2 \times 10^{-4}$	> 80	HONG et al. (2006)
Acetato de zinco dihidratado, etanol, nitrato de alumínio, ácido láctico, substrato de silício	Spin-coating	0,5% at	450°C por 1 hora	$6,2 \times 10^{-3}$	> 80	CHO et al. (1999)
Acetato de zinco dihidratado, isopropanol, cloreto de alumínio, MEA, substrato de vidro	Spin-coating	1,0% at	650°C por 1 hora	22	> 86	TAI et al. (2007)
Acetato de zinco dihidratado, 2-metoxietanol, MEA, substrato de vidro	Spin-coating	-	600°C por 1 hora em ar e 500°C por 1 hora em N <sub>2</sub>	$9,9 \times 10^{-2}$	> 85	PARK et al. (2003)
Acetato de zinco dihidratado, 2-metoxietanol, MEA, cloreto de alumínio, substrato de vidro	Spin-coating	1,0% at	500°C por 1 hora	Duas ordens de grandeza maior após dopagem	> 83	CAGLAR et al. (2012)
Acetato de zinco	Spin-coating	1,0% at	400°C por 1 hora	Resistividade	> 91	VISHWAS

dihidratado, isopropanol, dietanolamina, cloreto de alumínio, substrato de silício			hora	diminuiu com aumento de temperatura		et al. (2012)
Acetato de zinco dihidratado, isopropanol, dietanolamina, nitrato de alumínio, substrato de vidro	Dip-coating	0,6% at	600°C por 15 minutos em ar e 400°C por 2 horas em N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	5,0 x 10 <sup>-3</sup>	> 80	AERGETER et al. (1999)
Acetato de zinco dihidratado, etanol, nitrato de alumínio, substrato de vidro	Dip-coating	1,0% at	260°C por 10 minutos em ar e 500°C por 1 hora em ar	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	> 90	ALAM et al. (2001)
Acetato de zinco dihidratado, etanol, dietanilamina, nitrato de alumínio, substrato de silício	Spin-coating	20% Al/Zn	200°C em ar e 500°C por 30 minutos em H <sub>2</sub>	-	> 90	SINGH et al. (2012)
Acetato de zinco dihidratado, etanol, dietanolamina, nitrato de alumínio, substrato de silício	Dip-coating	1,0% at	400°C por 4 minutos em ar e 650°C por 1 hora em ar	4,2 x 10 <sup>-3</sup>	> 85	HAHN et al. (2009)
Acetato de zinco dihidratado, metanol, substrato de vidro	Spin-coating	-	80°C por 10 minutos em ar e 525°C por 20 minutos em ar	28,2	> 80	SAKATA et al. (2000)
Acetato de zinco	Dip-coating	2,0% at	400°C em ar	1,3 x 10 <sup>-3</sup>	> 85	MUSAT et

dihidratado, 2-metoxietanol, MEA, cloreto de alumínio, substrato de vidro			e 600°C em ar			al. (2004)
Acetato de zinco dihidratado, etanol, dietanolamina, acetilacetona, nitrato de alumínio, ácido acético substrato de vidro	Dip-coating	5 % Al/Zn	Não detalhado	-	> 90	MAROTTI et al. (2008)
Acetato de zinco dihidratado, isopropanol, dietanolamina, substrato de vidro	Dip-coating	-	350°C por 10 minutos em ar e 550°C por 1 hora em ar	-	> 80	BASAK et al. (2008)
Acetato de zinco dihidratado, metanol	Spin-coating	[Al]/[Zn] = 0,030	300 a 500°C por 2 horas	$1,17 \times 10^{-3}$	> 90	AYADI et al. (2009)
Acetato de zinco dihidratado, metanol	Spin-coating	0,8% at	300 a 500°C por 2 horas	$8,68 \times 10^{-4}$	> 83	MEHRA et al. (2005)
Acetato de zinco dihidratado, etanol, isopropóxido de alumínio, ácido succínico, hidróxido de lítio, substrato de vidro	Dip-coating	3,0 mol%	100 °C em ar e 450°C em ar	-	> 80	SANTILLI et al. (2004)
Acetato de zinco dihidratado, isopropanol, MEA, substrato de vidro	Spin-coating	-	300 °C por 10 minutos em ar e 500°C por 1 hora em ar	$1,5 \times 10^5$	> 92	TSAY et al. (2010)

A partir desses parâmetros utilizados por diferentes autores na obtenção de ZnO:Al por sol-gel, foram propostos os parâmetros que serão utilizados na obtenção dos filmes nesse trabalho, os quais serão melhor discutidos no próximo tópico.

## 2.5 Técnicas de Caracterização

Na espectroscopia de absorção, é medida a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra. Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética. Esse processo transfere energia para a molécula e resulta em um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente. Dessa forma, a absorção da radiação atenua o feixe de acordo com a lei da absorção (Skoog et al., 2002).

A transmitância  $T$  da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na equação abaixo:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

A transmitância é freqüentemente expressa como uma porcentagem denominada porcentagem de transmitância:

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\%$$

Como os outros tipos de interações eletromagnéticas, a interação entre o vetor elétrico da radiação X e os elétrons da matéria atravessada pela radiação resulta em uma dispersão. Quando os raios-X são dispersados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre as interferências (tanto construtivas como destrutivas) entre os raios dispersados, já que as distâncias entre os centros de dispersão são de mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração (Skoog et al., 2002).

Quando um feixe de raios X choca contra a superfície de um cristal formando um ângulo  $\theta$ , uma porção do feixe é dispersada pela camada de átomos da superfície. A porção não dispersada do feixe penetra na segunda camada de átomos onde, de novo, uma fração é dispersada e a que sobra passa pela terceira camada. Esse efeito acumulativo desta dispersão produzida pelos centros regularmente espaçados do cristal é a difração do feixe, da mesma forma que a radiação visível se difrata em uma rede de reflexão (Skoog et al., 2002). Os requisitos para a difração de raios-X são:

1. Que o espaço entre as camadas de átomos seja aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação
2. Que os centros de dispersão estejam distribuídos no espaço de uma maneira muito regular.

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração de raios X por cristais como: um feixe estreito de radiação choca contra a superfície do cristal formando um ângulo  $\theta$ ; a dispersão ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R. Se a distância:

$$AP + PC = n\lambda$$

Onde  $n$  é um número inteiro, a radiação dispersada estará em fase em OCD e o cristal parecerá refletir a radiação X. Mas:

$$AP = PC = d \sin \theta$$

Onde  $d$  é a distância interplanar do cristal. Assim, pode-se escrever que as condições para que se tenha uma interferência construtiva do feixe que forma um ângulo  $\theta$  com a superfície do cristal, são:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

A equação se chama equação de Bragg e é de fundamental importância. Deve-se destacar que os raios-X são refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos os demais ângulos, ocorrem interferências destrutivas.

Resistividade elétrica é uma grandeza que está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga, e, é uma propriedade

intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado. A condutividade elétrica de filmes, lâminas e de superfícies condutoras é um parâmetro físico essencial quando se deseja utilizar materiais em aplicações elétricas e eletrônicas. O método mais extensivamente utilizado para esse propósito é o sistema de quatro pontas, que consiste em medir os valores de corrente e voltagem, em eletrodos independentes, a partir dos quais se pode obter a resistividade em função da geometria da amostra (GIROTTI, 2002).

A técnica de medida de quatro pontas é largamente usada para a medida de resistividades e resistências de folha. Trata-se, em princípio, de um método não destrutivo, muito embora a pressão exercida pelos eletrodos sobre a superfície da amostra possa vir a danificar o material caso venha a ser excessivamente alta. O método da sonda quatro 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. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas colineares da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras. A medida é realizada, quando o sensor entra em contato com a superfície da amostra. Utilizam-se molas controladoras da pressão, para garantir a qualidade desse contato entre as quatro pontas e a amostra (GIROTTI, 2002).

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo Geral**

- Estudar o efeito da incorporação do dopante Al nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos filmes de ZnO:Al obtidos pela técnica sol-gel.

### **3.2 Objetivos Específicos**

- Comparar as propriedades dos filmes de ZnO:Al obtidos pela técnica sol-gel e pela evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma.
- Avaliar qual técnica possui o melhor custo-benefício na obtenção dos filmes de ZnO:Al para aplicação como TCO.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção dos filmes de ZnO:Al pelo método sol-gel foi realizada com os seguintes reagentes especificados na Tabela 2:

**Tabela 2 – Especificações dos reagentes utilizados.**

<b>Reagente</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Lote</b>	<b>Fabricação</b>	<b>Validade</b>	<b>P.M.</b>	<b>Conteúdo</b>
Acetato de Zinco Dihidratado P. A.	Vetec Química Fina LTDA	0503978	06/05	06/09	219,50	250 g
Nitrato de Alumínio P.A.	Proquímios LTDA	07/078Z	07/07	07/12	375,13	500 g
Dietanolami na P. A.	ANIDROI Produtos Químicos LTDA	10726	-	-	105,14	1000 mL
Acetona P. A.	Vetec Química Fina LTDA	1200814	01/12	01/20	58,07	1000 mL
Álcool Etílico Absoluto P.A.	Vetec Química Fina LTDA	1108673	12/11	12/16	46,07	1000 mL

A Tabela 3 apresenta a lista dos equipamentos que serão utilizados nos experimentos.

**Tabela 3 – Especificações dos equipamentos utilizados.**

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Alimentação (V)</b>	<b>Local</b>
Agitador Magnético com Aquecimento	752 A	FISATOM Equipamento Científicos LTDA	220	Laboratório de Pesquisa 416 (CEFET-MG)
Difratômetro de Raios-x	XRD-7000	SHIMADZU	220	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (CEFET-MG)
Dip-coating	MA 765	Marconi	220	Laboratório de Pesquisa 416 (CEFET-MG)

Espectrofotômetro UV-Vis	Cary 50	VARIAN	220	Laboratório de Química Instrumental 417 (CEFET-MG)
Forno	HERAEUS	BRASIMET	220	Laboratório de Tratamento Térmico (CEFET-MG)
Microscópio Eletrônico de Varredura	SSX-550	SHIMADZU	220	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (CEFET-MG)
Mufla	FORNO MUFLA MAGNU'S ANALOGICO ATÉ 1200°C	Indústria e Comércio Fornos Magnu's LTDA	220	Laboratório de Pesquisa 416 (CEFET-MG)
Sonda de quatro pontas	-	-	-	Setor de Materiais Ópticos e Eletrônicos (CETEC-MG)

#### 4.1 Preparação dos Substratos

Os substratos de vidro utilizados foram limpos em água destilada, acetona e etanol, de maneira seqüencial. Cada substrato foi acondicionado em um porta-amostra limpo até serem usados no processo de recobrimento.

