

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DISSERTAÇÃO DO CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

Hálice de Oliveira Xavier Silva

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZNO,
INTRÍNSECOS E DOPADOS COM Al, PARA APLICAÇÃO EM
ELETRÔNICA ORGÂNICA**

Juiz de Fora
Julho de 2015

HÁLICE DE OLIVEIRA XAVIER SILVA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZNO,
INTRÍNSECOS E DOPADOS COM AI, PARA APLICAÇÃO EM
ELETRÔNICA ORGÂNICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Legnani

Juiz de Fora
Julho de 2015

HÁLICE DE OLIVEIRA XAVIER SILVA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZNO,
INTRÍNSECOS E DOPADOS COM AI, PARA APLICAÇÃO EM
ELETRÔNICA ORGÂNICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Dissertação definida e aprovada em ____/____/____, pela comissão julgadora:

Prof. Dr. Cristiano Legnani – UFJF/MG

Prof^ª. Dra. Indhira Oliveira Maciel – UFJF/MG

Prof^ª. Dra. Lucimara Stolz Roman – UFPR/PR

Juiz de Fora
Julho de 2015

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu eterno pai e amigo, que esteve comigo em todos os momentos. Obrigada Senhor, por ter permitido com que eu sentisse Tua presença durante todo esse tempo, me mostrando que tudo estava ao Teu controle. Te agradeço por todas as pessoas que colocaste em minha vida durante este trabalho, essas pessoas foram fundamentais para a concretização do mesmo.

Te agradeço Senhor por minha mãe Gírlândia, minha maior incentivadora, que nunca mediu esforços para que a realização deste trabalho fosse possível. Mãe, você foi fundamental em todo percurso, te amo.

Te agradeço por meu filho Guilherme. Filho, em você eu encontrei a razão para seguir em frente, mamãe te ama.

Te agradeço também Senhor, por todos os membros da minha família, amigos e por meu namorado Leandro que sempre acreditaram em mim, me incentivando e me confortando durante os momentos difíceis.

Te agradeço por Charles, colega de graduação, que me incentivou a vir estudar em Juiz de Fora.

Te agradeço pela minha amiga Elma, acima de tudo, por ter nos apresentado Senhor, e por sua amizade durante esse tempo. Também te agradeço por todas as amizades que conquistei em Juiz de Fora, em especial, Ricardo, Caroline Imbelloni, Thamiris e Renata. Esses amigos Senhor, me deram muita força para que eu não desistisse, com eles pude viver muitos momentos agradáveis.

Te agradeço por todos meus irmãos da igreja Bola de Neve Church, minha família em Cristo, pelos ensinamentos e mão amiga durante esse tempo, sempre muito carinhosos e sábios em suas palavras de conforto.

Obrigada Senhor pelo meu orientador, Professor Cristiano Legnani, por todo ensinamento, incentivo, compreensão e dedicação, o que foi essencial para a realização deste trabalho, sou muito grata à você Professor Cristiano.

Obrigada por todos os professores e alunos do Laboratório de Eletrônica Orgânica, que sempre souberam conciliar momentos de alegria com estudo, em especial pelo Jefferson, Alessandro e a Mônica que me ajudaram à adquirir novos conhecimentos. Também Te agradeço, pelos momentos agradáveis que pude viver com os colegas que fazem parte da pós-graduação em Física da UFJF.

Te agradeço ainda Senhor, pelo departamento de Química, por permitir o uso do espectrofotômetro óptico UV/VIS, e pela Prof. Renata Diniz, por permitir o uso do Laboratório de Cristalografia e pelos conhecimentos adquiridos.

Te agradeço pelos órgãos de fomento FAPEMIG, CNPq, CAPES e INEO pelo auxílio financeiro.

Em fim Senhor, essas pessoas foram colocadas em minha vida com a Tua permissão, para que de alguma maneira cooperassem com a realização deste trabalho. Muita obrigada meu Pai. Toda honra e toda glória a Ti Senhor.

RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de Óxido de Zinco intrínsecos (ZnO) e dopados com Alumínio (AZO) foram crescidos em substratos de vidro pela técnica de Pulverização Catódica Assistida por um Campo Magnético Constante à temperatura ambiente, com o objetivo de estudar a influência dos parâmetros de deposição e do tratamento térmico nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais desses filmes. Para isso foram utilizados dois alvos diferentes, um de Óxido de Zinco puro e outro de Óxido de Zinco dopado com 2% de Alumínio.

Caracterizações elétricas, ópticas e estruturais foram feitas, respectivamente, por medidas de Efeito Hall, espectroscopia óptica e difração de Raios-X.

Foi observada uma forte influência da potência de pulverização catódica, da pressão de trabalho e do fluxo de argônio nas propriedades elétricas e estruturais dos filmes finos, não sendo esses parâmetros tão influentes nas propriedades ópticas, pois todos apresentaram alta transmitância óptica na região do visível, maior que 85% em 550 nm.

A variação desses parâmetros permitiu reduzir a resistividade elétrica dos filmes por conta, principalmente, do aumento da concentração de portadores nos filmes finos de ZnO e do aumento da mobilidade de portadores nos filmes finos de AZO.

Todos os filmes finos apresentaram estrutura hexagonal do tipo wurtzita orientados preferencialmente no plano (002) ao longo do eixo-c perpendicular à superfície do substrato. A melhora nas propriedades elétricas e a oscilação na intensidade dos picos (002), dependem, principalmente, da energia dos átomos quando ejetados do alvo durante o processo de pulverização catódica.

Os melhores filmes finos foram obtidos com a potência de pulverização de 180 W, pressão de trabalho de 0,08 mbar e fluxo de argônio de 350 sccm, com baixa resistividade elétrica, e mobilidade e concentração de portadores elevadas de, respectivamente, $2.07 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $15.87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $1.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para os filmes de ZnO e de $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $5.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $2.18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para os filmes finos de AZO. A diferença nas propriedades elétricas é devida à presença de íons de Al dopantes na matriz do ZnO.

Com a otimização dos parâmetros de deposição, foram depositados filmes finos de ZnO e AZO que foram submetidos ao tratamento térmico, o que aumentou a resistividade elétrica dos filmes finos de ZnO e melhorou em apenas 5% a dos filmes finos de AZO.

Por fim, apresentamos os resultados da caracterização de um Dispositivo Orgânico Emissor de Luz (OLED), utilizando um substrato de AZO otimizado.

Palavras chave: Filmes Finos, ZnO, AZO, Pulverização Catódica, Tratamento Térmico de Filmes Finos, Diodos Orgânicos Emissores de Luz.

ABSTRACT

In this work, zinc oxide thin films intrinsic and doped with aluminum were grown onto glass substrates by RF magnetron sputtering technique at room temperature, aiming to study the influence of the deposition parameters and heat treatment in the electrical, optical and structural properties of these films. For this, two different targets were used: one of pure zinc oxide and other of zinc oxide doped with 2% of aluminum.

The electrical, optical and structural characterization was made, respectively, by Hall effect, optical spectroscopy and X-ray diffraction measurements.

It was observed that the deposition parameters – sputtering power, working pressure and argon flow – have a strong influence on the electrical and structural properties of the thin films. The optical properties, though, do not change with the above parameters, since all films had high optical transmittance in the visible region, which was more than 85% at 550 nm.

The variation of these parameters allowed reducing the electrical resistivity of the films mainly because of the increasing of the carrier concentration of the ZnO thin films and the increasing of carrier mobility of the AZO thin films.

All thin films exhibited hexagonal wurtzite structure preferably oriented in (002) plane along the c-axis perpendicular to the surface of the substrate. The improvement in the electrical properties and the fluctuation in the intensity of (002) peaks depend, mainly, on the energy of the atoms when ejected from the target during the sputtering process.

Thin films with best electrical properties were obtained with sputtering power of 180 W, working pressure of 0.08 mbar and argon flow of 350 sccm. The best ZnO thin films had electrical resistivity of $2.07 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, mobility of $15.87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and carrier concentration of $1.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The best parameters for the AZO film were $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $5.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and $2.18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ for resistivity, mobility and carrier concentration, respectively. The difference in the electrical properties is due to the presence of Al ions doping the ZnO matrix.

With the optimization of the deposition parameters, ZnO and AZO films were then subjected to heat treatment, which increased electrical resistivity of the ZnO film and improved only in 5% the conductivity of the AZO film.

Finally, we present the results on the characterization of an Organic Light Emitting Device (OLED) using an optimized AZO film as substrate.

Keywords: Thin films, ZnO, AZO, Sputtering, Heat Treatment of Thin Films, Organic Light Emitting Device.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da banda de energia em sólidos.	25
Figura 2. Representação dos níveis de energia em semicondutores dopados do (a) tipo-n e (b) tipo-p.	26
Figura 3. Estrutura cristalina hexagonal do ZnO tipo Wurtzita. [17].....	27
Figura 4. Empilhamento dos planos compactos na estrutura hexagonal compacta [18].	28
Figura 5. Ilustração do método RF Magnetron Sputtering [9]	30
Figura 6. Difração de raios-X por planos de átomos.	36
Figura 7. Arquitetura do OLED.....	39
Figura 8. Sistema de deposição.	41
Figura 9. Câmara de deposição.....	42
Figura 10. Forno Elétrico utilizado para o tratamento térmico	45
Figura 11. Perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100.....	46
Figura 12. Sistema de medidas de Efeito Hall fabricado pela ECOPIA, modelo: HMS-3000.	48
Figura 13. Espectrofotômetro óptico UV-VIS fabricado pela SHIMADZU, modelo: UV-1800.....	49
Figura 14. Difratorômetro de Raios-X fabricado pela BRUKER modelo D8 ADVANCE.....	50
Figura 15. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.	53
Figura 16. Valores de resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.	53
Figura 17. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.	56
Figura 18. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.	56
Figura 19. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.	57
Figura 20. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.....	58
Figura 21. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a potência de pulverização catódica de 80 W e 180 W.....	60

Figura 22. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de AZO, obtidos variando a potência de pulverização catódica.	60
Figura 23. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a pulverização catódica de 80 W e 180 W, para visualização do pico (103).	61
Figura 24. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO obtidos variando a potência de pulverização catódica, para visualização dos picos de baixa intensidade.	62
Figura 25. Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.	63
Figura 26. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.	65
Figura 27. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.	66
Figura 28. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.	68
Figura 29. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.	69
Figura 30. Valores da espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.	69
Figura 31. Valores de espessura, transmitância óptica em 550 nm dos filmes de AZO em função da pressão de trabalho.	70
Figura 32. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a pressão de trabalho de 0,04 mbar e 0,08 mbar.	72
Figura 33. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.	72
Figura 34. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a pressão de trabalho em 0,04 mbar e 0,08 mbar para visualização dos picos (100) e (103). .	73
Figura 35. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO, obtidos variando a pressão de trabalho, para visualização dos picos (101) e (103).	73
Figura 36. Tamanho médio do cristalito dos filmes de AZO, obtidos variando a pressão de trabalho.	75
Figura 37. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO em função do fluxo de argônio.	76

Figura 38. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO em função do fluxo de argônio.....	77
Figura 39. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, obtidos variando o fluxo de argônio.	79
Figura 40. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.	79
Figura 41. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO em função do fluxo de argônio.	80
Figura 42. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.	80
Figura 43. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com o fluxo de argônio de 180 sccm e 350 sccm.	82
Figura 44. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.....	82
Figura 45. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com o fluxo de argônio de 180 sccm e 350 sccm, para visualização do pico (103).	83
Figura 46. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO obtidos variando-se o fluxo de argônio, para visualização dos picos de baixa intensidade.....	84
Figura 47. Tamanho médio do cristalito dos filmes de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.....	86
Figura 48. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores em função da espessura dos filmes finos de AZO.....	87
Figura 49. Espectros de transmitância óptica obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.	88
Figura 50. Valores de transmitância óptica e concentração de portadores dos filmes finos de AZO em função da espessura.	89
Figura 51. Difratomogramas de raios-X obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.	90
Figura 52. Ampliação dos difratogramas de raios-X, para visualização dos picos (100), (101) e (103), obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.	91
Figura 53. Valores do tamanho médio do cristalito obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.	92
Figura 54. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.	94

Figura 55. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.....	94
Figura 56. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.	97
Figura 57. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.	97
Figura 58. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.	98
Figura 59. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.	98
Figura 60. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.	100
Figura 61. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.	101
Figura 62. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente, para visualização dos picos (101) e (103).	102
Figura 63. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente, para visualização dos picos (100), (101) e (103).	102
Figura 64. Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.	105
Figura 65. Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.	105
Figura 66. Arquitetura utilizada para o OLED baseados em AZO otimizado.	107
Figura 67. Densidade de corrente e potência em função da voltagem aplicada para o OLED baseado em AZO.	108
Figura 68. Espectro de emissão do Alq3.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.....	54
Tabela 2. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.	55
Tabela 3. Valores das espessuras e transmitâncias ópticas dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.	58
Tabela 4. Valores das espessuras e transmitâncias ópticas em 550 nm dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.	59
Tabela 5. Intensidade dos picos (002), razões I(002)/I(100), I(002)/I(101), I(002)/I(103) e a resistividade elétrica dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.....	62
Tabela 6. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO, obtidos variando a pressão de trabalho.	67
Tabela 7. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO, obtidos variando a pressão de trabalho.....	67
Tabela 8. Valores de espessura e transmitância óptica dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.....	70
Tabela 9. Valores da espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.	71
Tabela 10. Valores da espessura, intensidade dos picos (002) e as razões I(002)/I(101) e I(002)/I(103) em função da pressão de trabalho.....	74
Tabela 11. Valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO obtidos variando o fluxo de argônio. Onde F_{Ar} é o fluxo de Argônio.....	78
Tabela 12. Valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.....	78
Tabela 13. Valores de espessura e transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, obtidos variando o fluxo de argônio.....	81

Tabela 14. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.	81
Tabela 15. Valores de espessura, intensidade dos picos (002), as razões I(002)/I(100), I(002)/I(101), I(002)/I(102), I(002)/I(103) e a resistividade dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.....	84
Tabela 16. Valores da resistividade elétrica, mobilidade e concentração de portadores obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.....	88
Tabela 17. Transmitância óptica em 550 nm e concentração de portadores dos filmes finos de AZO em função da espessura.	90
Tabela 18. Intensidade dos picos (002) e as razões I(002)/I(100), I(002)/I(101) e I(002)/I(103), obtidas variando a espessura dos filmes finos de AZO.	91
Tabela 19. Espessura, resistividade, transmitância óptica em 550 nm e resistência de folha dos filmes finos de ZnO e AZO que foram submetidos ao tratamento térmico.....	93
Tabela 20. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.	95
Tabela 21. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.	96
Tabela 22. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.	99
Tabela 23. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.	99
Tabela 24. Intensidades dos picos (002) e as razões I(002)/I(101) e I(002)/I(103) dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.....	103
Tabela 25. Intensidades dos picos (002) e as razões I(002)/I(100), I(002)/I(101) e I(002)/I(103) dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.....	104
Tabela 26. Espessura, resistividade, transmitância óptica em 550 nm e resistência de folha dos melhores filmes finos de ZnO e AZO.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS

AZO	Óxido de Zinco dopado com Alumínio
CE	Camada Eletroluminescente
CIB	Camada Injetora de Buracos
CTB	Camada Transportadora de Buracos
FWHM	Largura Total a Meia Altura do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i>
HOMO	Orbitais ocupados de maior energia dos inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
ITO	Óxido de Índio Estanho
LUMO	Orbitais desocupados de mais baixa energia do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
OLEDs	Diodos Orgânicos Emissores de Luz do inglês <i>Organic Light Emitting Diodes</i>
RF	Radiofrequência
TCOs	Óxidos Condutores Transparentes do inglês <i>Transparent Conducting Oxide</i>
ZnO	Óxido de Zinco

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS	16
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES (TCOs)	23
3.2 SEMICONDUTORES	23
3.3 ÓXIDO DE ZINCO	27
3.4 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	29
3.5 EFEITO HALL	31
3.6 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS SEMICONDUTORES	33
3.7 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	34
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	35
3.8.1 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO	37

3.9 DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs)	37
4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	40
4.1.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	40
4.2 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO	41
4.3 PROCESSO DE CRESCIMENTO DOS FILMES	43
4.4 TRATAMENTO TÉRMICO	44
4.4.1 ROTINA PARA O TRATAMENTO TÉRMICO	45
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
4.5.1 MEDIDAS DE ESPESSURA.....	46
4.4.2 MEDIDAS ELÉTRICAS	47
4.4.3 MEDIDAS ÓPTICAS	48
4.4.4 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	49
5.1 INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	51
5.1.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	52
5.1.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	55
5.1.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	59
5.1.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS FILMES FINOS DE AZO.....	63
5.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE TRABALHO.....	64
5.2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	64
5.2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	67
5.2.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	71
5.2.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS FILMES FINOS DE AZO.....	75
5.3 INFLUÊNCIA DO FLUXO DE ARGÔNIO	76
5.3.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	76
5.3.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	78
5.3.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	81

5.3.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS FILMES FINOS DE AZO.....	85
5.4 INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE AZO.....	86
5.4.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	86
5.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	88
5.4.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	90
5.4.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE	92
5.5 TRATAMENTO TÉRMICO	92
5.5.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	93
5.5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	96
5.5.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	100
5.5.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE	104
5.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO.....	105
5.6 APLICAÇÃO EM OLEDs.....	106
6. CONCLUSÃO	110
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos são camadas com espessura manométrica, produzidos com o objetivo de alterar as propriedades físicas e químicas de diversos materiais. Os filmes finos a base de óxidos metálicos puros e dopados com metais são cada vez mais estudados e utilizados nas mais diversas aplicações [1,2,3,4,5], pois apresentam uma combinação de condutividade elétrica e transparência óptica. Devido à essas características são denominados óxidos condutores e transparentes, conhecidos como TCOs (do inglês *Transparent Conducting Oxide*).