#### 4.2 Preparação dos Sóis

Na obtenção do sol foi utilizado o acetato de zinco di-hidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) como material de partida, o etanol como solvente, a dietanolamina ( $HN(CH_2CH_2OH)_2$ , DEA) como estabilizante e o nitrato de alumínio nona-hidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) como material dopante. Inicialmente foi preparado uma solução etanólica de acetato de zinco 0,5M, diluindo-se 0,05 mol de acetato de zinco di-hidratado em 100 mL de etanol

absoluto (HAHN et al., 2009). Adicionou-se dietanolamina aos poucos, sob agitação, mantendo a proporção molar de acetato de zinco e dietanolamina foi mantida de 1:1. A solução foi agitada durante 30 minutos até se obter uma solução clara e homogênea. O nitrato de alumínio foi adicionado em diferentes soluções preparadas com as proporções de Al/Zn de 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %m/m. A solução resultante foi agitada até a mesma se tornar clara e homogênea.

### 4.3 Processo de Recobrimento

O recobrimento foi realizado 24 horas após a preparação da solução utilizando-se um equipamento de dip-coating da Marconi (MA 765). Neste processo os substratos de vidro foram mergulhados nas soluções 0,5M a uma velocidade constante de 1,22 mm/s. Após esta etapa os filmes foram secos em um forno mufla (Magnu's) a 400°C durante 4 minutos. Repetiu-se esse processo 6 vezes desde o recobrimento a fim de se chegar a uma espessura em torno de 200 nm.



Figura 8 – Processo de dip-coating para deposição dos filmes.

#### **4.4 Tratamento Térmico**

Após a última deposição os filmes passaram por um tratamento térmico em um forno (HERAEUS) a 650 °C durante 1 hora. As amostras foram deixadas esfriar a temperatura ambiente e após esse processo foram armazenadas novamente nas embalagens plásticas até a caracterização.

#### **4.5 Caracterização das Amostras**

A fim de se determinar as propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos filmes de ZnO:Al produzidos foram utilizadas as seguintes técnicas: difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de UV-Visível, e método de 4 pontas para avaliação da resistividade.

##### **4.5.1 Difratometria de Raios X**

As análises de difração de Raios-X (DRX) foram feitas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG utilizando o acessório de filme fino no equipamento SHIMADZU 7000 nas seguintes condições de operação: Radiação Cu K $\alpha$  (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,01° 2 $\theta$  por passo, com tempo de contagem de 1,2 segundo por passo e coletados de 20° a 70° 2 $\theta$ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02. A partir dessas análises foi possível avaliar a estrutura cristalina dos filmes, o tamanho dos cristalitos e a orientação preferencial dos filmes.

##### **4.5.2 Espectroscopia de UV-Visível**

Os espectrofotômetros utilizados para caracterização na região do Ultra-violeta e visível são constituídos de uma fonte de luz, um monocromador, e um detector (Park et al., 2009). O CEFET-MG possui um VARIAN CARY 50. A partir deste espectrofotômetro foi obtido o espectro de transmitância (T) dos filmes.

O band gap ótico do ZnO pode ser obtido através da teoria proposta por Tauc. O band gap ótico  $E_{g-Tauc}$ , no caso que o ZnO que possui band gap direto, é obtido pela extrapolação da região linear do gráfico da equação 1, onde  $E_{g-Tauc}$  é o valor da interseção do prolongamento da parte linear do gráfico com o eixo x (eixo das energias).

$$(h\nu \cdot \alpha)^2 \propto (h\nu - E_{Tauc}) \quad (1)$$

Em que

$$\alpha = \frac{-\ln(T)}{e}$$

Onde h é a constante de Plank,  $\nu$  é a frequência e e é a espessura do filme.

#### 4.5.3 Medidas de Resistividade

De acordo com GIROTTO (2002) a resistividade de amostras retangulares depositadas em substratos isolantes com comprimento finito a, largura finita l e espessura d para filmes em que  $d < 4/10d$  pode ser calculada através da equação:

$$\rho = \frac{V}{I} eF$$

Onde:

$\rho$  = resistividade medida utilizando-se a corrente no sentido direto,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,

V = diferença de potencial entre as pontas, V,

I = corrente, A,

e = espessura

F= fator de correção.

O fator de correção relaciona as dimensões da amostra com o espaçamento entre as pontas. A Figura 9 apresenta a montagem feita para a medida de resistividade.

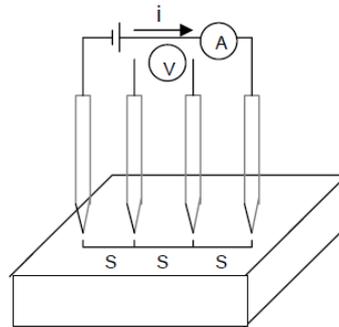


Figura 9 – Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas colineares. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida. Fonte: GUIMARÃES (2013).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Obtenção dos Filmes de ZnO e ZnO:Al

Todas as soluções preparadas de 0 até 2,0 %Al/Zn, em passos de 0,5, apresentaram um aspecto claro e homogêneo como descrito no item 6.2. A Figura 10 evidencia esse aspecto.



Figura 10 – Aspecto das soluções preparadas.

Esse aspecto foi obtido apenas após a adição de dietanolamina, a qual interagiu com a solução formando um composto solúvel. Antes da adição de dietanolamina, em que apenas o acetato de zinco dihidratado estava presente, a solução apresentou um aspecto leitoso devido a baixa solubilidade desse acetato no solvente etanol absoluto. Essa mudança de aspecto pode ser visualizada na Figura 11.

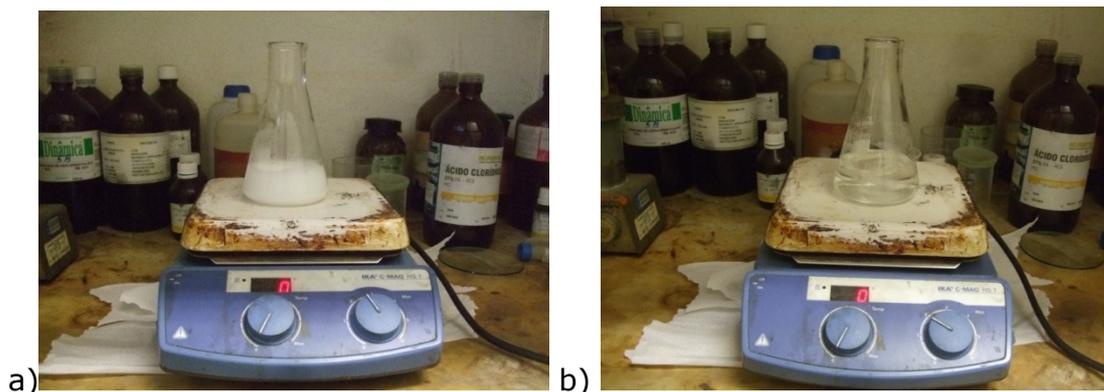


Figura 11 – a) Solução Antes da adição de Dietanolamina, b) Após a adição de Dietanolamina.

Após a adição do nitrato de alumínio nonahidratado a solução manteve seu aspecto claro e homogêneo.

As amostras de ZnO e ZnO:Al foram produzidas como descrito nos itens 6.1 a 6.4 desse trabalho, entretanto variou-se o número de recobrimentos além da % Al/Zn das mesmas. A Tabela 4 apresenta os parâmetros que foram variados para cada amostra produzida.

**Tabela 4 – Parâmetros variados durante o processo de obtenção das amostras de ZnO e ZnO:Al.**

Amostra	Número de recobrimentos	%Al/Zn	Temperatura Secagem (°C)	Temperatura Tratamento Térmico (°C)
1	1	0	400	650
2	3	0	400	650
3	6	0	400	650
4	1	0,5	400	650
5	3	0,5	400	650
6	6	0,5	400	650
7	3	1,0	400	650
8	4	1,0	400	650
9	5	1,0	400	650
10	6	1,0	400	650
11	3	1,5	400	650
12	4	1,5	400	650
13	5	1,5	400	650
14	6	1,5	400	650
15	3	2,0	400	650
16	4	2,0	400	650
17	5	2,0	400	650
18	6	2,0	400	650
19	3	0,5	400	650

20	4	0,5	400	650
21	5	0,5	400	650
22	6	0,5	400	650
23	4	0	400	650
24	5	0	400	650
25	6	0	400	650

Os filmes obtidos se apresentaram transparentes e com uma boa homogeneidade como pode ser visto na Figura 12.

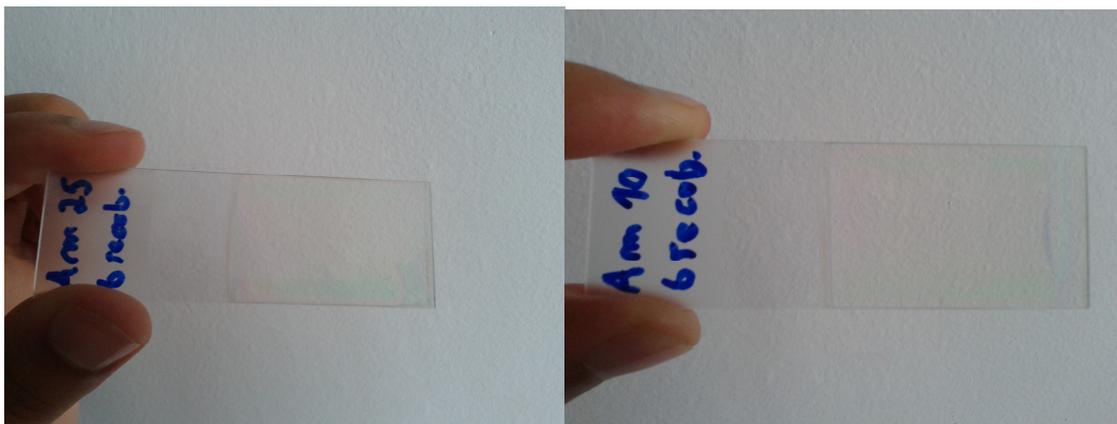


Figura 12 – Aspecto dos filmes de ZnO e ZnO:Al obtidos.

## 5.2 Propriedades Ópticas

As amostras 1 a 6 foram caracterizadas por espectroscopia de UV-Visível a fim de avaliar o perfil das curvas de transmissão do ZnO e ZnO:Al na literatura, com diferentes número de recobrimentos e, então compará-las com os dados presentes na literatura. A Figura 13 evidencia o espectro dessas amostras.

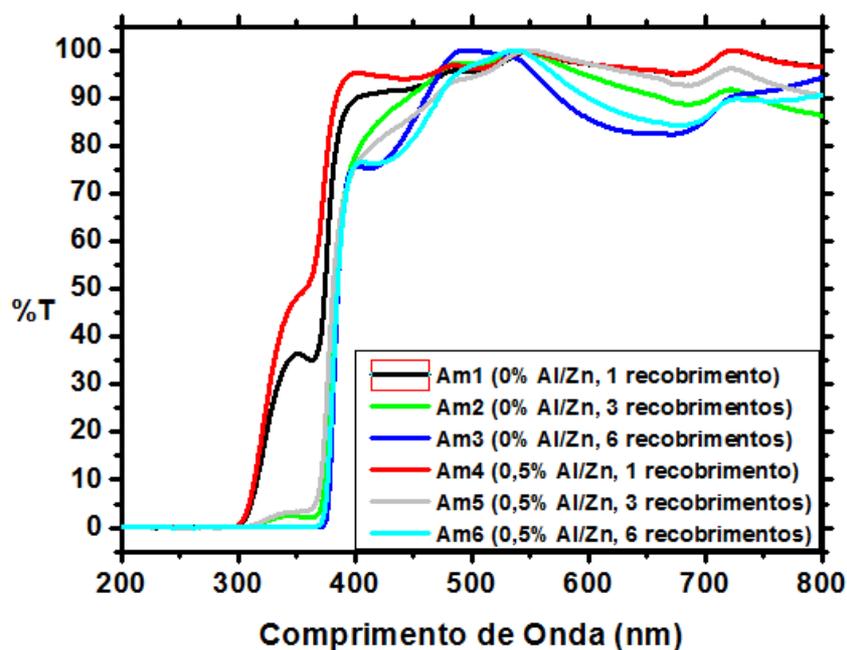
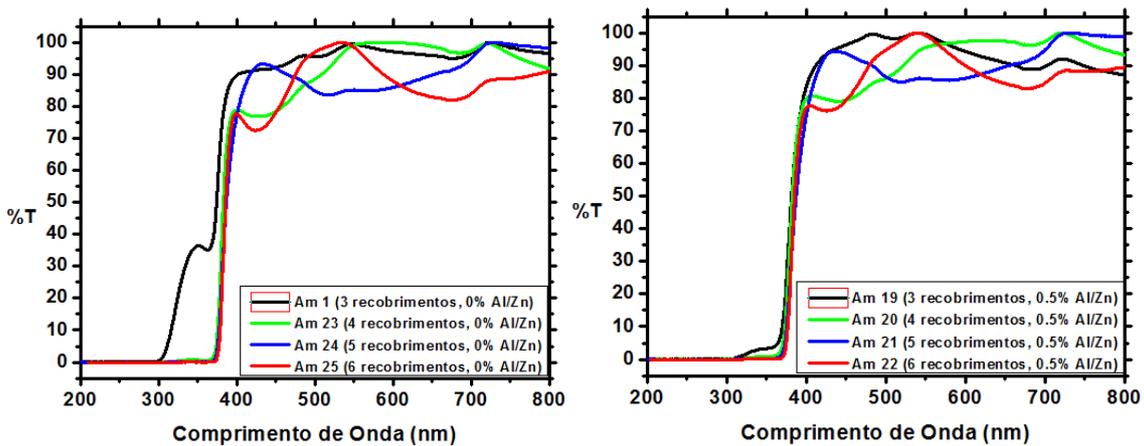


Figura 13 – Espectro na região do ultravioleta e do visível para as amostras 1 a 6.

No espectro da Figura 13 foi observado que as amostras com apenas 1 recobrimento (pequena espessura de filme) apresentaram uma transmitância indesejada na região do ultravioleta (região entre 300 e 370 nm), o que impede que as mesmas sejam aplicadas como TCO. O TCO não deve transmitir nessa região, pois é desejável que o mesmo funcione como um filtro de ultravioleta o qual é nocivo a outras partes da célula solar (GUIMARÃES, 2013). As amostras com 3 recobrimentos apresentaram uma transmitância muito baixa nessa região enquanto que as com 6 recobrimentos apresentaram uma transmitância praticamente nula nessa região. A partir dessas observações foi proposto que amostras com 4 e 5 recobrimentos devem ser também produzidas para avaliar o perfil de seus espectros e que amostras com 1 recobrimento são indesejadas e não serão mais produzidas para as outras soluções.

A partir dessa análise preliminar foram produzidas as amostras 7 a 25, eliminou-se amostras com 1 recobrimento e adicionou-se as amostras com 4 e 5 recobrimentos. As amostras 19, 22 e 25 foram produzidas para substituir as amostras 3, 5 e 6 devido ao empenamento das mesmas durante o tratamento térmico.

Essas amostras foram caracterizadas também por espectroscopia UV-Visível com o mesmo propósito da análise anterior. Verificou-se que o perfil da curva varia com o número de recobrimentos (Figura 14), mas não muda muito com a variação da concentração do dopante alumínio (Figura 15). Esse fenômeno é devido as colorações das amostras, adquiridas no processo de secagem e tratamento térmico, que dependem do número de recobrimentos. As flutuações na região do visível observada em todos os espectros é devido a interferência entre a superfície do topo e do fundo dos filmes (VALTIERRA et al., 2009). Todas as amostras apresentaram uma boa transmitância na região do visível ( $\%T > 80$ ) para aplicação como TCO. Comparando-se os parâmetros utilizados as amostras com 3 recobrimentos e com 2,0 % Al/Zn foram as que tiveram uma maior transmitância nessa região.



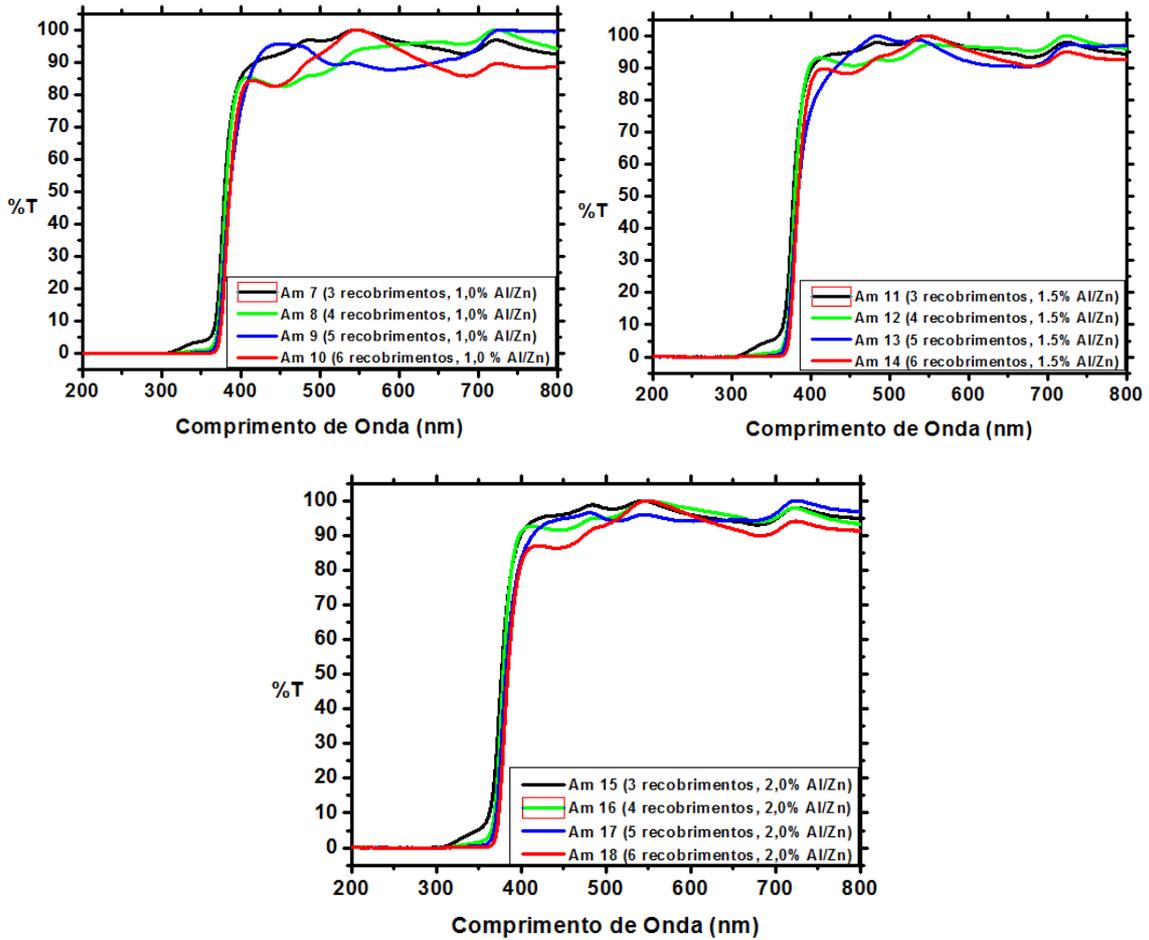
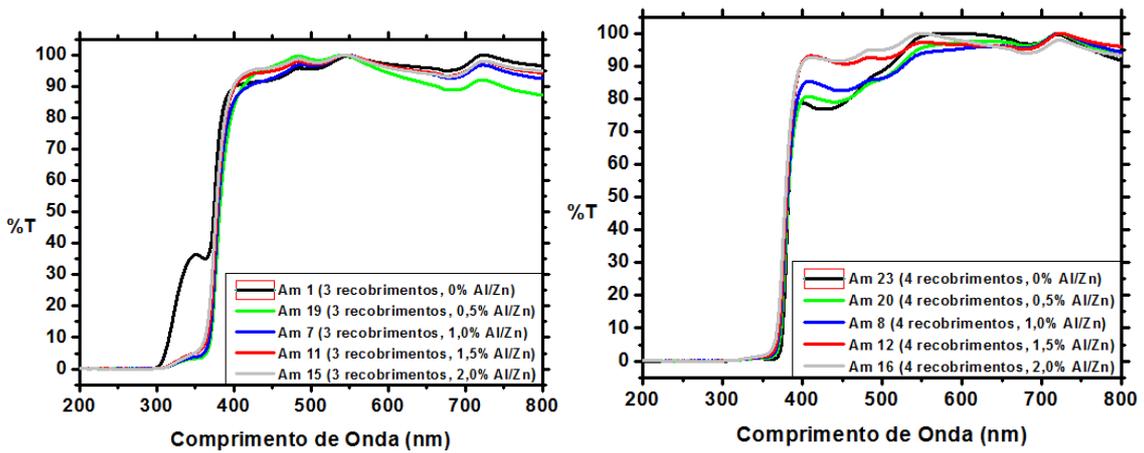


Figura 14 – Variação do número de recobrimentos.