O TCO mais utilizado é o óxido de índio estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), conhecido como ITO. Este material exibe alta transmitância óptica na região do visível (~85 %) e baixa resistividade elétrica ($10^{-4} \Omega\text{cm}$) [6]. Entretanto, o ITO possui um alto valor de custo devido à escassez do elemento químico Índio na natureza, o que pode ocasionar em uma falta do mesmo nos próximos anos. Para substituí-lo, outros materiais estão sendo estudados [7,8]. Neste trabalho optou-se em estudar filmes finos de Óxido de Zinco (ZnO) puros e dopados com alumínio (AZO). Considerado um dos candidatos mais promissores para substituir o ITO, apresenta, entre outras vantagens, baixa resistividade elétrica, alta transparência na região do visível, compatibilidade com o vidro e substratos poliméricos, baixa toxicidade e abundantes reservas naturais, o que faz com ele seja considerado um material de baixo custo [9,10].

Os filmes finos de ZnO podem ser preparados por vários métodos: Deposição por laser pulsado [11], deposição em camadas atômicas [12], deposição por Sol gel [13] e deposição por pulverização catódica [14], todos eles se baseiam na deposição gradual de átomos ou moléculas do material sobre a superfície de outro material que serve de apoio, chamado substrato. Dentre estas técnicas, neste trabalho, optamos por crescer os filmes finos de ZnO utilizando a técnica de Pulverização Catódica com Radiofrequência Assistida por um Campo Magnético Constante (do inglês *RF Magnetron Sputtering*) pois esta técnica apresenta algumas vantagens: Uso de baixas temperaturas de deposição, deposição uniforme em grandes áreas, altas taxas de crescimento, os parâmetros de deposição são facilmente controlados, o que permite obter as características desejadas, e os filmes crescidos por essa técnica exibem alta pureza e homogeneidade [15,16].

Para a produção dos filmes finos, foram utilizados dois alvos, um de Óxido de Zinco puro (ZnO) e outro de Óxido de Zinco dopado com 2% de Alumínio (AZO), buscando

entender de que forma os parâmetros de deposição influenciam nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais, com o intuito de otimizar os parâmetros de deposição para que fossem crescidos filmes com alta qualidade para a aplicação dos filmes em OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz do inglês *Organic Light Emitting Diodes*).

Também foi avaliada a influência do tratamento térmico nas características dos filmes finos de ZnO e AZO.

As propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes foram obtidas, respectivamente, por medidas de Efeito Hall, espectroscopia óptica no UV-VIS e análises de difração de Raios-X.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo desenvolver filmes finos, de Óxido de Zinco intrínsecos e dopados com Alumínio, com baixa resistividade elétrica e alta transmitância óptica na região do visível, para aplicação em OLEDs, através do controle dos parâmetros de deposição com a utilização da técnica de Pulverização Catódica com Radiofrequência Assistida por um Campo Magnético Constante. Os filmes finos de ZnO e AZO também foram submetidos ao tratamento térmico, buscando entender de que forma o tratamento térmico e os parâmetros de deposição influenciam as propriedades elétricas, ópticas e estruturais desses filmes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES (TCOs)

Óxidos Condutores Transparentes (TCOs) vêm despertando o interesse dos pesquisadores há mais de um século, isso se deve a uma combinação de alta transmitância óptica no visível (maior que 80 %) e baixa resistividade elétrica ($10^{-3} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$). Por conta dessas propriedades, filmes finos de TCOs estão sendo utilizados em uma variedade de aplicações, dentre elas, diodos orgânicos emissores de luz [17], célula solar [2], sensores de gás [18] e transistores [19].

Óxido de Zinco, Dióxido de Estanho, Óxido de Cádmio e Óxido de Gálio são um dos TCOs que apresentam alta qualidade óptica e elétrica, mas ainda hoje, o TCO mais utilizado é o ITO, óxido de índio estanho, pois o mesmo apresenta resistividade da ordem de $10^{-4} \Omega\text{cm}$ e transmitância óptica superior à 85 % [20]. Entretanto, esse material vem se tornando cada vez mais caro por conta da escassez do índio na natureza, que é o seu principal elemento, podendo se tornar escasso em poucos anos. Com isso, há uma busca intensa de novos materiais que possam substituí-lo. O óxido de zinco extrínseco é um dos materiais que apresenta propriedades elétricas e ópticas semelhantes ao do ITO [21], além de ser um material abundante na natureza e não tóxico [22], o que o torna um excelente material para substituí-lo. Além dessas propriedades, o ZnO é um semicondutor tipo-n e apresenta facilidade em incorporar impurezas aceitadoras em sua rede gerando defeitos, conseqüentemente menores resistividades elétricas podem ser obtidas à partir da dopagem do ZnO com metais.

3.2 SEMICONDUTORES

Dentro de um sólido, as energias possíveis dos elétrons estão agrupadas em bandas permitidas conhecidas como banda de valência e banda de condução. Entre essas duas bandas existe a banda proibida de energia, cuja largura denomina-se *gap*, responsável por determinar quão facilmente uma corrente de elétrons será transportada através do material. Cada banda

formada possui a largura de alguns elétrons-volts. As propriedades elétricas de um dado material dependem diretamente da configuração das bandas de energia e da largura das bandas proibidas. A banda de valência é a banda de maior energia ocupada por elétrons à temperatura de zero absoluto e a banda de condução é a banda de menor energia acima da banda de valência, onde os elétrons são livres. Para que aconteça a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução é necessário que os elétrons tenham energia suficiente para passarem pela banda proibida.

Os materiais sólidos cristalinos podem ser de natureza condutora, isolante ou semicondutora. A condutividade, e portanto, a classificação de um sólido como condutor, semicondutor ou isolante, é dependente do espaçamento da energia entre as bandas eletrônicas [23], como mostra a Figura 1.

Primeiramente temos os condutores ou metais que não possuem banda proibida, pois sua banda de valência e sua banda de condução se sobrepõem, sendo assim, uma pequena quantidade de energia é suficiente para perturbar o sistema. Em seguida, tem-se os semicondutores que possuem a banda de valência totalmente ocupada e banda de condução vazia, sendo o valor de energia de banda proibida de zero a 3,0 eV. Finalmente, têm-se os isolantes cuja banda de valência é preenchida e a banda de condução vazia, porém a banda proibida possui um valor alto (acima de 5 eV), o que implica que uma perturbação envolvendo níveis dentro da própria banda é impossível.

Para que ocorra a condução elétrica nos materiais isolantes e semicondutores, é necessário que os elétrons que estão na banda de valência tenham energia maior do que a energia do nível de Fermi, que é a energia da estrutura de banda que corresponde ao estado preenchido mais alto a 0 K e está localizada dentro do espaçamento entre as bandas de condução e de valência.

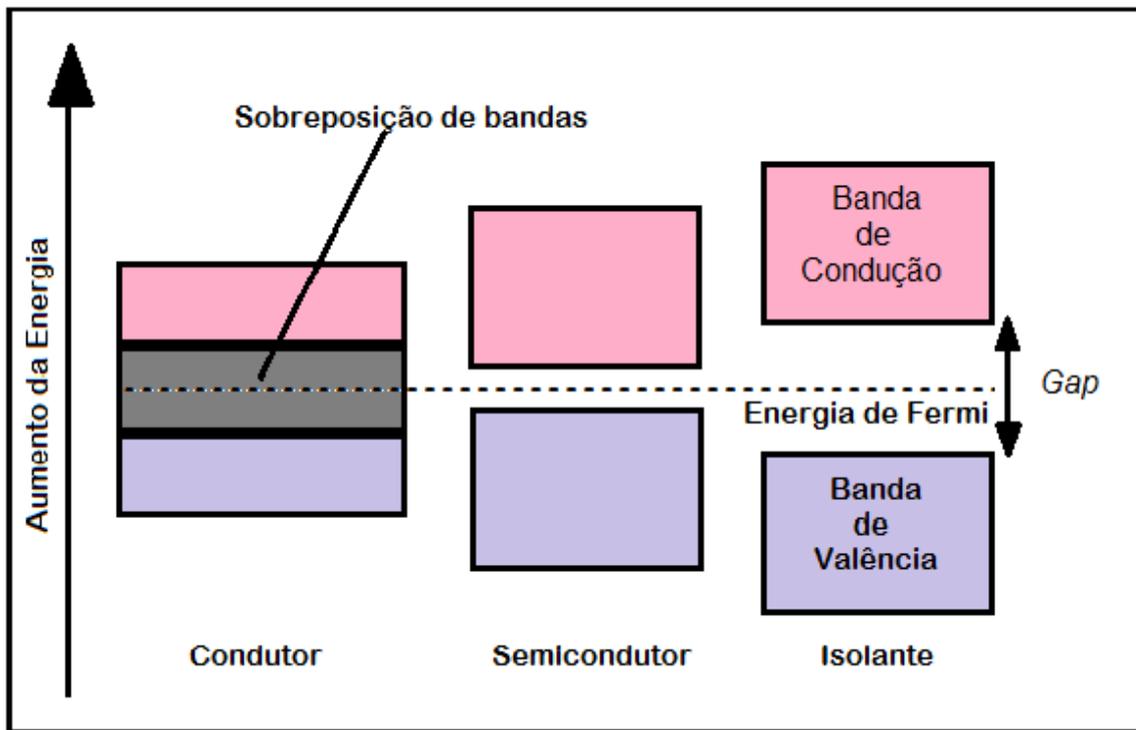


Figura 1. Esquema da banda de energia em sólidos.

Podemos dividir os semicondutores em dois grupos: os intrínsecos e os extrínsecos.

O semicondutor é dito intrínseco quando é puro, ou seja, não foi submetido à processos de dopagem para aumentar sua condutividade elétrica. Os portadores livres se originam quando há ruptura nas camadas de valência com a quebra de uma ligação, formando um elétron livre na banda de condução e um buraco na banda de valência, sendo assim, o número de buracos é igual ao número de elétrons livres.

Um semicondutor é dito extrínseco quando nos semicondutores intrínsecos se introduz uma impureza ou defeitos. Tais impurezas são incorporadas em sua rede cristalina, fornecendo novos portadores de carga que podem ser do tipo p (positivo) ou do tipo n (negativo), dependendo da valência do átomo utilizado na dopagem. Sendo assim, existem dois tipos de impurezas, as doadoras e as aceitadoras.

As impurezas doadoras possuem mais elétrons de valência do que o átomo da matriz do semicondutor. Isso faz com que a impureza forneça um elétron ou mais para a rede. Semicondutores dopados com impurezas doadoras são semicondutores tipo-n e apresentam elétrons como portadores majoritários. Os elétrons extras – os que não podem residir na banda de valência totalmente preenchida – ficam localizados proximalmente ao topo da descontinuidade de energia, assim o nível de Fermi se aproxima da borda de condução. Desta posição – denominada nível doador E_d – os elétrons extras podem ser ativados facilmente a

fim de alcançar a banda de condução [24], como mostra a Figura 2 (a). A maioria dos filmes de óxido semiconductor tem condutividade do tipo-n.

As impurezas aceitadoras têm a característica de aceitar os elétrons da rede. Isto ocorre porque o material aceitador possui um elétron a menos na sua camada de valência do que o material semiconductor. Semicondutores dopados com impurezas aceitadoras são chamados de semicondutores tipo-p. Semicondutores do tipo-p apresentam buracos como portadores em maioria. Essa ausência de um elétron também se comporta como uma lacuna, porém, neste caso, essa lacuna não se encontra na banda de valência já que um elétron dessa banda precisa receber uma certa energia para ocupar esse estado. Deste modo, as lacunas provenientes das impurezas ocupam um nível de energia acima da banda de valência, na banda proibida, chamado nível receptor, E_r . Assim, o nível de Fermi se aproxima da borda de valência, como mostrado na Figura 2 (b). Essa lacuna atua como carga positiva atraindo qualquer elétron que esteja perto para completar sua ligação.

Tanto o elétron quanto a lacuna (buraco) transportam a mesma quantidade de carga ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$).

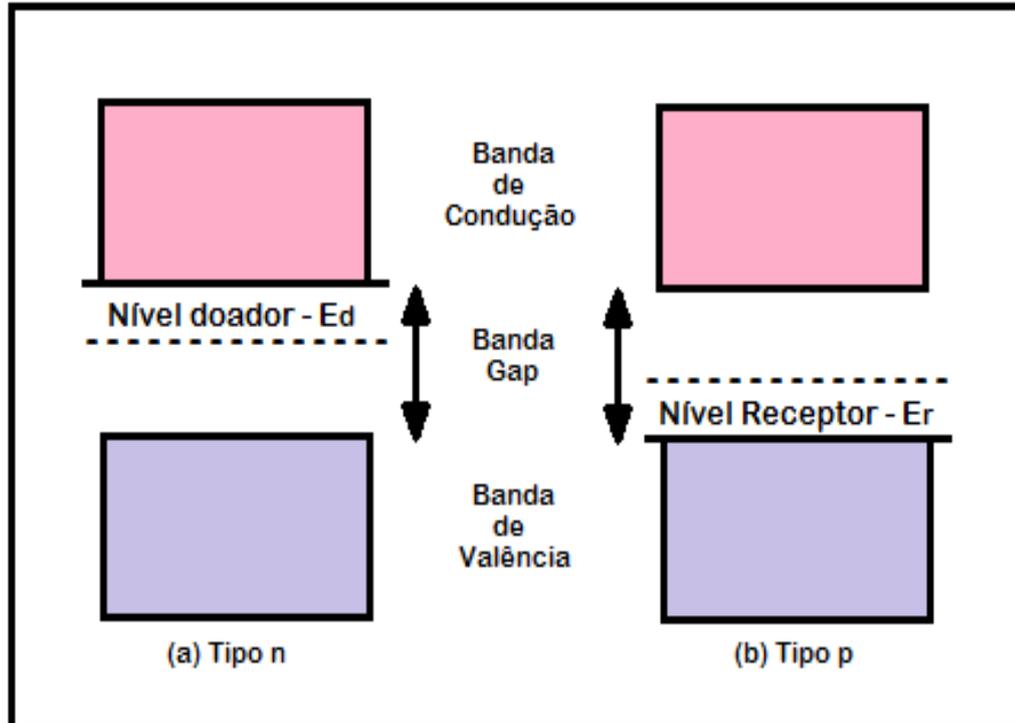


Figura 2. Representação dos níveis de energia em semicondutores dopados do (a) tipo-n e (b) tipo-p.

3.3 ÓXIDO DE ZINCO

O Óxido de Zinco (ZnO) pode se cristalizar em três diferentes estruturas cristalinas: wurtzita, zinblende cúbico ou rock salt [25], onde a fase hexagonal do tipo wurtzita é a mais comumente encontrada devido a sua estabilidade à temperatura ambiente, na qual cada ânion é cercado por quatro cátions localizados nos vértices de um tetraedro e vice-versa, como mostra a Figura 3. Os valores dos parâmetros de rede para este material são $a = 3,2539 \text{ \AA}$ e $c = 5,2098 \text{ \AA}$ [26].

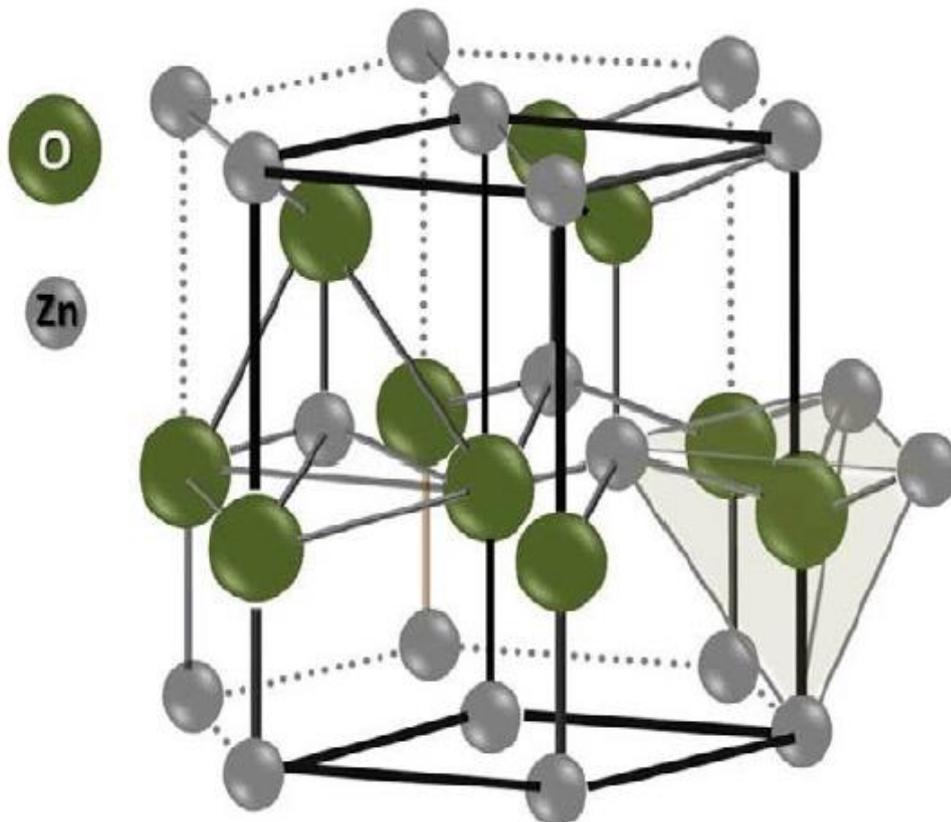


Figura 3. Estrutura cristalina hexagonal do ZnO tipo Wurtzita. [27]

A célula unitária hexagonal compacta apresenta dois planos compactos, (0001) e (0002), os quais são paralelos entre si, mas com orientações diferentes, e recebem o nome especial de planos basais. A estrutura hexagonal compacta é formada pelo empilhamento dos planos compactos em uma sequência ABABABA...[28], como mostra a Figura 4.

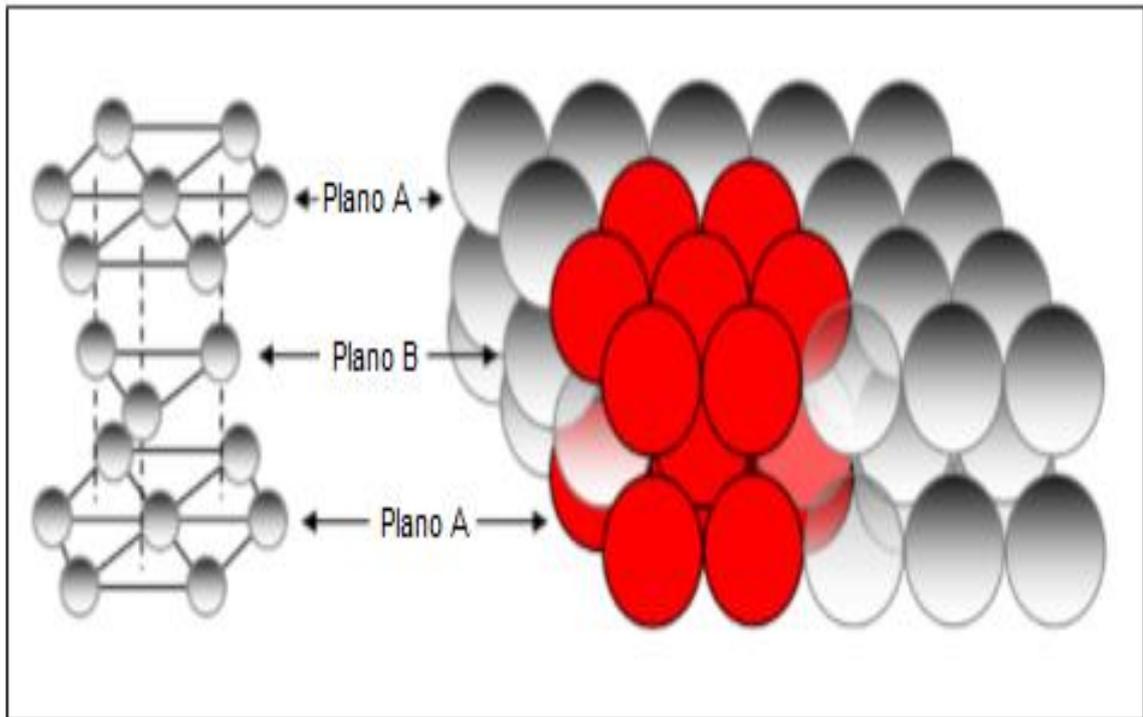


Figura 4. Empilhamento dos planos compactos na estrutura hexagonal compacta [29].

Dependendo das condições de crescimento, filmes finos de ZnO exibem condutividade no tipo-n, devido as vacâncias de oxigênio ou migração de átomos do próprio composto nos interstícios [30,31], denominados defeitos nativos. Esses defeitos atuam eletronicamente no ZnO de modo semelhante às impurezas doadoras em semicondutores extrínsecos. Contudo, as resistividades obtidas são da ordem de $10^{-2} - 10^{-3} \Omega\text{cm}$ [32,33].

A dopagem feita com elementos do grupo III A possibilita reduzir a resistividade elétrica dos filmes de ZnO, através da substituição de átomos Zn^{+2} por elementos como: In^{+3} , Al^{+3} e Ga^{+3} [34,35,36]. O elemento mais comumente usado é o alumínio, por ser um metal abundante na natureza, além de possuir um raio iônico de $0,54 \text{ \AA}$, próximo do raio do íon Zn^{+2} que é de $0,74 \text{ \AA}$, pois é sugerido que os melhores dopantes do ZnO sejam aqueles que apresentam raio iônico próximo do raio do íon Zn^{+2} [37]. Acredita-se que a maior quantidade destes átomos é capaz de ionizar-se até Al^{3+} e substituir o Zn^{2+} , dessa forma, grande parte dos átomos de alumínio participa da rede como íon substitutivo, contribuindo para a formação de um elétron livre para cada átomo de Al. Com a dopagem extrínseca, torna-se possível a obtenção de filmes de ZnO com resistividades na ordem dos $10^{-4} \Omega\text{cm}$ [38,39].

3.4 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

A alta qualidade dos TCOs é dependente do tipo de técnica e parâmetros de crescimento escolhidos, por isso, a escolha da técnica e a otimização dos parâmetros de crescimento são extremamente importantes. Existe uma variedade de técnicas para o crescimento de filmes finos, tais como: *Pulsed laser deposition* [40], Sol-Gel [41], Metal-Organic Chemical-Vapor Deposition [42], Pulverização catódica (*Sputtering*) [43], entre outras.

Neste trabalho, para o crescimento dos filmes de ZnO e AZO optamos por utilizar a técnica de Pulverização Catódica com Radiofrequência Assistida por um Campo Magnético Constante (do inglês *RF Magnetron Sputtering*). Esta técnica é mais versátil, pois oferece a possibilidade de crescer filmes finos em baixas temperaturas de deposição e em grande área, altas taxas de deposição podem ser obtidas e não são emitidos gases tóxicos [15,44]. Uma outra vantagem que essa técnica apresenta, é a possibilidade de inserção de gases reativos durante o processo de crescimento dos filmes.

O crescimento ocorre em uma câmara de deposição onde é efetuado vácuo. Nela há dois eletrodos: o cátodo, onde está o alvo, composto pelo material que se deseja depositar, e o ânodo, onde está o substrato. Para que ocorra o processo de pulverização catódica, uma diferença de potencial de corrente alternada é aplicada entre esses dois eletrodos sobre uma atmosfera de gás inerte (Neste trabalho utilizamos o gás de argônio, devido a baixa reatividade química e baixo custo de obtenção). Além disso, os íons desse gás possuem energia suficiente para arrancar qualquer material durante o processo [45]. À medida que se aumenta a diferença de potencial, os elétrons são acelerados pelo campo elétrico, ganhando energia cinética suficiente para arrancar outros elétrons dos átomos e moléculas da atmosfera residual, surgindo assim, íons e mais elétrons que se somam também às colisões num processo de avalanche, estabelecendo um plasma. Os íons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao cátodo onde está o alvo, bombardeando-o e arrancando fisicamente os átomos da superfície. Esses átomos adquirem energia através da transferência de momento linear dos íons incidentes, e parte deles se depositam do substrato formando um filme. Para aumentar a eficiência de ionização dos átomos do gás, esse sistema faz uso de campos magnéticos gerados por ímãs, aumentando assim, a taxa de deposição. A Figura 5 ilustra esse processo.

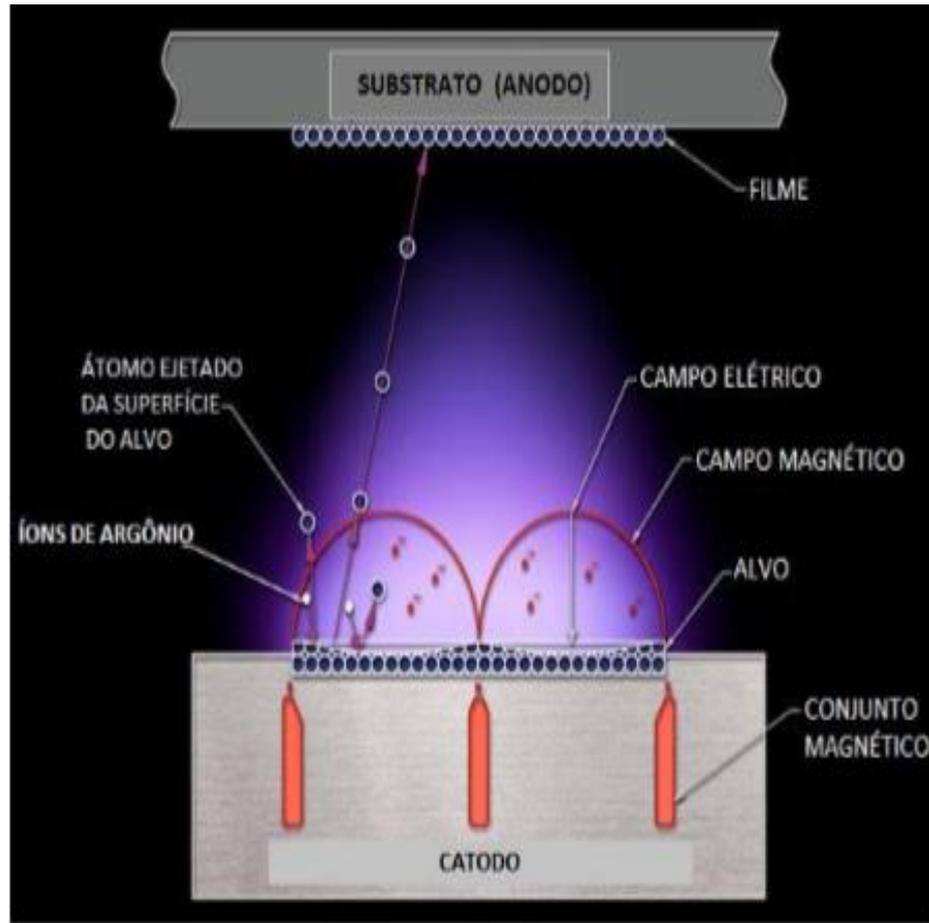


Figura 5. Ilustração do método RF Magnetron Sputtering [46].

Propriedades elétricas, ópticas, estruturais e morfológicas dos filmes finos produzidos por essa técnica, são afetadas pelos parâmetros de deposição, tais como: potência de pulverização catódica, pressão do gás de argônio, temperatura de substrato, distância do alvo ao substrato, fluxo do gás e tempo de deposição. O controle desses parâmetros é de fundamental importância para obter filmes finos com boa qualidade.

3.5 EFEITO HALL

Através do Efeito Hall, descoberto em 1879 por Edwin H. Hall, é possível obter informações das propriedades elétricas de um filme fino, bem como o tipo majoritário dos portadores de carga. Esse efeito ocorre quando uma corrente, perpendicular a um campo magnético, é aplicada em um semicondutor, dessa forma surge uma diferença de potencial, denominada diferença de potencial Hall perpendicular ao campo magnético e à corrente. As cargas submetidas ao campo magnético sofrem deflexão pela ação da força de Lorentz, com isso, há um acúmulo de cargas positivas de um lado e cargas negativas do lado oposto, gerando um campo elétrico na mesma direção magnética, só que em sentido contrário, até que as forças elétricas e magnéticas se igualem, da seguinte forma:

$$q\vec{E}_H = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (1)$$

onde q é a carga elementar do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), \vec{E}_H é o campo elétrico Hall, \vec{v} é a velocidade dos elétrons ao longo da amostra e \vec{B} é o campo magnético.

A tensão Hall (V_H) é dada por:

$$|V_H| = E_H l \quad (2),$$

onde l é a largura do semicondutor.

A tensão Hall será negativa se o semicondutor for do tipo n e positiva se for do tipo p.

Da relação entre a equação (1) e a equação (2), temos que:

$$|V_H| = vBl \quad (3).$$

A densidade de corrente (J) pode ser definida por:

$$\vec{J} = nq\vec{v} \quad (4),$$

onde n é a densidade volumétrica dos portadores de carga.

E pela definição de corrente $\vec{j} = \vec{i}/A$, onde A é a seção reta dada por ld , onde d é a espessura do filme, temos a seguinte relação para \vec{v} :

$$\vec{v} = \frac{\vec{i}}{ldnq} \quad (5)$$

Com isso, a tensão Hall para portadores de cargas negativas será dada por:

$$\vec{V}_H = \frac{i\vec{B}}{nqd} \quad (6).$$

Definindo a densidade de folha ($n_s = nd$), onde d é a espessura da amostra e n a densidade por volume, podemos chegar à seguinte equação:

$$n_s = \frac{i\vec{B}}{q|V_H|} \quad (7)$$

A mobilidade Hall (μ_H) é dada pela relação da resistividade (ρ) e do coeficiente Hall (R_H), da seguinte maneira:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (8)$$

O coeficiente Hall (R_H) é dada por:

$$|R_H| = \frac{1}{nq} \quad (9)$$

Sendo negativo quando a maioria dos portadores de carga são elétrons e positivos quando a maioria são buracos.