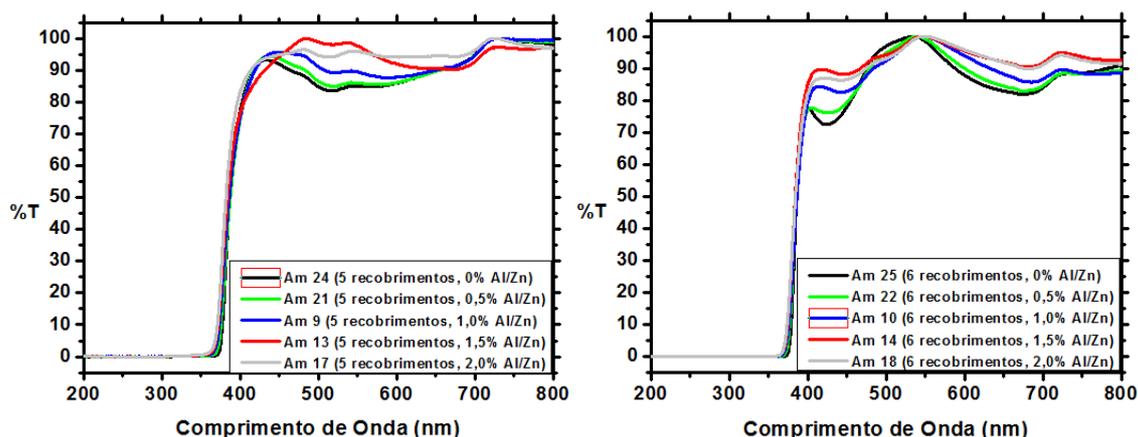


Figura 15 – Variação da concentração de alumínio.

As amostras 8, 9, 10, 14, 18, 21, 22 e 25 foram selecionadas para as caracterizações posteriores e calculou-se também o band gap das mesmas como pode ser visto na Tabela 5.

**Tabela 5 – Valores de band gap calculados através da extrapolação da região linear da curva  $(h\nu \cdot \alpha)^2$  versus energia**

Amostra	%Al/Zn	Band Gap (eV)
8	1,0	3,24
9	1,0	3,24
10	1,0	3,24
14	1,5	3,25
18	2,0	3,26
21	0,5	3,24
22	0,5	3,24
25	0	3,23

Observou-se na Figura 15 que na extremidade da região do ultravioleta existe uma variação na intensidade a medida que a concentração de alumínio aumentava, indicando um aumento no band gap, como pode ser visto na Tabela 5. Esse efeito é conhecido como deslocamento Moss-Burstein, pois de acordo com essa teoria os elétrons doadores ocupam estados na extremidade da banda de condução. Como o princípio de Pauli impede que os estados estejam duplamente ocupados e as transições ópticas são verticais, os elétrons de valência necessitam de uma energia adicional para serem excitados para a banda de condução

(HAN et al., 2009). Então, o aumento da concentração de alumínio nas amostras leva a um pequeno aumento no valor do band gap.

As amostras 26 a 29 foram produzidas no intuito de melhorar as propriedades elétricas, alterando as temperaturas de secagem e tratamento térmico, como será discutido na próxima seção. Os espectros de transmitância na região UV-Visível dessas amostras estão evidenciados na Figura 16 a seguir.

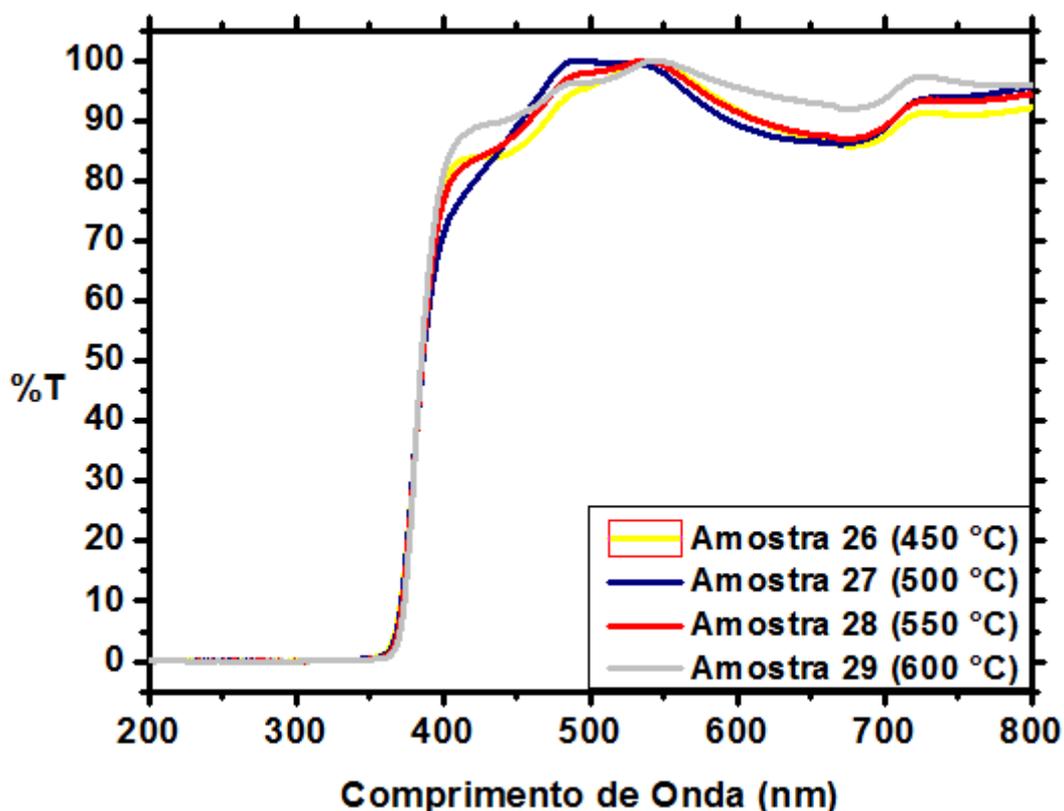


Figura 16 – Espectro de transmitância das amostras 26 a 29 na região UV-Vis com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Todas essas amostras apresentaram transmitância maior que 85% na região do visível, sendo boas candidatas a serem aplicadas como TCO em termos dessa propriedade óptica. Não foi observada uma variação significativa nos espectros de transmissão com a variação das temperaturas de tratamento térmico.

### 5.3 Propriedades Elétricas

As amostras 1 a 25 foram testadas com um multímetro para avaliação da condutividade das mesmas. Os resultados mostraram que apenas as amostras 8, 9, 10, 14, 18, 21 e 22 (ver Tabela 4) exibiram uma corrente elétrica de 12 a 19  $\mu\text{A}$ . Isso pode ser explicado devido a concentração de 1,0%Al/Zn ser a que leva a uma maior diminuição da resistividade do filme de acordo com HAHN et al. (2009) e ALAM et al. (2001), de modo que até as amostras de menor número de recobrimentos (menor espessura) como 4 e 5 recobrimentos apresentaram corrente no valor de 17  $\mu\text{A}$ . Esse fato pode ser explicado, pois o alumínio em menor quantidade é incorporada ao filme de ZnO substituindo o  $\text{Zn}^{2+}$ , resultando na liberação de um elétron e aumentando assim a condutividade (CAGLAR, 2012). A amostra com 6 recobrimentos na concentração de 0% Al/Zn (ZnO puro) não apresentou condutividade, pois o ZnO puro tende a ser isolante.

Essas amostras que conduziram corrente (amostras 8, 9, 10, 14, 18, 21 e 22) apresentaram também transmitância superior a 80% na região do visível, tornando as mesmas boas candidatas a serem aplicadas como TCO em termos dessa propriedade óptica. Assim a resistividade das mesmas foram analisadas pelo método de 4 pontas. Os valores de resistividade calculados a partir das medidas obtidas por esse método estão evidenciados na Tabela 6 a seguir:

**Tabela 6 – Valores de resistividade obtidos pelo método de 4 pontas.**

<b>Amostra</b>	<b>%Al/Zn</b>	<b>Número de Recobrimentos</b>	<b>Resistividade</b>
8	1,0	4	$4,31 \times 10^{-1} \pm 3,1 \times 10^{-2}$
9	1,0	5	$3,11 \times 10^{-1} \pm 2,6 \times 10^{-2}$
10	1,0	6	$1,87 \times 10^{-1} \pm 1,1 \times 10^{-2}$
14	1,5	6	$2,86 \times 10^{-1} \pm 5,3 \times 10^{-2}$
18	2,0	6	$5,35 \times 10^{-1} \pm 1,8 \times 10^{-2}$
21	0,5	5	$4,06 \times 10^{-1} \pm 1,6 \times 10^{-2}$
22	0,5	6	$4,09 \times 10^{-1} \pm 1,6 \times 10^{-2}$

Não foi possível medir a resistividade da amostra 25, pois a mesma apresentou um caráter predominantemente isolante. As demais amostras

apresentaram resistividades próximas as encontradas na literatura, exceto as amostras com 1,0% Al/Zn, pois de acordo com HAN ET AL. (2009) apresentaria uma resistividade na ordem de  $10^{-3} \Omega.cm$ . As causas de não ter obtido a resistividade desejada podem ser: principais reagentes utilizados estarem vencidos, temperatura alta da secagem e do tratamento térmico, falta de controle da temperatura e da umidade no processo sol-gel, limpeza inadequada dos substratos pela falta de um equipamento de ultrassom.

Para uma melhor visualização do efeito da %Al/Zn na resistividade dos filmes plotou-se a resistividade em função da %Al/Zn para as amostras com 6 recobrimentos, como pode ser visto na Figura 17.