Dessa forma temos que a mobilidade Hall será dada por:

$$\mu_H = \frac{1}{nq\rho} \quad (10)$$

A partir das medidas elétricas pode-se estudar as possibilidades de aplicação para cada tipo de material.

3.6 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS SEMICONDUTORES

Os materiais podem ser caracterizados quanto as propriedades elétricas pela resistividade e condutividade elétrica, resistência de folha, concentração de portadores de carga e mobilidade Hall. A Resistividade elétrica mede a dificuldade imposta por um material à passagem de corrente, já a condutividade elétrica é uma propriedade oposta a resistividade elétrica, indicando a facilidade com que um material conduz corrente elétrica [47].

Pela lei de ohm, a resistividade elétrica do filme é dada por:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (11)$$

Considerando $A = d \cdot b$, obtém-se:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{d \cdot b} \quad (12)$$

onde l é o comprimento do filme, d a espessura do filme e b é a largura do filme.

Se $l = b$ determina-se a resistência de folha:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad (13)$$

Medidas de resistência de folha são muito comuns para caracterizar a uniformidade de recobrimentos de condutores ou semicondutores, além de dar a garantia da qualidade de materiais. Ela é expressa em unidades de ohms por quadrado, por fornecer a resistência de uma corrente passando por uma secção transversal quadrada, ou seja, independentemente do tamanho do quadrado.

Define-se a condutividade elétrica como sendo o inverso da resistividade, como mostra a equação 11:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (14)$$

A condutividade elétrica dos filmes finos de ZnO está diretamente relacionada com a composição e estrutura dos mesmos, e conseqüentemente com a técnica e parâmetros de crescimento utilizados [48].

A mobilidade Hall mede a capacidade dos portadores de carga se movimentarem nos materiais e em geral, é regulada por três tipos de espalhamento: Espalhamento de vibração da estrutura, espalhamento nos contornos do grão e espalhamento das impurezas ionizadas [49].

A contribuição do espalhamento de vibração da estrutura é dominante somente em altas temperaturas [49].

Devido à imperfeição do cristal, existe uma grande quantidade de defeitos nos contornos do grão que facilmente capturam portadores de carga. Contudo, quando o comprimento do livre caminho dos elétrons é menor do que o tamanho do grão, o espelhamento por contornos dos grãos pode ser negligenciado, pois é muito menor quando comparado com o espalhamento por impurezas. [49,50].

Em filmes finos de ZnO, com concentração dos portadores de carga maior do que 10^{20} cm^{-3} , o espalhamento das impurezas ionizadas é dominante na mobilidade de portadores [49].

3.7 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

O instrumento usado na espectroscopia UV-VIS é chamado de espectrofotômetro. Neste trabalho ele foi utilizado para medir a transmitância de todas as amostras. Em geral, são instrumentos compostos por fonte de radiação eletromagnética (luz), sistema óptico - que leva a radiação até a amostra -, compartimento de amostra, detectores que medem a intensidade de radiação. Todo esse conjunto tem que estar fechado para evitar a interferência da luz ambiente.

Para se obter informação sobre a transmitância de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) passa pela amostra. Quando a luz interage com materiais, parte dessa radiação pode ser transmitida através do meio, parte absorvida e parte pode ser refletida na interface entre os meios.

O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. Se um raio de luz monocromático atravessar uma amostra capaz de absorver luz neste comprimento de onda,

uma parte dessa luz incidente (I_0) será absorvida e uma parte será transmitida (I). A transmitância da amostra é definida pela razão entre a luz transmitida e a intensidade da luz incidente, como mostra a equação a seguir:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

Os valores da transmitância vão de 0 a 1, mas ela é normalmente expressa em porcentagem de transmitância. Sendo assim, os valores vão de 0 a 100.

3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Em 1912, o físico alemão Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de Raios-X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Esse efeito só seria possível se os Raios-X fossem ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza que os espaços interatômicos. Dessa forma, os núcleos atômicos que concentram a massa dos átomos poderiam difratar os raios X, formando franjas de difração.

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir Raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo de um tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Quando esse elétron atinge o alvo, um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron, fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, há um deslocamento de um outro elétron de um subnível mais energético para o nível K, liberando energia na forma de um fóton de Raio-X.

Em 1913, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, usada para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração. Assim, conhecendo-se as distâncias interatômicas, poderiam ser resolvidos os problemas envolvidos na determinação da estrutura cristalina.

Na Figura 6, as linhas horizontais representam planos atômicos de distância interplanar d , cujos átomos são centros espalhadores da radiação incidente.

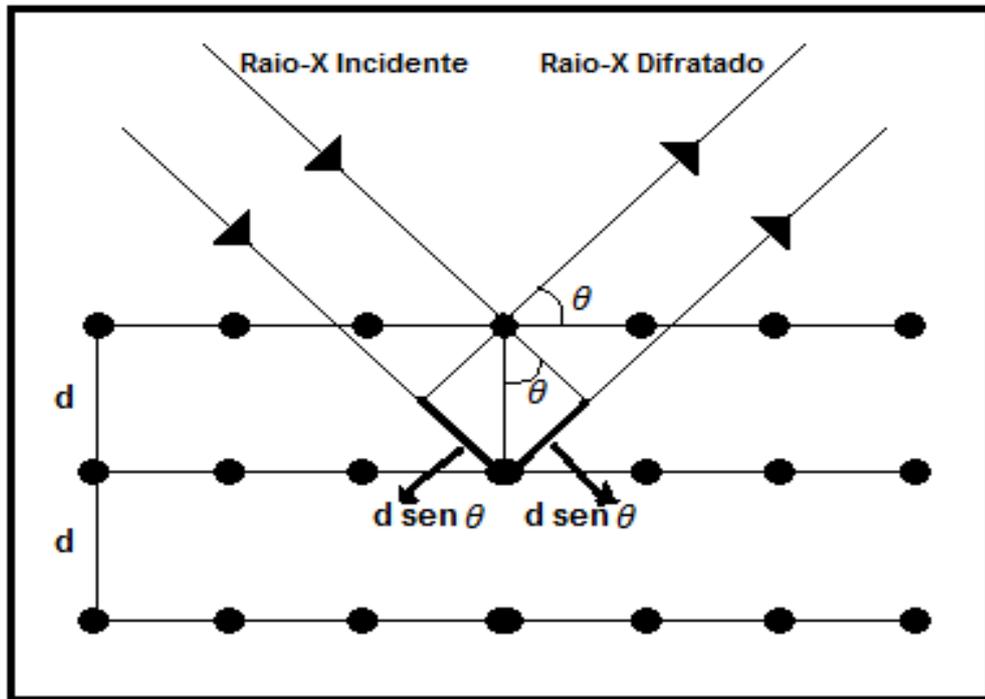


Figura 6. Difração de raios-X por planos de átomos.

A diferença total de caminho entre os dois raios mostrados é $2d\text{sen}\theta$. Essa interferência será construtiva e, portanto haverá um feixe difratado apenas no caso em que essa diferença de caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda do Raio-X. Essa condição é expressa pela equação 16, conhecida como lei de Bragg, que descreve as condições pelas quais ocorre difração.

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda, \quad (16)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, n é um número inteiro, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos Raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, entre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Cada estrutura produz um padrão de difração característico. Portanto para interpretação de resultados, recorre-se a um banco de dados, e faz-se as comparações com os padrões produzidos por estruturas previamente analisadas.

3.8.1 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO

O Tamanho médio do cristalito (τ) pode ser determinado pela fórmula de Scherrer utilizando-se um pico padrão de difração de raios-X. A fórmula de Scherrer está representada pela equação 17.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (17)$$

onde k corresponde a um fator de forma, λ é o comprimento de onda de raios-X, β valor da largura total a meia altura X (FWHM do inglês Full Width at Half Maximum) do pico de difração de raios-X e θ ângulo de Bragg [51]. Considerando a forma do cristalito como um círculo, o fator de forma tem valor típico de 0,89.

3.9 DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs)

Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) são dispositivos eletrônicos que emitem luz quando são submetidos a uma diferença de potencial. São compostos de uma ou mais camadas semicondutoras orgânicas depositadas entre dois eletrodos de diferentes funções trabalho: o ânodo transparente, que pode ser depositado por diferentes técnicas; e o cátodo metálico, que é geralmente opaco, depositado por evaporação térmica. Desde de 1987, quando Tang e Van Slyke desenvolveram um dispositivo com boa luminosidade (1000 cd/m^2) e eficiência luminosa ($1,5 \text{ lm/W}$) em uma baixa tensão de operação (menor que 10 V) [52], que estes dispositivos vem sendo alvos de intensas pesquisas, na busca de novos materiais e procedimentos que aumentem a eficiência dos mesmos.

Os semicondutores orgânicos (pequenas moléculas que não são cristalinas e polímeros π -conjugados) têm características análogas aos semicondutores inorgânicos, como a existência de uma banda de energia proibida e a condução de buracos e de elétrons. Em uma cadeia polimérica, a interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos semelhante a uma estrutura de bandas. A interação entre orbitais π ligantes

produzirá uma banda de valência (HOMO) e a interação entre os orbitais π antiligantes irá produzir uma banda de condução (LUMO).

A arquitetura de um OLED, a depender da aplicação desejada, pode variar em número de camadas dos materiais semicondutores, mas geralmente, o mesmo é composto pelas seguintes camadas: Ânodo, injetora de buracos (CIB), transportadora de buracos (CTB), eletroluminescente (CE) e cátodo. O material utilizado como ânodo geralmente é um TCO que pode ser depositado sobre vários tipos de substratos [53,54,55,56,57] e tem como função fornecer cargas elétricas para a camada emissora, para isso, é necessário que possua alta condutividade e alta função trabalho para uma boa injeção de buracos. A CIB é composta por materiais que facilitam a injeção eficiente de buracos do ânodo para a camada transportadora de buracos. A CTB tem como função transportar os buracos (via hopping) derivados do ânodo para a camada eletroluminescente. A camada eletroluminescente é conhecida também como zona de recombinação, pois é nela que ocorre a recombinação dos elétrons e buracos, onde se dá a emissão de luz. Essa camada também funciona como transportadora de elétrons, dessa maneira, sua função também é melhorar o transporte dos elétrons vindos do cátodo injetados na mesma. Os materiais cátodos geralmente são metais puros ou ligas metálicas, que tem como função a de fornecer elétrons para a camada emissora. Por conta disso, deve possuir, entre outras características, alta condutividade e baixa função trabalho [58,59]. Para o funcionamento dos OLEDs, é necessário que uma voltagem externa seja aplicada entre os dois eletrodos, com isso, elétrons são ejetados partir do cátodo para o nível do orbital mais baixo desocupado (LUMO) do material eletroluminescente e buracos são ejetados à partir do ânodo para o nível de energia do orbital mais alto ocupado (HOMO), e através da atração de Coulomb, elétrons e buracos se recombinam formando éxcitons (quase-partícula formada por um elétron e um buraco ligados que transposta energia, mas não possui carga). A emissão ocorre através do decaimento destes estados excitados para estados de menor energia, a cor emitida é dependente do afastamento em energia entre eles [60,61,62].

Existe uma quantidade ilimitada de materiais que podem ser utilizados na composição dos OLEDs. Neste trabalho, optamos por utilizar substratos de vidro recobertos com filmes finos de ZnO dopados com Alumínio como camada para o ânodo, com uma espessura média de 480 nm, resistividade elétrica de $4,9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, resistência de folha de $12,3 \Omega/\square$ e transmitância óptica em 550 nm de 92%. Nas camadas injetora de buracos (CIB), transportadora de buracos (CTB) e eletroluminescente foram utilizados, respectivamente, os seguintes materiais: CuPc (ftalocianina de cobre) com espessura de 15 nm, o NPB (*N,N'*-

bi(naftaleno-1-yl)-N,N'-bi(fenil)-benzidina) com espessura de 45 nm e o Alq₃ (*tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio*) com espessura de 50 nm. E, por fim, na última camada, utilizamos como material para o cátodo o Al (Alumínio), com espessura de 120 nm. Na Figura 7 está apresentada a arquitetura do OLED utilizada neste trabalho.

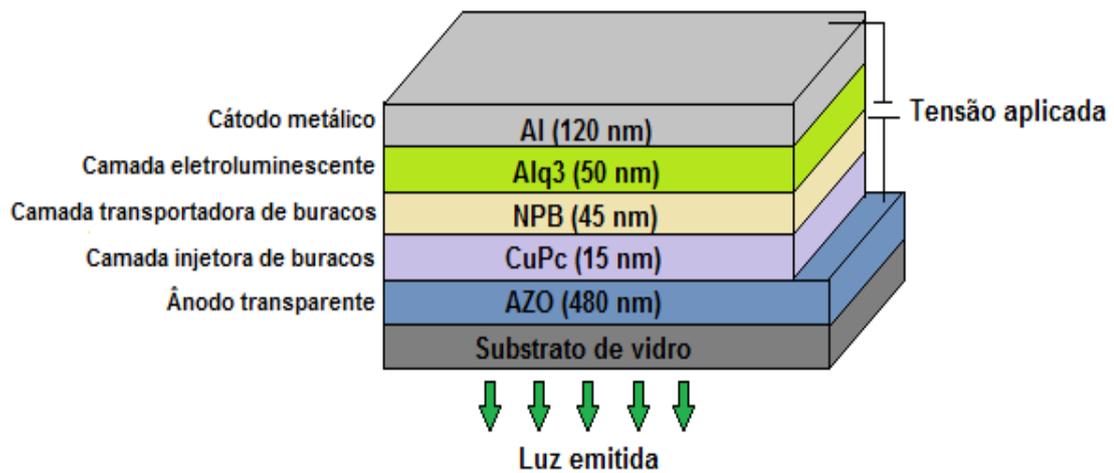


Figura 7. Arquitetura do OLED.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

4.1.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Neste trabalho, o crescimento dos filmes finos de ZnO e AZO foi realizado sobre substratos de vidro com espessura de 1 mm e dimensões de 1,25 cm x 1,25 cm. Para uma boa aderência dos filmes, os substratos devem ser devidamente limpos.

O processo de limpeza é composto por algumas etapas.

A primeira etapa consiste no desengorduramento da superfície dos substratos. Para isso, foi utilizado o Éter de Petróleo, colocando-se os substratos entre dois tecidos próprios para limpeza e embebidos com o Éter, esfregando-se os tecidos sobre as superfícies do substrato. A segunda etapa consiste na remoção do Éter de Petróleo, que é feita imergindo os substratos em um béquer contendo água destilada e detergente neutro Extran MA 01 Alcalino de uso profissional, deixando-os no detergente durante um dia. Após isso, o conteúdo do béquer é aquecido até a temperatura de ebulição. Em seguida, substitui-se a solução de água destilada e detergente por água destilada pura até que não haja mais detergente na água. Feito isso, a água é aquecida novamente até a ebulição e deixada esfriar. Na terceira etapa, os substratos são colocados em álcool isopropílico e levados ao agitador ultra-sônico por 10 minutos, visando eliminar qualquer partícula que possa ainda estar sobre o substrato.

Feito isso, os substratos só devem ser retirados do álcool no momento em que forem ser utilizados, e, antes de serem utilizados, eles devem ser secados. A secagem é feita dispendo os substratos obliquamente nas bordas de uma placa de Petri e colocando-a em uma estufa pelo tempo necessário para a secagem. Após esse processo, os substratos estão prontos para serem utilizados.

4.2 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Os filmes foram crescidos utilizando-se a técnica de pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante (RF Magnetron Sputtering). A Figura 8 mostra externamente o sistema que foi utilizado, ele se encontra no Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF-MG.



Figura 8. Sistema de deposição.

Esse sistema de deposição é composto por uma câmara de vácuo, mostrada internamente na Figura 9, onde estão localizados os eletrodos: o cátodo, onde fica o alvo, e o ânodo, onde fica o porta-substrato, separados por uma distância de 11 cm. O porta-substrato

possui um movimento de rotação, o que é necessário para que a deposição dos filmes seja uniforme.



Figura 9. Câmara de deposição.

Para o crescimento dos filmes finos, é necessária a formação de um plasma de descarga entre os eletrodos, onde íons do mesmo são gerados para desalojar átomos ou moléculas de um alvo feito do material utilizado para o crescimento dos filmes finos. Para isso, é preciso que a câmara de vácuo seja evacuada até atingir uma baixa pressão, em torno de 10^{-6} mbar. Essa pressão de alto vácuo é alcançada a partir de duas bombas de vácuo: uma mecânica, fabricado pela EDWARDS, utilizada para o baixo-vácuo, que é responsável por levar o sistema à uma pressão de 10^{-3} mbar; e uma bomba Turbomolecular, da PFEIFFER VACCUM, modelo HiPace 300, responsável pelo alto-vácuo de uma pressão de 10^{-6} mbar, que é a pressão base do sistema.

Acoplados ao sistema de pulverização catódica, há dois cilindros de gases: um de gás inerte, o Argônio, e outro de um gás reativo, o Oxigênio, com purezas de respectivamente, 99,999 e 99,99 %, que são introduzidos na câmara de vácuo para a formação do plasma. Neste

trabalho apenas foi utilizado o gás de argônio (formando íons Ar^+), mas pode-se fazer uso do gás de oxigênio ou de ambos os gases.

Para cada um desses cilindros há um controlador de gases, chamado de Mass Flow fabricado pela SIDE-TRAK. O acesso dos gases à câmara é controlado por duas válvulas conectadas a cada um desses controladores, responsáveis por abrir e fechar o fluxo desses gases. Estes gases fazem com a que a pressão na câmara aumente na faixa de 10^{-2} mbar, que é conhecida como pressão de pulverização catódica.

A impedância formada no sistema RF muda com os parâmetros da deposição: pressão de trabalho, fluxo de gás de pulverização catódica, potência direta de RF e etc. Desta forma, para que se garanta a taxa de deposição para uma determinada potência de RF gerada pela fonte, o sistema fonte-plasma-alvo deve estar com as impedâncias aproximadamente iguais para que se garanta a máxima transferência de potência [48]. Assim, para o controle da impedância, também faz parte do sistema um casador de impedância desenvolvido pela SEREN.

Para controlar as deposições, existem os seguintes controladores, a saber: um painel de medidor da taxa de deposição fabricado pela INFICON, modelo SQC-310 C; um painel automático que controla o casador de impedância fabricado pela SEREN, modelo MC2; um painel de controle do fornecimento da potência de radiofrequência, também fabricado pela SEREN, modelo R601; um controlador digital do fluxo de gás da SIERRA, modelo 954, e um controlador da pressão fabricado pela MKS.

Durante o processo de deposição, a temperatura do alvo se eleva. Para mantê-lo refrigerado, acoplado ao sistema, tem-se um circuito fechado com água mantida em baixa temperatura.

Para o crescimento dos filmes finos, foram utilizados dois alvos adquiridos da Kurt Lesker, que são: o alvo de óxido de zinco 99,99 % puro com densidade de 5.25 g/cm^3 ; e o alvo de óxido de zinco/Alumina ($\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$) 98/2 wt % 99,99 % puro, ambos com diâmetro de 3,00” e 0.125” de espessura.

4.3 PROCESSO DE CRESCIMENTO DOS FILMES

Para iniciar o processo de crescimento dos filmes, o alvo e os substratos são colocados, respectivamente, no porta-alvo e no porta-substrato que estão dentro da câmara de

vácuo. Após isso, a câmara é evacuada. Para todas as deposições, a câmara foi evacuada até atingir uma pressão menor ou igual à 5×10^{-6} mbar.

Após isso, faz-se a purga do sistema, que serve para remover a atmosfera residual. A câmara deve ser preenchida com gás de argônio por dois minutos, atingindo uma pressão de $1,0 \times 10^{-2}$ mbar. Após esses dois minutos, a câmara é evacuada à pressão de 10^{-6} mbar novamente. Deve-se repetir esse processo por no mínimo três vezes para garantir a completa remoção da atmosfera residual. Após isso, deve ser introduzido o gás de argônio novamente na câmara de vácuo para iniciar o procedimento para ligar o plasma.

Para ligar o plasma a potência deve ser ajustada de 1 W até o valor desejado, numa taxa máxima de 20 W/min, evitando assim danificar o alvo, pois taxas maiores podem causar trincas decorrentes de variações súbitas de temperatura. Após o controle da potência, a pressão é alterada para a pressão desejada. Antes de iniciar a deposição, deve-se esperar cerca de dez minutos, para que a pulverização retire eventuais resíduos do alvo. Após isso, abre-se o obturador (*Shutter*) do porta-amostra, iniciando assim, o processo de deposição.

Espera-se o crescimento do filme, fecha-se o obturador do porta-amostra e inicia-se o processo de desligamento do sistema, retornando à potência de 1 W com a mesma taxa de 20 W/min, fecha-se o fluxo de gás e abre-se a válvula acoplada à bomba de vácuo turbomolecular, para que aumente a pressão dentro da câmara de vácuo até que se chegue à pressão atmosférica.

4.4 TRATAMENTO TÉRMICO

Com a otimização dos parâmetros, foram feitas deposições para o crescimento de filmes finos de ZnO e AZO, que foram sujeitos ao tratamento térmico por uma hora em vácuo, visando melhorar as propriedades elétricas dos mesmos.

4.4.1 ROTINA PARA O TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico foi realizado em vácuo por uma hora, com as seguintes temperaturas: 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C.

Os filmes finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e dopados com Alumínio foram tratados termicamente utilizando um forno elétrico da EDG equipamentos (A), modelo FORNO FT-HI/40, mostrado na Figura 10.

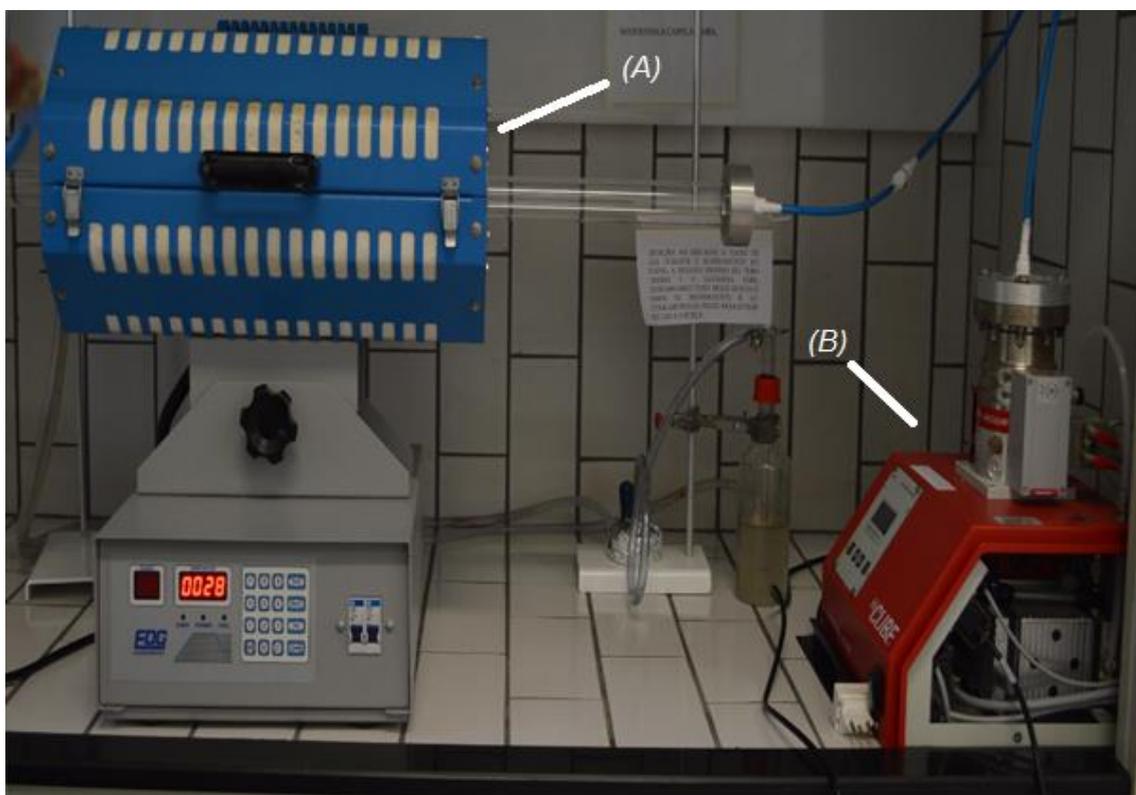


Figura 10. Forno Elétrico utilizado para o tratamento térmico

Para a realização do tratamento térmico, os filmes finos devem ser colocados dentro de um tubo de quartzo, que é introduzido no interior do forno elétrico, uma das extremidades do tubo de quartzo é vedada e a outra é conectada a uma bomba de vácuo turbomolecular da PFEIFFER VACCUM modelo HIPace 80, (B) na figura. Faz-se o vácuo e em seguida coloca-se a temperatura desejada num controlador de temperatura conectado ao forno, após o período de tempo programado, neste caso uma hora, o tubo é posto a resfriar-se lentamente até a atingir a temperatura ambiente.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 MEDIDAS DE ESPESSURA

As medidas de espessura dos filmes foram feitas utilizando um perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100, mostrado na Figura 11.

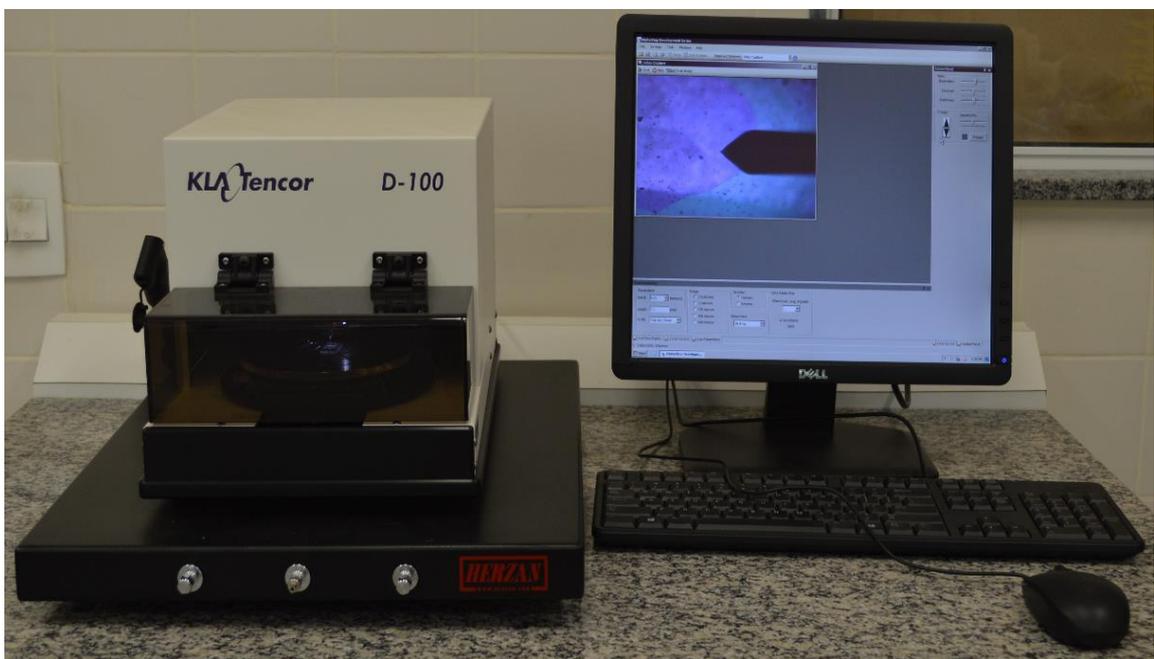


Figura 11. Perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100.

A técnica de perfilometria consiste em varrer a superfície dos filmes utilizando uma agulha com ponta de diamante. O movimento causa variações da altura entre a região do substrato protegida pelo ponto e a região que foi recoberta pelo filme. Foram feitas cinco medições da espessura para cada amostra produzida em diferentes regiões do degrau, e calculada a média aritmética para obter o valor médio da espessura do filme.

Para as medidas de espessura, foi necessário que fosse feito um degrau entre o filme a ser analisado e o substrato, pois, o perfilômetro mede a altura desse degrau definido na amostra depositada. Neste trabalho, o degrau foi definido durante a deposição, com um ponto feito no substrato de vidro, utilizando uma caneta de marcação antes da deposição. O mesmo

é removido logo após a deposição emergindo a amostra em álcool isopropílico e submetendo-a à agitação ultra-sônica por alguns minutos.

A medida da espessura é de grande importância, pois muitas propriedades dos filmes dependem dessas medidas, tais como: Resistividade, Resistência de folha, transmitância óptica, entre outras.

4.4.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

A caracterização elétrica dos filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com alumínio, bem como a obtenção da resistividade elétrica, resistência de folha, mobilidade e número de portadores de carga, foi feita utilizando a técnica de Efeito Hall, através do equipamento desenvolvido pela ECOPIA (HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM, modelo: HMS-3000), mostrado na Figura 12. Antes de efetuar essas medições, é necessário fazer uma montagem das amostras sobre suportes de sustentação que encaixam no porta-amostra do equipamento. A análise Hall é feita levando-se em consideração o campo magnético, a corrente elétrica e a espessura dos filmes, que foram obtidas previamente por perfilometria. O campo magnético e a corrente elétrica usada foram, respectivamente, iguais à 0,564 T e 2 mA.



Figura 12. Sistema de medidas de Efeito Hall fabricado pela ECOPIA, modelo: HMS-3000.

4.4.3 MEDIDAS ÓPTICAS

Para a caracterização óptica dos filmes finos, medimos a transmitância óptica, utilizando como referência um substrato de vidro limpo para os filmes finos de AZO e o ar para os filmes finos de ZnO.

Essas medidas foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro óptico UV-VIS fabricado pela SHIMADZU, modelo UV-1800, mostrado na Figura 13, do laboratório de Química da UFJF-MG.

Para a análise, a amostra deve ser colocada no caminho óptico do equipamento, em seguida uma luz UV ou visível de um determinado comprimento de onda atravessará a amostra. Parte desta luz será absorvida pela amostra e parte será transmitida. O equipamento medirá a intensidade de luz absorvida e será gerado um espectro de transmitância.

As varreduras foram realizadas no intervalo de 1100 nm a 310 nm, em passo de 0,2 nm permanecendo 0,33 s em cada passo.

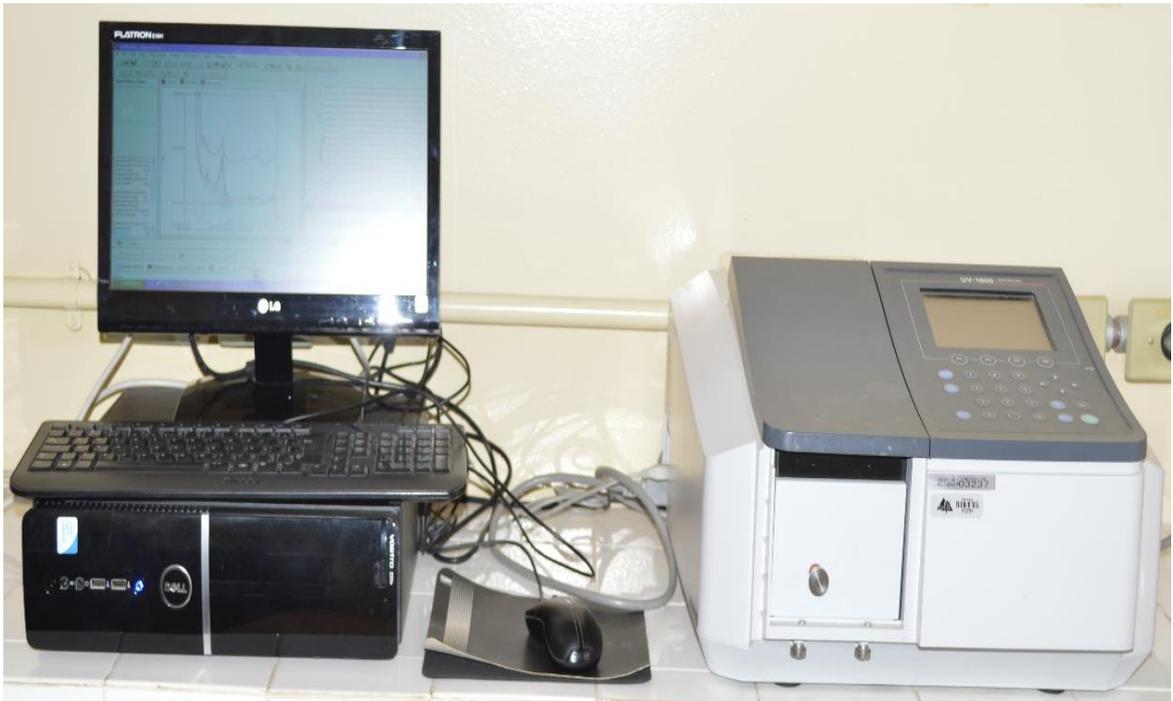


Figura 13. Espectrofotômetro óptico UV-VIS fabricado pela SHIMADZU, modelo: UV-1800.