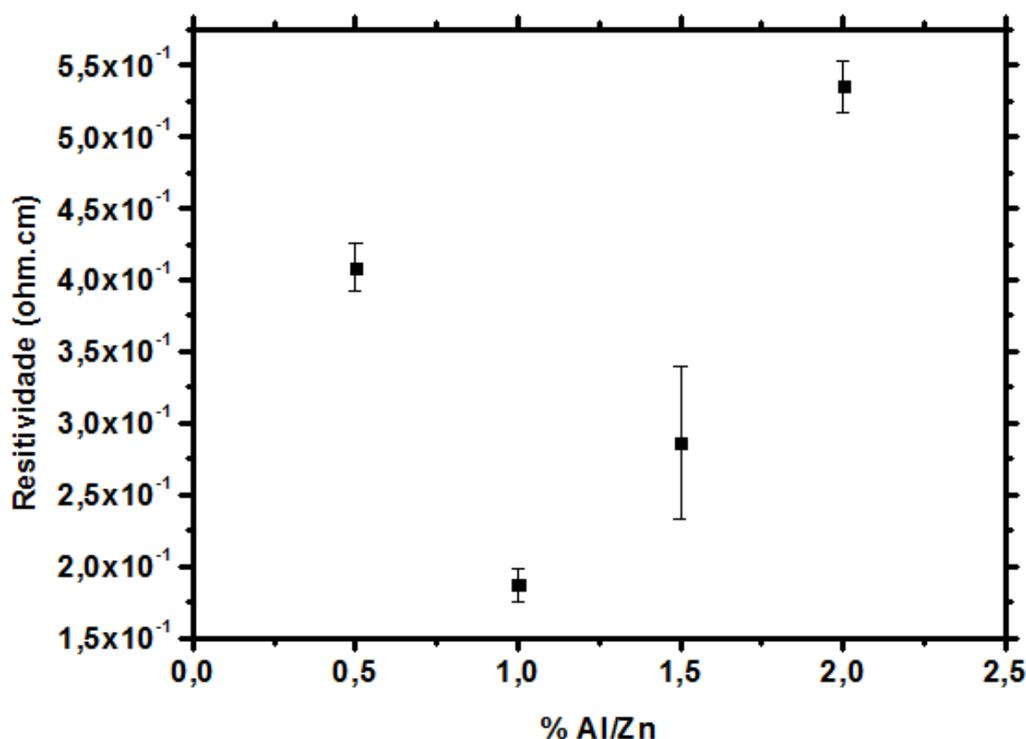


Figura 17 - Variação da Resistividade com a %Al/Zn.

Observou-se que a amostra 10 (1,0%Al/Zn e 6 recobrimentos) foi a que apresentou a menor resistividade, como proposto por HAN et al. (2009). Esse efeito pode ser explicado, pois de acordo com CAGLAR (2012) quando uma menor quantidade de alumínio é incorporada ao filme de ZnO, o Al é ionizado em  $Al^{3+}$  e entra no lugar do  $Zn^{2+}$ , resultando na liberação de

um elétron e aumento da condutividade. Por outro lado um excesso de alumínio já causa uma diminuição da condutividade devido aos átomos extras de Al não ocuparem as posições corretas na estrutura do ZnO por causa da solubilidade limitada do alumínio dentro da matriz do ZnO. O excesso de alumínio ocupará posições intersticiais e irá distorcer a estrutura do cristal, o que afeta de forma negativa a mobilidade dos elétrons. Assim, essa desordem produzida na estrutura aumentará a eficiência de mecanismos de espalhamento como espalhamento de fônons e espalhamentos causados por impurezas ionizadas o que resulta numa diminuição da condutividade. Assim, a solução de concentração 1,0 %Al/Zn é a que levará a obtenção de melhores amostras. Essa concentração leva as melhores propriedades elétricas que até mesmo as amostras 8 e 9, com 4 e 5 recobrimentos respectivamente também apresentaram uma resistividade relativamente baixa.

Também foi observado que à medida que o número de recobrimentos aumentou a resistividade dos filmes diminuiu como evidenciado na Figura 18.

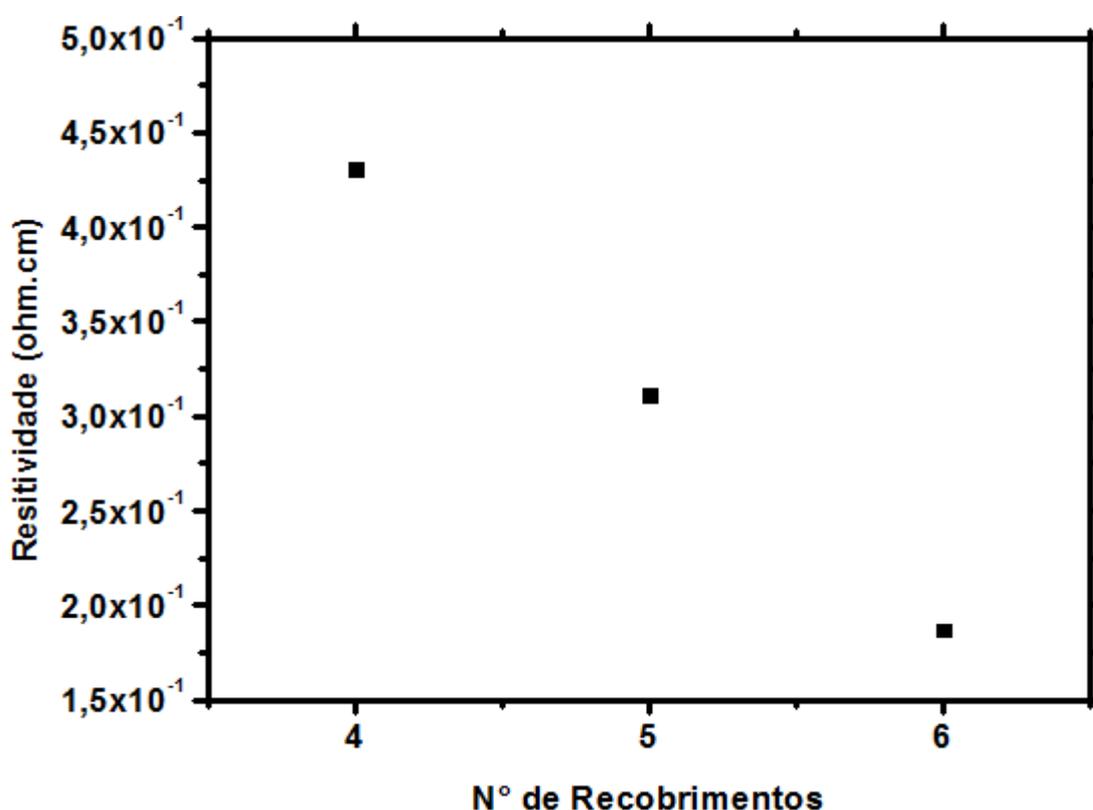


Figura 18 – Variação da Resistividade com o Número de Recobrimentos (Amostras 8, 9 e 10).

Esse efeito pode ser explicado, pois segundo AEGERTER et al. (1999) a resistividade da amostra está relacionada com a estrutura e morfologia dos filmes. Em filmes com uma camada se predomina uma nucleação homogênea o que leva a partículas de forma esféricas e distribuídas aleatoriamente. Dessa forma a densidade do filme é baixa e a resistividade alta. Com a deposição de várias camadas ocorre uma nucleação heterogênea o que leva a um crescimento colunar das partículas. Nesse caso a densidade do filme é alta e a resistividade é baixa. Um crescimento colunar leva a uma menor resistividade no recobrimento (AEGERTER et al., 1999). Assim, quanto maior o número de recobrimentos menor será a resistividade do filme como visto na Figura 18.

Entretanto, a resistividade esperada para um TCO de boa qualidade deve estar na ordem de grandeza de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Assim, mesmo a amostra 10 com resistividade de  $1,87 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  ainda não tem a qualidade necessária para tal aplicação.

Dessa forma, foi feito uma tentativa de melhorar as propriedades elétricas do material variando agora as temperaturas de secagem e de tratamento térmico. De acordo com ALAM et al. (2001) uma alta temperatura nesse processo pode levar a uma deterioração das propriedades elétricas do filme. Assim, as novas amostras serão produzidas com os parâmetros evidenciados na Tabela 7 a seguir.

**Tabela 7– Parâmetros variados durante o processo de obtenção das novas amostras de ZnO:Al.**

<b>Amostra</b>	<b>Número de recobrimentos</b>	<b>%Al/Zn</b>	<b>Temperatura Secagem (°C)</b>	<b>Temperatura Tratamento Térmico (°C)</b>
26	6	1,0	250	450
27	6	1,0	250	500
28	6	1,0	250	550
29	6	1,0	250	600

Os parâmetros que levaram a mais baixa resistividade (6 recobrimentos e 1,0% Al/Zn) serão mantidos constantes para as novas amostras, enquanto que a temperatura de tratamento térmico será menor e será variada em passos de 50 °C na faixa de 450 a 600 °C. A temperatura e

o tempo de secagem também foram diminuídos passando de 400 °C por 4 minutos para 250 °C por 10 minutos para todas as amostras. As propriedades ópticas, elétricas e estruturais dessas amostras serão também avaliadas a fim de se chegar na amostra de melhor qualidade para aplicação como TCO. A resistividade dessas amostras não puderam ser medidas devido a não disponibilidade da sonda de 4 pontas.

## 5.4 Propriedades Estruturais

Todas as amostras se apresentaram cristalinas com estrutura hexagonal do tipo wurtzita (Fase Zincita, ver Anexo 1) como pode ser visto na Figura 19.

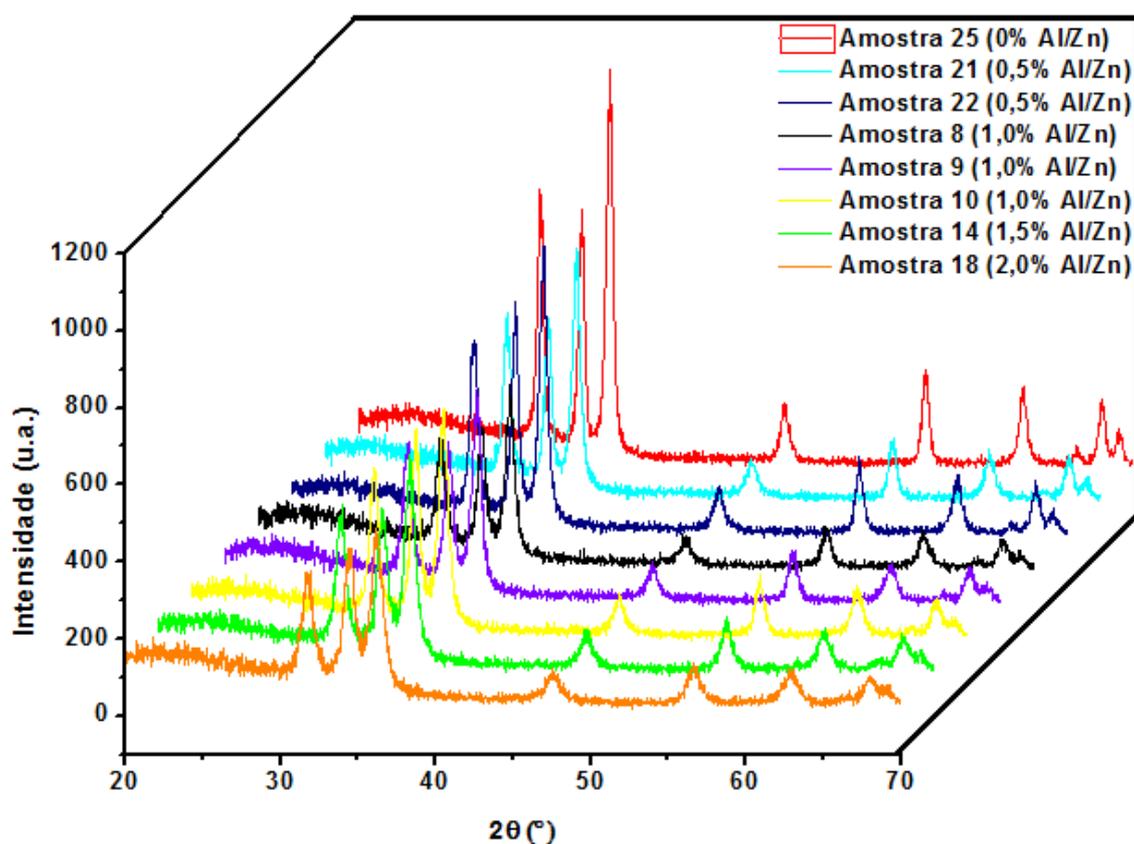


Figura 19 – Difratoograma das amostras de ZnO e ZnO:Al.