4.4.4 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O estudo da estrutura cristalina dos filmes foi realizado utilizando-se a técnica de difração de Raios-X. As análises foram realizadas no difratômetro de Raios-X da BRUKER modelo D8 ADVANCE do Laboratório de cristalografia da Química, mostrado na Figura 14, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), com detecção em 2θ , de 20° a 70° , com passo de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$. A análise dos espectros obtidos permite a identificação das fases cristalinas presentes no material.

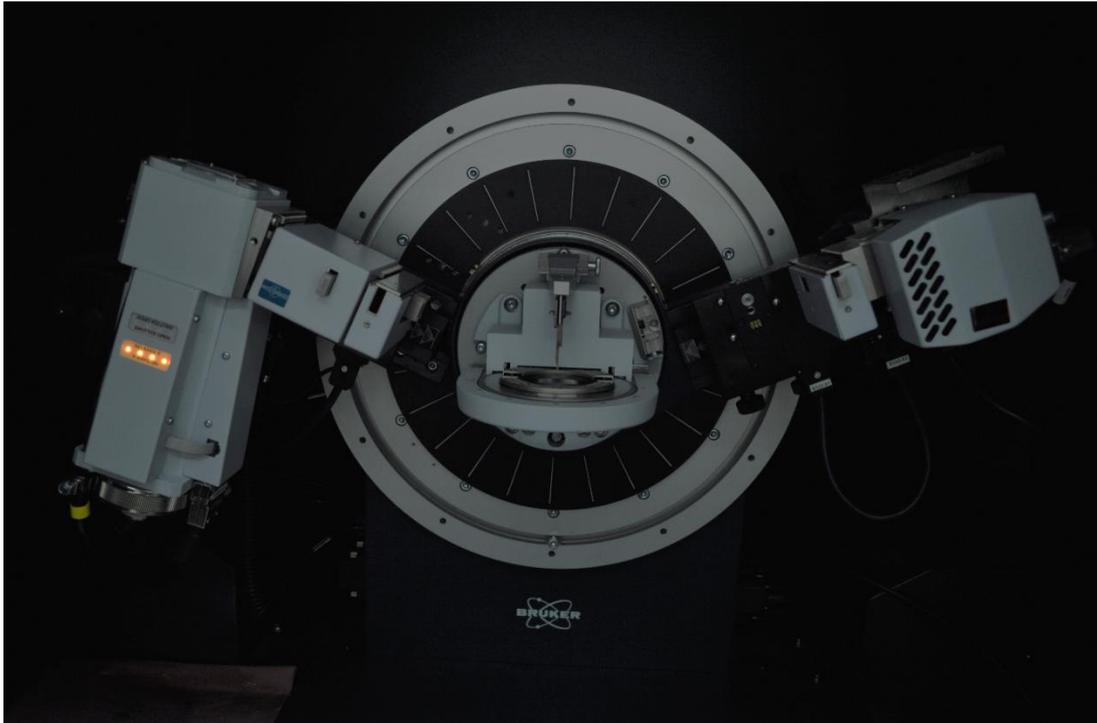


Figura 14. Difratorômetro de Raios-X fabricado pela BRUKER modelo D8 ADVANCE.

5. RESULTADOS

As propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes finos produzidos por pulverização catódica são fortemente influenciadas pelos parâmetros de deposição, a saber: potência de pulverização catódica, pressão de trabalho e fluxo de argônio. Por conta disso, neste trabalho, os efeitos dos parâmetros de deposição foram estudados buscando a otimização dos mesmos com o objetivo de obter filmes finos de óxido de zinco intrínsecos (ZnO) e dopados com alumínio (AZO) com baixa resistividade elétrica e alta transmitância óptica na região do visível.

Os resultados obtidos são mostrados nas seções a seguir.

5.1 INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

A primeira série de deposições foi realizada para avaliar o efeito da potência de pulverização catódica nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes finos de ZnO e AZO. A potência foi variada de 80 W a 240 W para os filmes finos de ZnO e de 100 W a 240 W para os filmes finos de AZO, em passos de 20 W. A pressão de trabalho foi fixada em 0,08 mbar e o fluxo de argônio em 300 sccm.

Para uma melhor análise, em todas as deposições o tempo de deposição foi calculado a fim de se manter uma espessura de (220 ± 5) nm para os filmes finos de ZnO e de (330 ± 5) nm para os filmes finos de AZO.

Fiz um estudo preliminar e o mesmo mostrou que a espessura dos filmes finos de AZO influencia fortemente as propriedades elétricas, sendo obtida uma menor resistividade elétrica com filmes finos mais espessos. Por conta disso, os filmes finos de AZO foram produzidos com uma espessura maior do que a dos filmes finos de ZnO. Os resultados do estudo da influência da espessura serão apresentados na seção 5.4.

5.1.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Os resultados obtidos das medidas feitas utilizando o efeito Hall, variando a potência de pulverização catódica, estão apresentados na Figura 15 e na Figura 16, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO.

Analisando os gráficos, Figura 15 e Figura 16, observamos que a resistividade elétrica dos filmes finos de AZO apresentam uma resistividade uma ordem de grandeza menor que os filmes finos de ZnO. Esta diferença está relacionada diretamente a dopagem com alumínio, que libera um elétron a mais na rede aumentando a concentração de portadores. Os valores da mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO são baixos quando comparados com os valores da mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO. A razão disso é a alta concentração de portadores nos filmes finos de AZO. Assim, a mobilidade de portadores está sendo muito mais afetada pela concentração de portadores do que por um possível aumento de defeitos estruturais nos filmes finos.

A resistividade elétrica dos filmes finos de ZnO e de AZO diminuiu com o aumento da potência de pulverização catódica, obtendo um mínimo para ambos os filmes finos em 180 W de, respectivamente, $2,07 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ e $7,15 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Para os filmes finos de ZnO, a redução da resistividade elétrica se deve ao aumento da concentração de portadores, que aumentou de $0,53 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para $1,31 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ com o aumento da potência de pulverização catódica de 80 W para 240 W obtendo um máximo de $1,95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ em 180 W, já que a mobilidade de portadores diminuiu. A redução da mobilidade e o aumento da concentração de portadores se deve ao aumento da quantidade de defeitos nos filmes, como vacâncias de oxigênio, pois o aumento da potência de pulverização causa um aumento natural nas vacâncias de oxigênio.

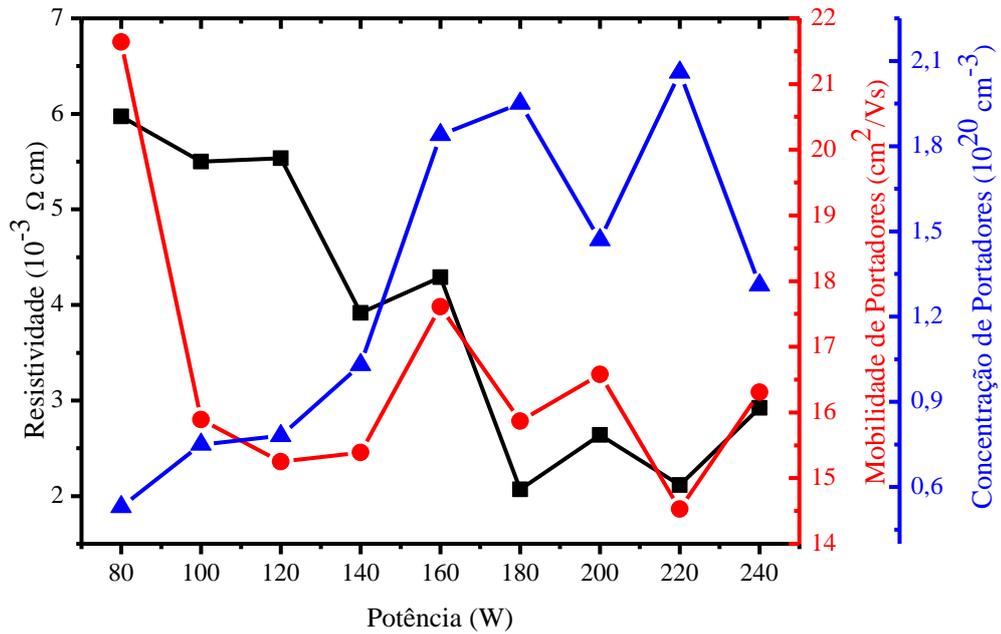


Figura 15. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.

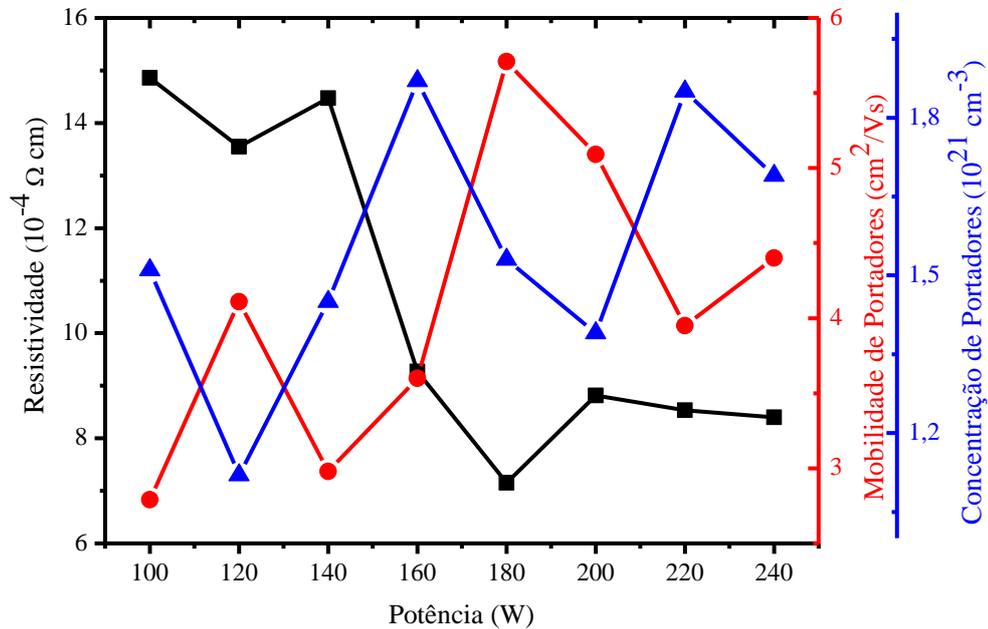


Figura 16. Valores de resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha, dos filmes finos de ZnO, obtidos variando-se a potência de pulverização catódica.

Tabela 1. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.

P (W)	ρ ($10^{-3} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R_{\square} (Ω/\square)
80	5,97	21,64	- 0,53	260
100	5,50	15,89	- 0,75	229
120	5,54	15,25	- 0,78	120
140	3,92	15,39	- 1,03	301
160	4,29	17,61	- 1,84	221
180	2,07	15,87	- 1,95	133
200	2,64	16,58	- 1,47	120
220	2,12	14,53	- 2,06	103
240	2,94	16,31	- 1,31	279

Para os filmes finos de AZO, a redução da resistividade elétrica com o aumento da potência de pulverização catódica se deve ao aumento da concentração de portadores e/ou mobilidade de portadores, já que houve uma oscilação entre essas duas grandezas. O mínimo da resistividade elétrica em 180 W se deve ao aumento da mobilidade de portadores para um máximo de $5.71 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, relacionada à redução do espalhamento pelas impurezas ionizadas, por conta da redução das imperfeições do reticulado cristalino, incluindo os átomos de impurezas e átomos intersticiais.

Os valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO, obtidos variando a potência de pulverização catódica, estão apresentados na Tabela 2.

A redução da resistividade elétrica nos filmes finos de AZO com o aumento da potência de pulverização catódica está de acordo com o resultado apresentado por Chen [63] e colaboradores. Entretanto, o mínimo da resistividade elétrica obtida neste trabalho é uma ordem de grandeza menor.

Tabela 2. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.

P (W)	ρ ($10^{-3} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R_{\square} (Ω/\square)
100	14,86	2,79	- 1,51	53
120	13,55	4,11	- 1,12	42
140	14,47	2,98	- 1,45	41
160	9,27	3,60	- 1,87	30
180	7,15	5,71	- 1,53	22
200	8,82	5,09	- 1,39	25
220	8,53	3,95	- 1,85	26
240	8,40	4,40	- 1,69	22

5.1.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os espectros de transmitância óptica em função da potência de pulverização catódica estão apresentados na Figura 17 e na Figura 18, respectivamente, para os filmes de ZnO e AZO.

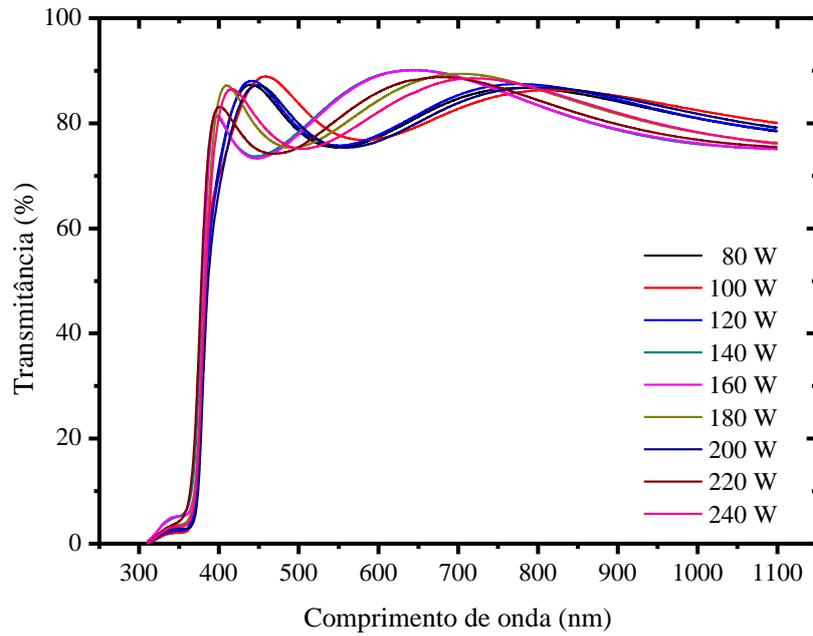


Figura 17. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.

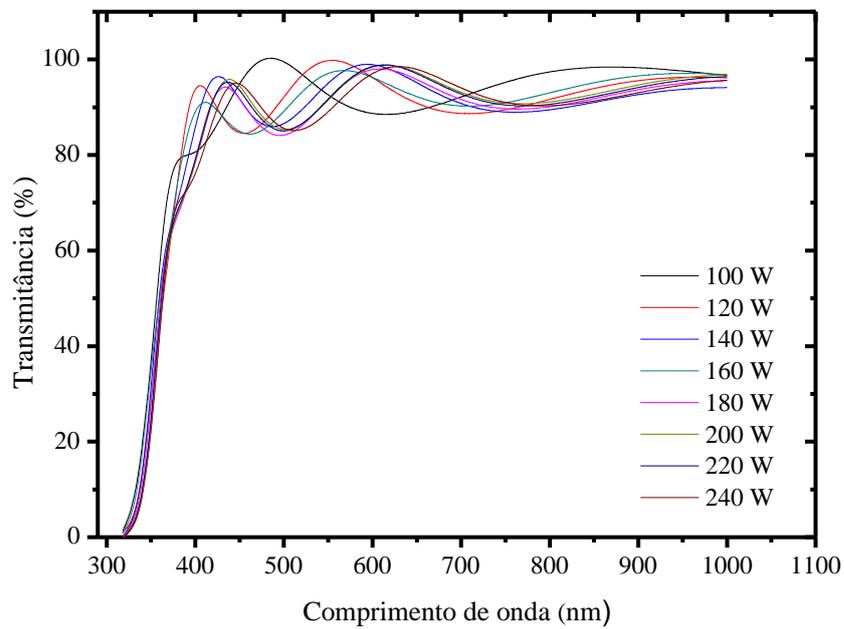


Figura 18. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.

Todos os filmes apresentaram o fenômeno de franjas de interferência que tem uma relação com a espessuras dos mesmos. Como os filmes finos de AZO são mais espessos, a quantidade de franjas de interferências foi maior.

Todos os espectros dos filmes apresentam forte absorção próxima a 350 nm.

Os espectros apresentados mostram que na região do visível (de 400 nm a 700 nm), todos os filmes são transparentes, apresentando transmitância óptica em 550 nm (região em que o olho humano é mais sensível) entre 81,3 % e 82,8 % para os filmes finos de ZnO, e entre 92,5 % e 95,1 % para os filmes finos de AZO, sendo essas diferenças relacionadas as espessuras desses filmes, como mostram a Figura 19 e a Figura 20. A transmitância óptica em 550 nm foi obtida através do cálculo da média aritmética entre os máximos e mínimos obtidos em cada espectro de transmitância. Os filmes também são transparentes na região do infravermelho (à partir de 700 nm).

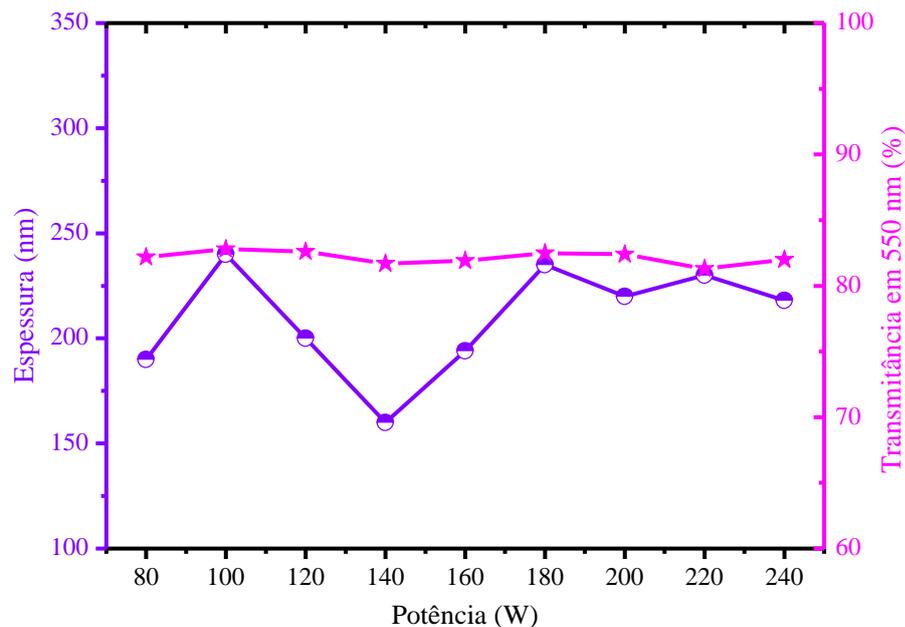


Figura 19. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.

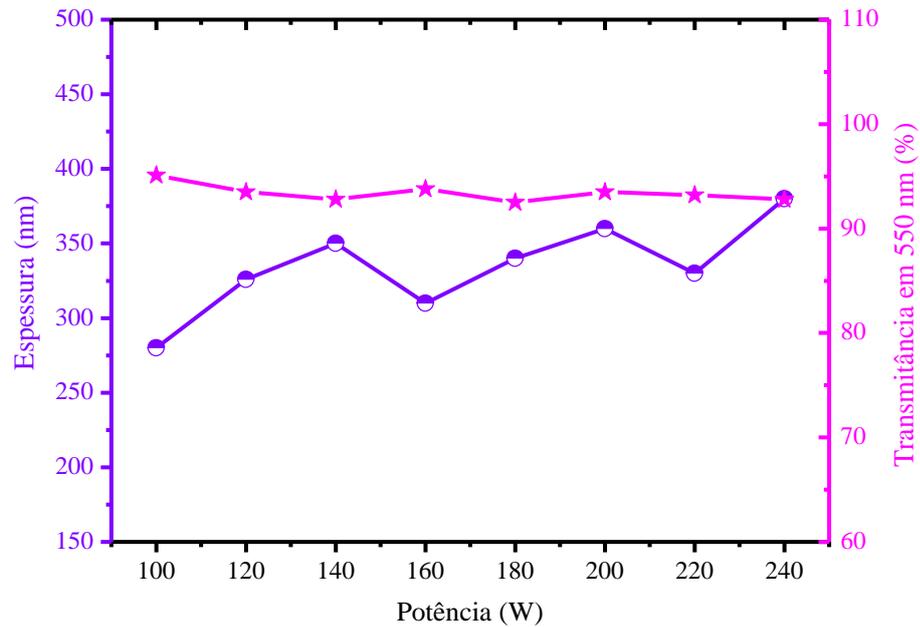


Figura 20. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.

As espessuras e transmitâncias ópticas em 550 nm, obtidas variando a potência de pulverização catódica, estão apresentadas na Tabela 3 e na Tabela 4, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO.

Tabela 3. Valores das espessuras e transmitâncias ópticas dos filmes finos de ZnO em função da potência de pulverização catódica.

P (W)	t (nm)	T (%)
80	190	82,2
100	240	82,8
120	200	82,6
140	160	81,7
160	194	81,9
180	235	82,5
200	220	82,4
220	230	81,3
240	218	82,0

Tabela 4. Valores das espessuras e transmitâncias ópticas em 550 nm dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.

P (W)	t (nm)	T (%)
100	280	95,1
120	326	93,5
140	350	92,8
160	310	93,8
180	340	92,5
200	360	93,5
220	330	93,2
240	380	92,8

5.1.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

De acordo com os picos observados nos difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios-X, fica evidenciado que os filmes finos de ZnO e AZO, obtidos variando a potência de pulverização catódica, apresentam estrutura hexagonal do tipo wurtzita, possuindo uma orientação preferencial no plano (002) ao longo do eixo-c perpendicular à superfície do substrato, localizados, respectivamente, na posição 2θ de $34,2^\circ$ e $34,1^\circ$. Os difratogramas dos filmes finos de ZnO e AZO, obtidos variando a potência de pulverização catódica estão apresentados, respectivamente, na Figura 21 e na Figura 22. Somente são apresentados os difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO que apresentaram maiores e menores resistividades elétricas.

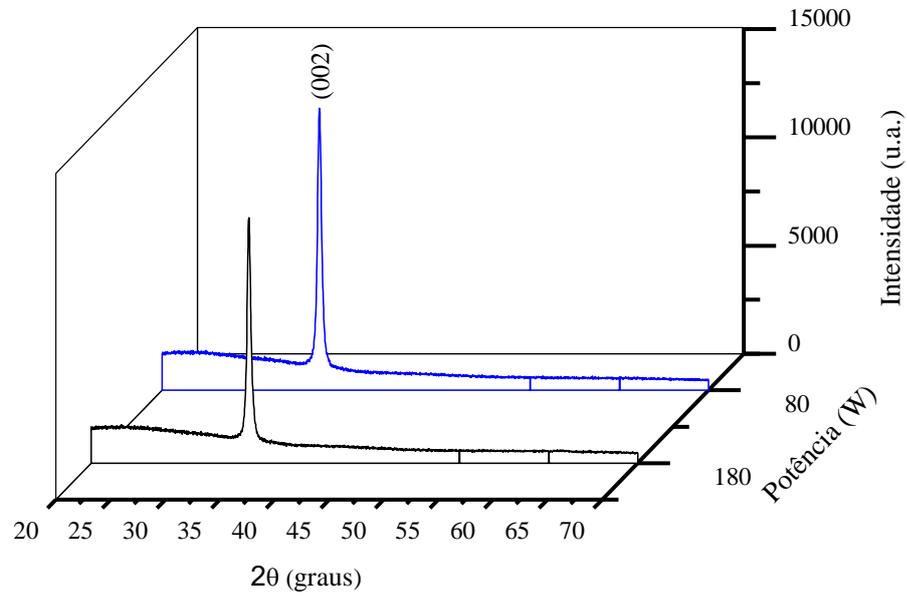


Figura 21. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a potência de pulverização catódica de 80 W e 180 W.

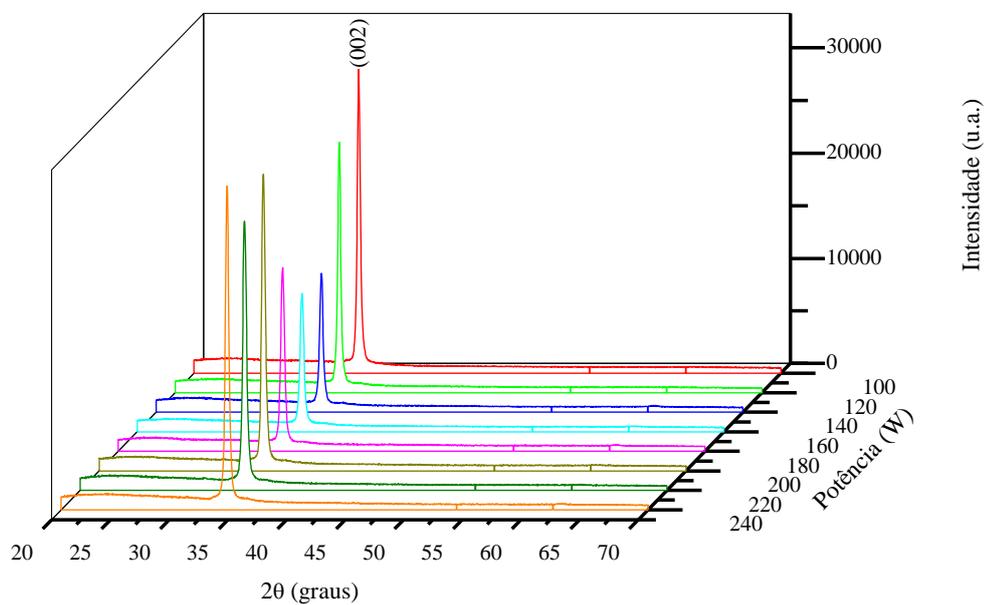


Figura 22. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO, obtidos variando a potência de pulverização catódica.

A orientação preferencial dos cristalitos no plano (002) também foi observada por Chen [63], Rahmane [64], Ri [65] e Duygulu [33] e colaboradores.

Esta orientação preferencial é geralmente observada nos filmes de ZnO independentemente da técnica de deposição, uma vez que este plano (002) requer menos energia para ser formado [64], o que pode ser atribuído à temperatura ambiente utilizada durante as deposições.

O aumento da potência de pulverização catódica possibilita uma transferência de mais energia aos íons e aos átomos ejetados do alvo. Como consequência, os átomos pulverizados chegam com uma maior energia no substrato. Esta maior energia possibilita a formação de outros planos paralelos à superfície. No filme fino de ZnO depositado em 180 W houve um aumento da intensidade do pico (103) localizado na posição de 2θ de $62,88^\circ$, como mostra a Figura 23, o que levou a uma leve redução na intensidade do pico (002), como mostra a Figura 21. Nos filmes finos de AZO, o aumento da energia dos átomos pulverizados possibilitou o aumento da intensidade dos picos (100), (101) e (103), respectivamente, localizados na posição 2θ de $30,60^\circ$; $35,94^\circ$ e $62,39^\circ$, como mostra a Figura 24.

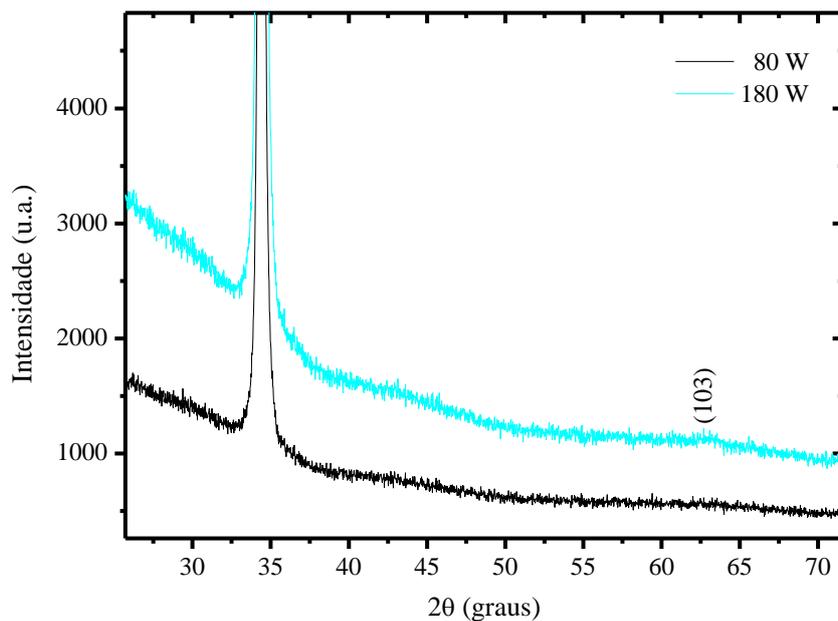


Figura 23. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a pulverização catódica de 80 W e 180 W, para visualização do pico (103).

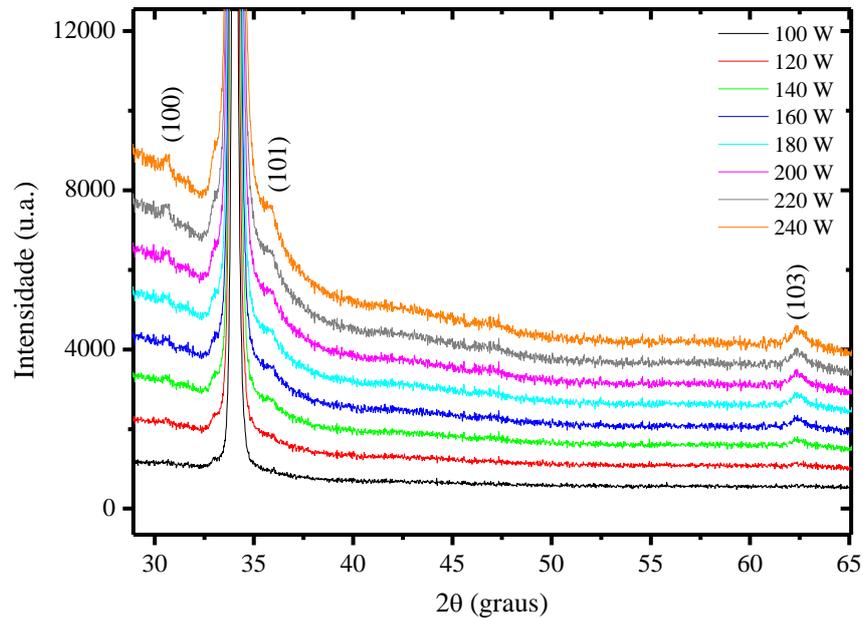


Figura 24. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO obtidos variando a potência de pulverização catódica, para visualização dos picos de baixa intensidade.