Não foi observada nenhuma fase envolvendo o alumínio devido a sua baixa concentração nas amostras. Observou-se que a cristalinidade das amostras é deteriorada e a intensidade dos picos diminuiu com o aumento da concentração de alumínio, como pode ser visto na Figura 20.

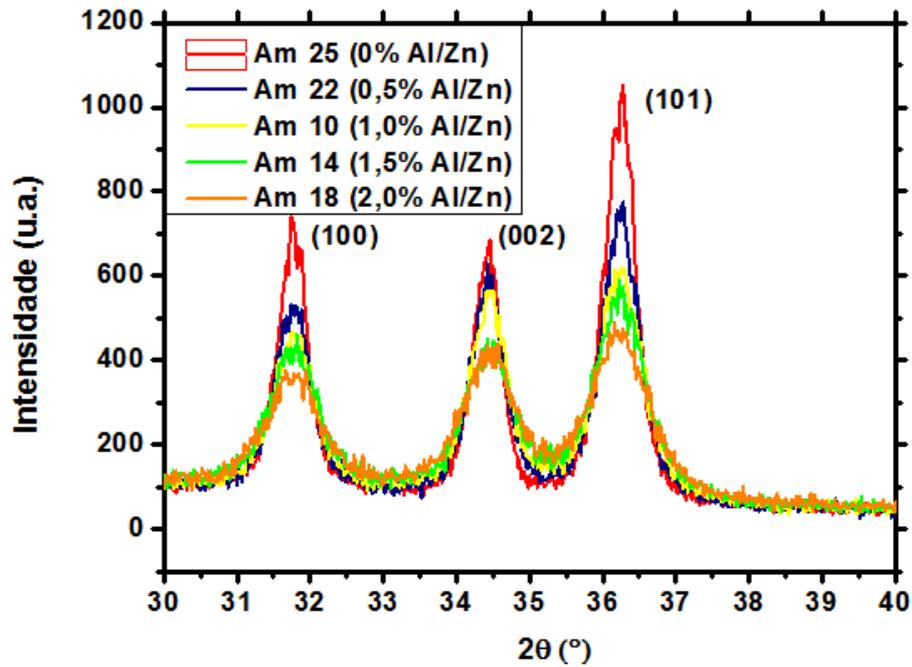


Figura 20 – Difratoograma na região de 30 a 40 ° 2θ, evidenciando a diferença de intensidade dos picos com a variação da concentração de alumínio.

O Al deteriora a cristalinidade dos filmes devido a formação de estresse pela diferença do raio atômico entre o zinco ( $r_{Zn}^{2+} = 0,074$  nm) e o alumínio ( $r_{Al}^{3+} = 0,053$  nm) e pela segregação nas extremidades dos grãos para altas concentrações (CAGLAR et al., 2012). Por esse mesmo motivo o tamanho dos cristalitos diminuiu com o aumento da concentração de Al, como pode ser visto na Figura 21. O tamanho do cristalito ( $d$ ) foi calculado pelo software do equipamento através da equação de Scherrer:

$$d = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X de 1,54 Å,  $\theta_B$  é o ângulo da difração de Bragg e  $B$  é o FWHM de  $\theta_B$  (CAGLAR et al., 2012).

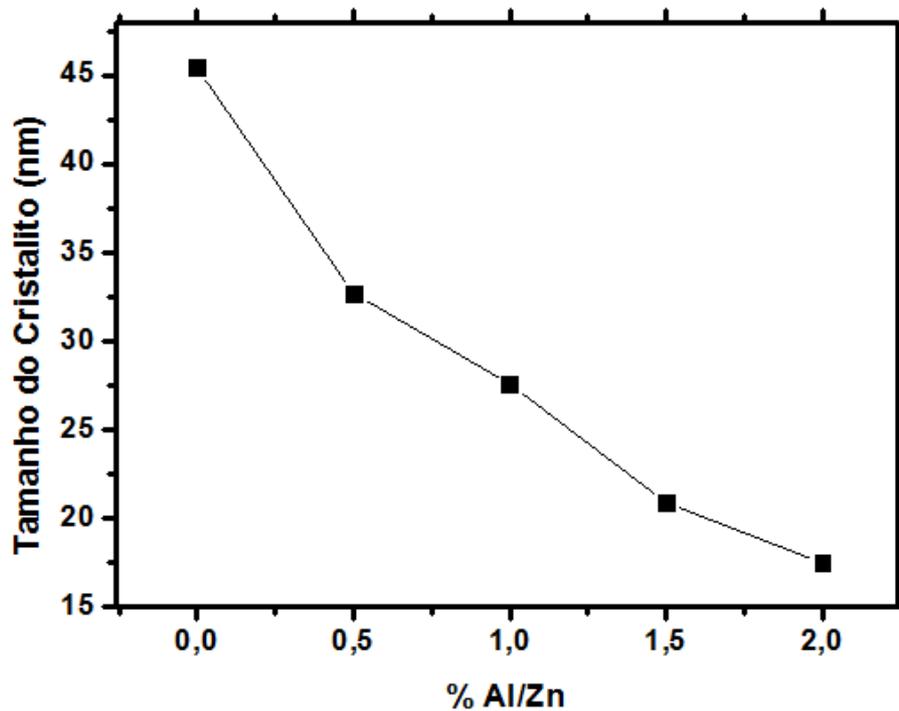


Figura 21 – Variação do tamanho do cristalito com a concentração de alumínio obtido pelo software do equipamento SHIMADZU 7000.

Além disso, o Al que existe na estrutura do óxido de zinco como dopante tende a criar mais centros de nucleação durante o processo de deposição e como resultado o aumento da concentração de alumínio deve causar uma diminuição do tamanho do cristalito (CAGLAR et al., 2012). Essa diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da %Al/Zn observada neste trabalho está de acordo com a literatura como visto nos trabalhos de CAGLAR et al. (2012), HAHN et al. (2009) e outros.

A intensidade dos picos aumentou proporcionalmente com o número de recobrimentos, como pode ser visto na Figura 22.

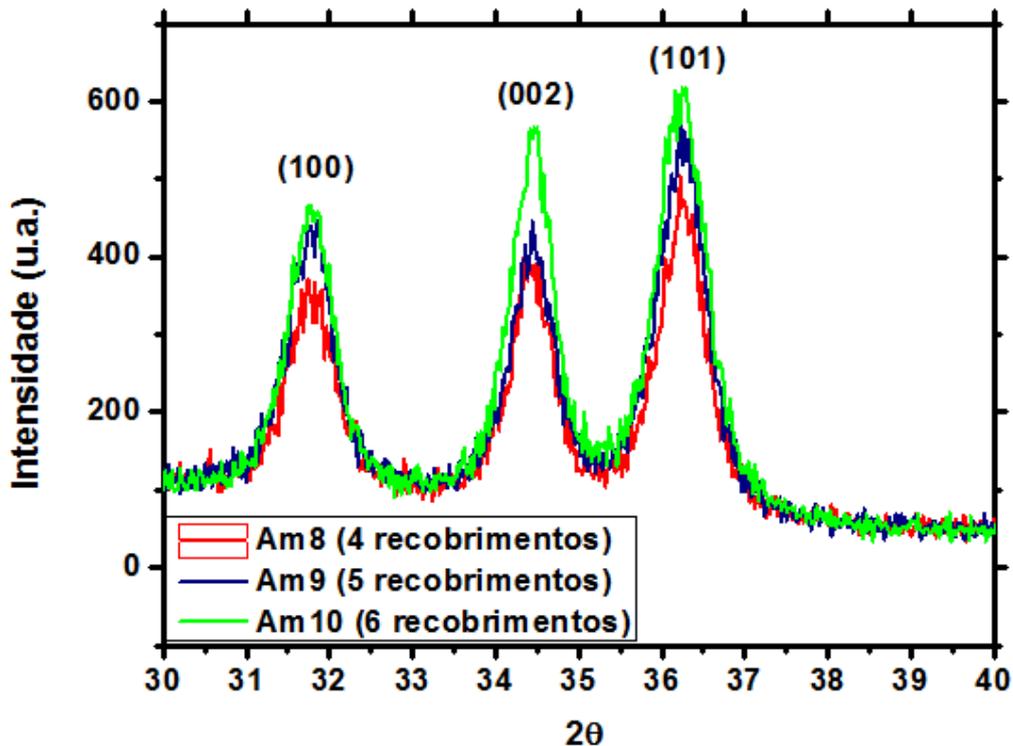


Figura 22 – Difratoograma na região de 30 a 40 ° 2θ, evidenciando a diferença de intensidade dos picos com a variação do número de recobrimentos.

Esse efeito também pode ser explicado pelo crescimento colunar do filme, à medida que o mesmo é favorecido com o aumento do número de camadas ou recobrimentos como proposto por AEGERTER et al. (1999) e já discutido na seção 5.3.

Observou-se também nas Figuras 19, 20 e 22 que os filmes não possuem uma orientação preferencial, apresentando picos referentes às orientações (100), (002) e (101) com intensidades parecidas. Esse fato pode ser associado a maior resistividade dos filmes discutida na seção 6.2, pois de acordo com WANG et al. (2012) os filmes com alta orientação c-axial (002) levam aos menores valores de resistividade. A diminuição na resistividade é atribuída à melhoria da densidade de empacotamento, causada por um alinhamento perfeito dos cristaltos em vez de um efeito anisotrópico (WANG et al., 2012). Assim, como os filmes produzidos não tiveram a orientação preferencial (002), a resistividade de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  não foi

obtida. O mesmo ocorreu para as amostras 26 a 29, como pode ser visto na Figura 23.

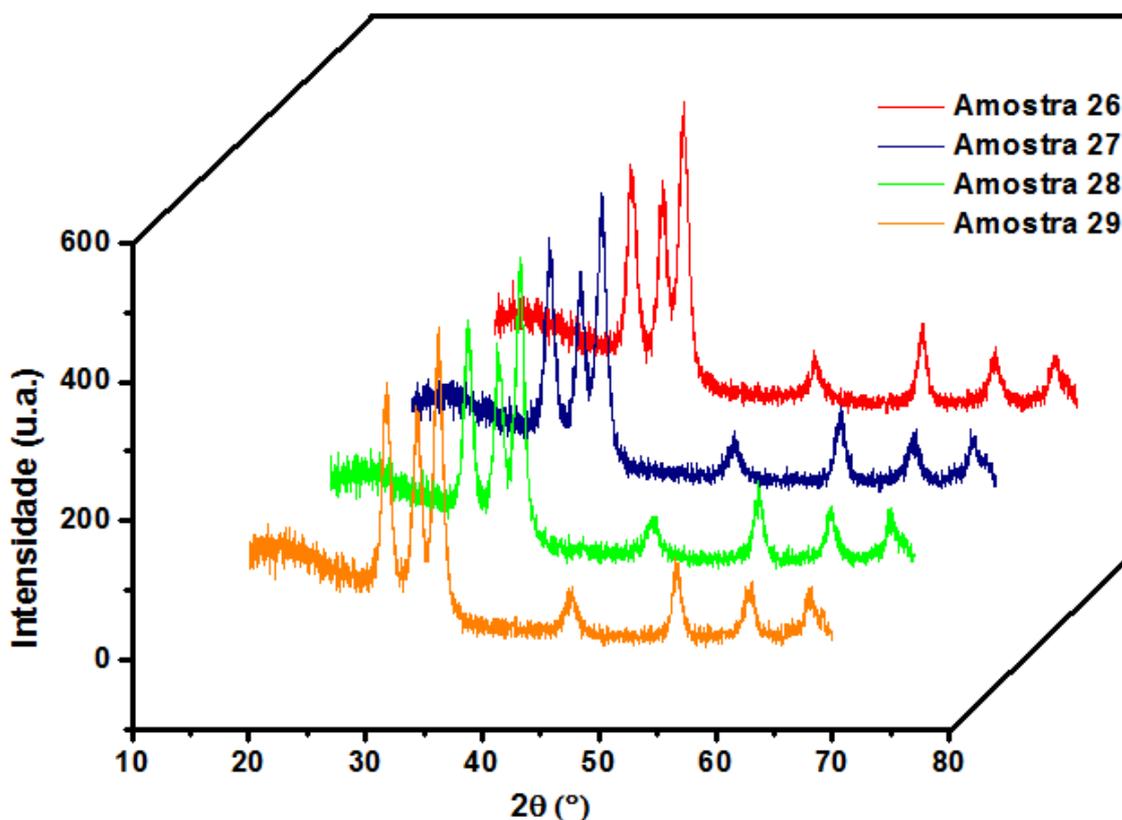


Figura 23 – Difratoograma das amostras 26 a 29.

Essas amostras se apresentaram cristalinas com estrutura hexagonal do tipo wurtzita (Fase Zincita, ver Anexo 1) e também não apresentaram uma orientação preferencial. Apesar, da resistividade das amostras 26 a 29 não terem sido medidas provavelmente a resistividade não deve ter sido menor que  $1,87 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ , apresentado pela amostra 10. As novas amostras (26 a 29), assim como as anteriores, não apresentaram uma orientação preferencial o que leva a uma maior resistividade como discutido por WANG et al. (2012). Caso uma amostra apresentasse uma orientação preferencial, a intensidade do pico relativo a essa orientação seria bem maior comparada a intensidade dos demais. De acordo com WANG et al. (2012) filmes produzidos com orientação preferencial (002) são os que exibem resistividade da ordem de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Realmente, em todos os trabalhos vistos (Tabela 1) os filmes com resistividade da ordem de  $10^{-3}$

$\Omega \cdot \text{cm}$  apresentaram orientação preferencial (002). Assim, é esperado que essas amostras (26 a 29) também não apresentem resistividade da ordem de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Não foi observada nenhuma diferença significativa na intensidade dos picos com as diferentes temperaturas de tratamento térmico, como pode ser visto na Figura 24.

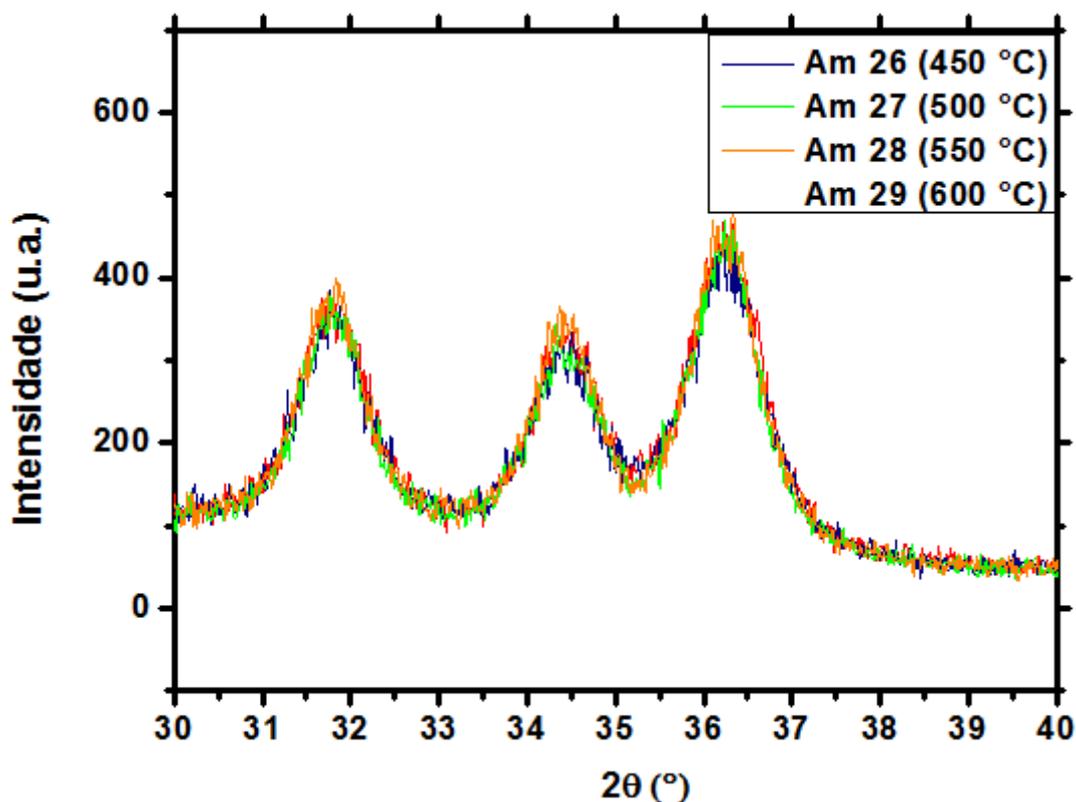


Figura 24 – Difratoograma na região de 30 a 40 ° 2θ, para as amostras 26 a 29.

As possíveis causas para que os filmes de ZnO:Al produzidos não tenham a orientação preferencial (002) e baixa resistividade pode ser devido a composição da solução do sol-gel, pois de acordo com WANG et al. (2012), um sol-gel preparado com etanol e dietanolamina, utilizados nesse trabalho (ver seção 4.2), leva a filmes com direção preferencial pobre, enquanto que um sol-gel preparado com 2-metoxietanol e monoetanolamina levam a filmes altamente orientados na direção (002) e com baixa resistividade. Entretanto, filmes AZO com resistividade da ordem de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  foram produzidos com a mesma composição utilizada nesse

trabalho como nos trabalhos de HAHN et al. (2009) e ALAM et al. (2001). Dessa forma, as demais causas para não se ter obtido a resistividade esperada são: principais reagentes vencidos, falta de controle da temperatura e da umidade no processo sol-gel, limpeza inadequada dos substratos pela falta de um equipamento de ultra-som, taxa de resfriamento elevada após tratamento térmico.

## **5.5 Comparação dos Resultados e das Técnicas de Deposição**

No trabalho de GUIMARÃES (2013), no qual é utilizado a técnica de evaporação por feixe de elétrons (e-beam) assistida por plasma, foram obtidos filmes de ZnO:Al hidrogenados com resistividade da ordem de  $10^{-3}$   $\Omega$ .cm e para ZnO:Al sem hidrogênio uma resistividade de  $7,98 \times 10^{-2}$   $\Omega$ .cm. Os filmes apresentaram orientação preferencial ao longo do eixo c na direção (002). A transmitância dos mesmos foram maiores que 80% na região do visível. O dopante hidrogênio assim como o alumínio, exibiu certa concentração a qual leva ao menor valor de resistividade, enquanto que um excesso de hidrogênio leva a uma deterioração das propriedades elétricas, elevando a resistividade (Guimarães, 2013).

Neste trabalho, a melhor amostra de ZnO:Al exibiu também transmitância maior que 80%, entretanto a resistividade foi de  $1,87 \times 10^{-1}$   $\Omega$ .cm e o filme não apresentou orientação preferencial. A falta de uma orientação preferencial ao longo do eixo c na direção (002) foi relacionada diretamente com a maior resistividade como discutido na seção 5.3. Apesar, de não ter chegado na resistividade esperada, resistividades de  $10^{-3}$   $\Omega$ .cm e  $10^{-4}$   $\Omega$ .cm já foram obtidas para esse material produzido via sol-gel como nos trabalhos de WANG et al. (2012), HAHN et al. (2009) e ALAM et al. (2001).

Ambas as técnicas de deposição (e-beam e sol-gel) possuem vantagens e desvantagens para a obtenção do ZnO:Al para aplicação como TCO. Algumas das características dessas técnicas estão evidenciadas no Quadro 1 a seguir.

**Quadro 1 – Comparação entre as técnicas de deposição: evaporação por feixe de elétrons assistido por plasma e sol-gel.**

<b>Característica</b>	<b>Evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma</b>	<b>Sol-gel</b>
Custo	Alto	Baixo
Área de Deposição	Grandes áreas	Pequenas e Grandes Áreas
Taxa de Deposição	Alta	Alta
Adaptação a Processos Industriais Contínuos de Recobrimento de Vidro	Difícil	Fácil
Pureza dos Produtos	Alta	Alta
Controle dos parâmetros de deposição	Complicado	Simple
Reprodutibilidade	Alta	Alta

O custo elevado da evaporação por feixe de elétrons (e-beam) assistido por plasma está associado à instrumentação mais cara para trabalhar com plasma e vácuo e também uma manutenção mais cara e dispendiosa, enquanto que o sol-gel, em especial o processo de dip-coating, possui um equipamento de simples funcionamento e controle, o qual é facilmente adaptado a processos industriais contínuos de recobrimento. As soluções de zinco são bastante estáveis, podendo ser utilizadas várias vezes em diversos recobrimentos. O controle dos parâmetros de deposição é mais simples no método sol-gel à medida que a composição da solução é facilmente alterada e as temperaturas de secagem e tratamento térmico possuem um fácil controle. Por outro lado na evaporação por feixe de elétrons assistida por plasma, o controle desses parâmetros exige softwares mais complicados e é necessário controlar o ambiente de vácuo e a formação do plasma. Ambas as técnicas, apresentam altas taxas de deposição e geram materiais de elevada pureza. Na fabricação de células solares como no caso da célula HIT, onde a deposição das camadas é feita a todo o momento sob ambiente de vácuo, a técnica e-beam assistida por plasma é aplicável, pois a mesma é capaz de depositar o TCO em ambiente de vácuo. A deposição de TCO para este tipo de célula por sol-gel seria inviável, pois a mesma não é realizada em ambiente de vácuo. Por outro lado, no caso de células em que é depositado primeiramente o TCO, como

em células sensibilizadas por corantes (dye-cell) e células de filmes finos, a deposição do TCO por sol-gel seria viável, pois o substrato com o TCO seria produzido antes das demais camadas da célula.

Assim, a melhor técnica utilizada para a obtenção de um TCO está diretamente ligada ao tipo de aplicação ou produto que este material fará parte.

## 6. CONCLUSÃO

O método sol-gel se mostrou viável na obtenção de filmes semicondutores ZnO:Al e com alta transparência na região do visível. A maior resistividade obtida, na ordem de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ , pode ser explicada pelo fato de os principais reagentes estarem vencidos, inexistência de controle da temperatura e da umidade no processo sol-gel, limpeza inadequada dos substratos pela falta de um equipamento de ultra-som, composição inadequada da solução no processo sol-gel, taxa de resfriamento elevada após tratamento térmico.

Apesar, de não se ter conseguido obter um TCO de boa qualidade, os demais resultados foram bem condizentes com os da literatura. Foi possível estudar e explicar, com base na literatura, a alteração das propriedades ópticas, elétricas e estruturais do material, à medida que se variou a concentração de alumínio e o número de recobrimentos das amostras. A concentração de 1,0% Al/Zn e o número de 6 recobrimentos foram os parâmetros que levaram ao filme de melhor qualidade para aplicação como TCO.

Os resultados obtidos pelo método sol-gel foram comparados aos obtidos pela técnica de evaporação por feixe de elétrons assistido por plasma e verificou-se que ambas as técnicas se apresentaram viáveis na obtenção de filmes semicondutores ZnO:Al e com alta transparência na região do visível. O que vai determinar a técnica mais adequada para a obtenção do filme de ZnO:Al será a aplicação do mesmo. Em processos em que o TCO é produzido primeiramente seria mais adequado utilizar o método sol-gel como em células sensibilizadas por corante e células de filmes finos. Em processos em que os filmes são depositados em ambiente de vácuo, como na fabricação da célula HIT, seria mais adequado utilizar a técnica e-beam assistido por plasma.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEGERTER, M. A.; SCHULER T. Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings. **Thin Solid Films**, v.351, p. 125-131, 1999.

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

ALI, H. M.; ABD EL-RAHEEM, M.M.; MEGAHED, N.M.; MOHAMED, H.A. Optimization of the optical and electrical properties of electron beam evaporated aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1823-1829, 2006.

AYADI, Z. B.; MIR, L. E.; DJESSAS, K.; ALAYA, S. Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 6305-6309, 2009.

BAHNEMANN, D. W.; KORMANN, C.; HOFFMANN, M. R. Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed Spectroscopic Study. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 91, p. 3789 - 3798, 1987.

BASAK, D.; DUTTA, M.; MRIDHA S. Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 2743-2747, 2008.

BIANCHI, R.F.; PANSSIERA, M.F.; LIMA, J.P.H.; , YAGURA, L.; ANDRADE, A.M.; FARÍA, R.M. Spin coater based on brushless dc motor of hard disk drivers. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, p. 33–36, 2006.

BRINKER, C. J.; HURD, A. J. Fundamentals of sol-gel dip-coating. **JOURNAL DE PHYSIQUE III**, v. 4, p. 1231-1242, 1994.

BRINKER C. J.; SCHERER G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, **Academic Press**, San Diego, 1990.

CAGLAR, Y.; CAGLAR, M.; ILICAN S. Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO:Al films. **Current Applied Physics**, v. xxx , p. 1-6, 2012.

CHO, S. M.; BAIK, D.G. Application of sol-gel derived for ZnO/n-Si junction solar cells. **Thin Solid Films**, v.354, p. 227-231, 1999.

FERREIRA, N. D. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. Disponível em: <[http://teses2.ufrj.br/Teses/COPPE\\_M/NilsonDosSantosFerreira.pdf](http://teses2.ufrj.br/Teses/COPPE_M/NilsonDosSantosFerreira.pdf)> Acesso em: 12 março. 2012.

GIROTTTO, E. M. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, 2002.

GUIMARÃES, G. R. **Produção de Óxido de Zinco dopado com alumínio e hidrogênio para aplicações em células solares**. 2013. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

HAHN, S. H.; LEE, K. E.; WANG, M.; KIM, J. E. Structural, electrical and optical properties of sol-gel AZO thin films. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 683-687, 2009.

HIRATSKURA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.

HONG, D.; ZI-QIANG, X.; YAN, L.; HANG, C. Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.9, p. 132-135, 2006.

MAROTTI, R. E.; BOJORGE, C. D.; BROITMAN, E.; CÁNEPA, H. R.; BADÁN, J. A.; DALCHIELE, E. A.; GELLMAN, A. J. Characterization of ZnO and ZnO:Al thin films deposited by the sol-gel dip-coating technique. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1077-1080, 2008.

MEHRA, R.M.; SAGAR, P.; KUMAR, M. Influence of hydrogen incorporation in sol-gel derived aluminum doped ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 489, p. 94 - 98, 2005.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos.** 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-25102005103032/pt-br.php>> Acesso em: 24 março.2012.

MUSAT, V.; TEIXEIRA, B.; FORTUNATO, E.; MONTEIRO, R. C. C.; VILARINHO, P. Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 659-662, 2004.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Química Nova**, v.26, n.5, p. 674-677, 2003.

PARK, B.; LEE, J.; KO, K. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. **Journal of Crystal Growth**, v. 247, p. 119-125, 2003.

PEARTON, S. J.; NORTON, D. P.; IP, K.; HEO, Y. W.; STEINER, T. Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 293-340, 2005.

RAMOS-BARRADO, J. R.; ROMERO, R.; LÓPEZ, M.C.; LEINEN, D.; MARTÍN, J. R. Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis. **Materials Science and Engineering B**, v. 110, p. 87-93, 2004.

SAKATA, H.; NATSUME, Y. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. **Thin Solid Films**, v. 372, p. 30-36, 2000.

SANTILLI, C. V.; VALLE, G. G.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S.H. Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating. **Journal of the European Ceramic Society**, v24, p.1009-1013, 2004.

SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização.** 2001. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-01022002-114630/pt-br.php>> Acesso em: 24 março.2012.

SILVA, R. F.; ZANIQUELLI, M. E. D. Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route. **Thin Solid Films**, v. 449, p. 86-93, 2004.

SINGH, S. N.; KHAN, F.; VANDANA.; HUSAIN, M.; SINGH, P. K. Sol-gel derived hydrogen annealed ZnO:Al films for silicon solar cell application. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 100, p. 57-60, 2012.

SKOOG D.A.; Holler F.J.; Nieman T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.

SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A.; Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. **Journal of the American Chemical Society**. v. 113, p. 2826 – 2833, 1991.

TAI, W.; KIM, Y. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 4911-4916, 2007.

TAI, W.; OH, J. Humidity sensing behaviors of nanocrystalline Al- doped ZnO thin films prepared by sol-gel process. **Journal of materials science: materials in electronics**, v. 13, p. 391-394, 2002.

TSAY, C.; FAN, K.; WANG, Y.; CHANG, C.; TSENG, Y.; LIN, C. Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process. **Ceramics International**, v. 36, p. 1791-1795, 2010.

TATSCH, P. J. Deposição de Filmes Finos. **V Oficina de Microeletrônica**, Campinas, 06 de fevereiro de 2006. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>>. Acesso em: 12 julho 2012.

VALTIERRA, J. M.; REYES, C. F.; ORTIZ, J. R.; MARTÍNEZ, G. C. Self-Cleaning Test of Doped TiO<sub>2</sub>-Coated Glass Plates under Solar Exposure.

**Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 598–606, 2009.

VAN DE WALLE, C. J. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 1012-1015, 2000.

VIANA, M.M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/ TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel**. 2011. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/1843/SFSA8H6URU/1/tesemarceloviana.pdf>> Acesso em: 28 março. 2012.

VILAR, M. A. **Obtenção de TiO<sub>2</sub> pelo Método Pechini Visando o Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Tratamento de Água**. 2004. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

VISHWAS, M.; RAO NARASIMHA. K.; PHANI, A. R.; GOWDA ARJUNA, K. V.; CHAKRADHAR R. P. S. Optical, electrical and structural characterization of ZnO:Al thin films prepared by a low cost sol-gel method. **Solid State Communications**, v. 152, p. 324-327, 2012.

WANG, M.; LIANG, W.; YANG, Y.; YANG, J.; CHENG, X.; HAHN, S. M.; KIM, E. J. Sol-gel derived transparent conducting ZnO:Al thin films: Effect of crystallite orientation on conductivity and self-assembled network texture. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, p. 845-850, 2012.

WANG, X. B.; SONG, C.; LI, D. M.; GENG, K.W.; ZENG, F.; PAN, F. The influence of different doping on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1639-1643, 2006.

## 8. ANEXOS

### 8.1 Anexo 1 – Card Zincita