A Tabela 5 mostra a intensidade dos picos (002), as razões e a resistividade elétrica dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica. As razões nos mostram que a medida que outros planos se formam paralelos a superfície do substrato à uma redução da orientação preferencial no plano (002), e vice-versa. A redução da orientação preferencial não foi suficiente para prejudicar as propriedades elétricas.

Tabela 5. Intensidade dos picos (002), razões $I(002)/I(100)$, $I(002)/I(101)$, $I(002)/I(103)$ e a resistividade elétrica dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.

P (W)	$I(002)$	$\frac{I(002)}{I(100)}$	$\frac{I(002)}{I(101)}$	$\frac{I(002)}{I(103)}$	$10^{-4} \rho$ (Ωcm)
100	27.578	139	145	-	14,86
120	22.796	115	141	152	13,55
140	12.164	65	63	74	14,47
160	12.119	76	79	78	9,27
180	16.316	101	109	106	7,15
200	27.051	175	197	210	8,82

220	24.551	139	172	178	8,53
240	29.734	175	206	225	8,40

5.1.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS FILMES FINOS DE AZO

O tamanho médio do cristalito dos filmes finos de AZO foi calculado utilizando-se a fórmula de Scherrer, mostrada na seção 3.8.1, onde a largura a meia altura é inversamente proporcional ao tamanho médio do cristalito e pode ser relacionada à qualidade da cristalinidade em filmes finos policristalinos [66]. Os tamanhos médios dos cristalitos em função da potência de pulverização catódica são apresentados na Figura 25.

A dependência da cristalinidade dos filmes com a potência de pulverização catódica pode ser explicada pela consideração da energia cinética das espécies ejetadas pela pulverização [67].

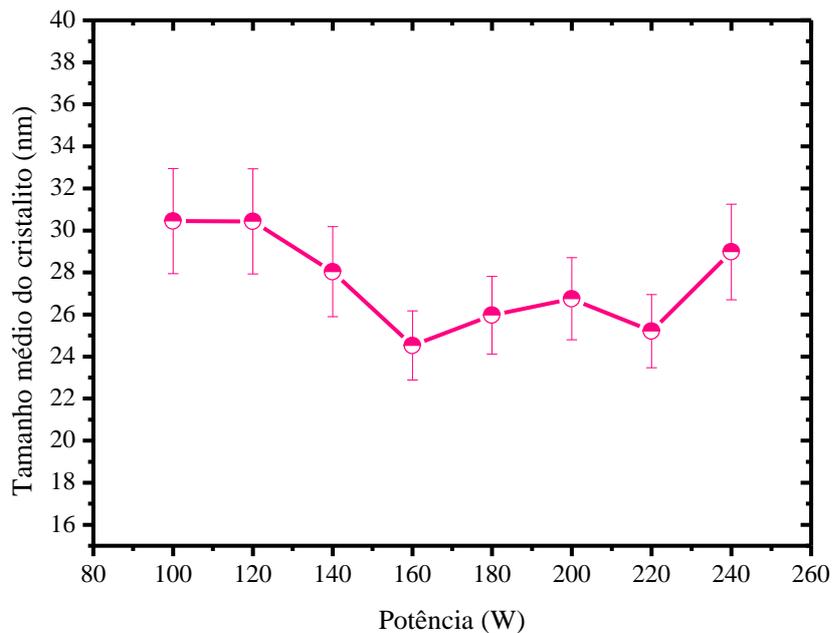


Figura 25. Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de AZO em função da potência de pulverização catódica.

O filme depositado em 160 W, apresentou o menor tamanho médio do cristalito, e consequentemente, o menor grau de cristalinidade, por conta do alinhamento de átomos em outros planos na estrutura cristalina paralelos a superfície. Consequentemente, aumentando as falhas cristalográficas no filme.

5.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE TRABALHO

A segunda série de deposições foi feita para avaliar o efeito da pressão de trabalho nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes finos de ZnO e AZO, variando-a de 0,04 mbar a 0,12 mbar, em passos de 0,02 mbar, fixando o tempo e a potência de pulverização catódica em, respectivamente, 16,35 min e 220 W para os filmes finos de ZnO, e de 1,76 h e 100 W para os filmes finos de AZO. Não foi possível manter o fluxo de argônio fixo, pois à medida que o valor da pressão de trabalho foi aumentando, foi necessário também aumentar o fluxo de argônio para conseguir fixar o valor desejado da pressão de trabalho.

5.2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As propriedades elétricas em função da pressão de trabalho são mostradas na Figura 26 e na Figura 27, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO.

Ocorreu uma redução da resistividade elétrica com o aumento da pressão de trabalho e o mínimo foi obtido em 0,08 mbar para ambos os filmes finos de ZnO e AZO, de, respectivamente, $2,12 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ e $14,86 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

A pressão do gás de argônio no sistema de pulverização catódica é um parâmetro crítico que influencia as propriedades físicas dos filmes de ZnO [68]. Em menores pressões de trabalho, o livre caminho médio dos átomos pulverizados é maior, consequentemente ocorre uma menor frequência de colisões.

O aumento da pressão de trabalho para 0,08 mbar levou ao aumento do número de colisões ionizantes dentro da câmara. Como consequência, mais átomos foram ejetados do alvo, sendo que a quantidade de íons e moléculas do gás de argônio dentro da câmara de vácuo não foi suficiente para se diminuir o livre caminho médio dos átomos pulverizados, aumentando a quantidade de defeitos nativos nos filmes, o que explica o aumento da concentração de portadores nos filmes finos de ZnO e AZO, sendo possível obter o mínimo da resistividade elétrica.

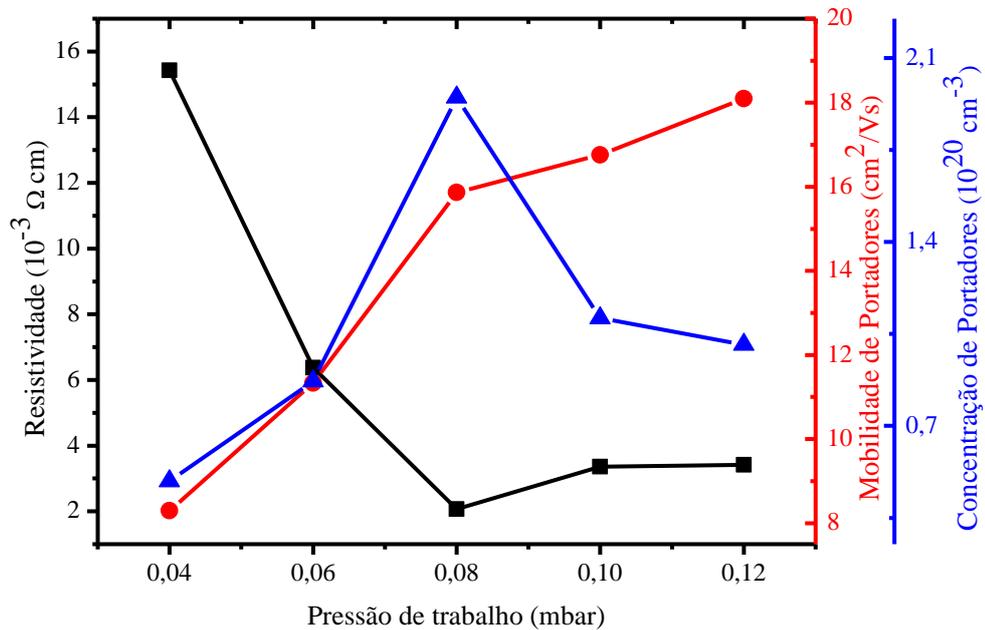


Figura 26. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.

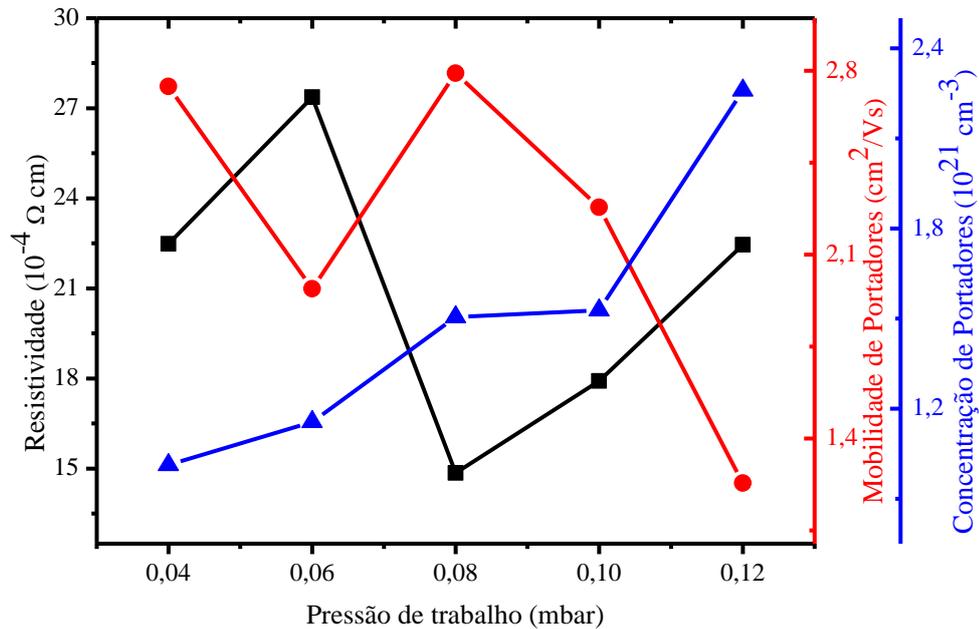


Figura 27. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.

Em altas pressões, a frequência de colisões entre os átomos ejetados do alvo e os íons de argônio aumenta, levando à redução no livre caminho médio dos átomos pulverizados. Devido a isto, a energia cinética média dos átomos pulverizados que chegam ao substrato é menor, diminuindo a quantidade de defeitos nativos nos filmes, o que explica a redução da concentração de portadores, e consequentemente, o aumento da resistividade elétrica nos filmes finos de ZnO depositados com a pressão de trabalho de 0,10 mbar e 0,12 mbar. Para os filmes finos de AZO, a redução da resistividade elétrica após 0,08 mbar tem uma relação com a redução da mobilidade de portadores por conta do aumento de defeitos estruturais causados nesses filmes, como o apresentado na seção 5.2.3, com o aumento da intensidade dos picos (101) e (103) diminuindo a intensidade da orientação preferencial do plano (002). Além disso, houve uma redução da espessura desses filmes, pois, em altas pressões, a taxa de deposição diminui por conta do aumento do número de colisões, diminuindo a probabilidade dos átomos pulverizados se depositarem nos substratos, o que também pode ter contribuído com a redução da mobilidade de portadores.

Os valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha em função da pressão de trabalho estão apresentados na Tabela 6 e na Tabela 7, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e de AZO.

Tabela 6. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO, obtidos variando a pressão de trabalho.

P_T (mbar)	ρ ($10^{-3} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R_{\square} (Ω/\square)
0,04	15,43	8,3	- 0,49	570
0,06	6,37	11,33	- 0,87	300
0,08	2,12	14,53	- 2,06	100
0,10	3,36	16,76	- 1,11	170
0,12	3,42	18,10	- 1,01	210

Tabela 7. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO, obtidos variando a pressão de trabalho.

P_T (mbar)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R_{\square} (Ω/\square)
0,04	22,48	2,74	- 1,01	58
0,06	27,37	1,97	- 1,16	100
0,08	14,86	2,79	- 1,51	53
0,10	17,92	2,28	- 1,53	100
0,12	22,45	1,23	- 2,26	13

O comportamento da resistividade elétrica em função da pressão de trabalho, foi semelhante ao encontrado por Kong [69] e colaboradores. O mínimo da resistividade elétrica também foi obtido em 0,08 mbar, e em pressões menores e maiores do que 0,08 mbar houve um aumento da resistividade elétrica. O aumento da resistividade elétrica em altas pressões, também foi observado por Yoo [70], Rahmane [64], Kim [71] e colaboradores, também atribuído à taxa de deposição.

5.2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os espectros de transmitância óptica em função da pressão de trabalho dos filmes finos de ZnO e AZO são apresentados, respectivamente, na Figura 28 e na Figura 29.

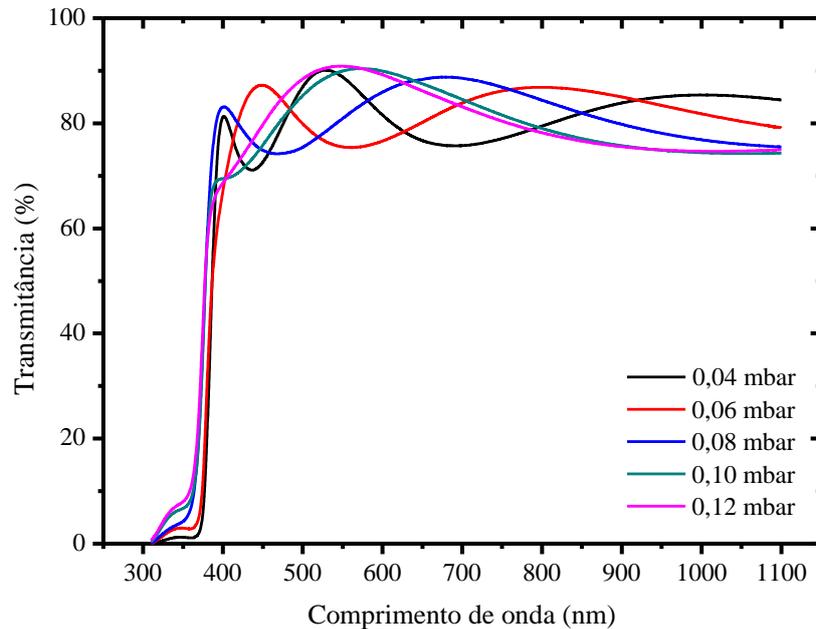


Figura 28. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.

Analisando as Figura 28 e Figura 29, vemos que todos os filmes são transparentes na região do infravermelho. Os espectros dos filmes apresentam uma forte absorção em 350 nm, sendo menores à medida que a pressão de trabalho aumenta por conta da redução das espessuras, o que levou também a redução das franjas de interferência.

A variação da pressão de trabalho não comprometeu a transparência dos filmes finos na região do visível, apresentando transmitância óptica em 550 nm entre 81,3 % e 90,1 %, e entre 90,6 % e 95,5 %, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO, sendo essas diferenças relacionadas às espessuras obtidas, como mostra a Figura 30 e a Figura 31.

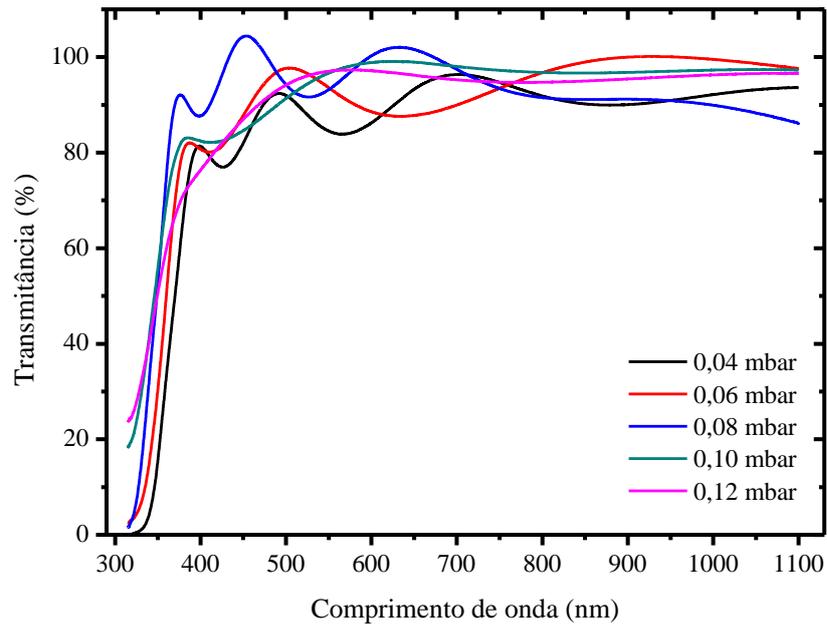


Figura 29. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.

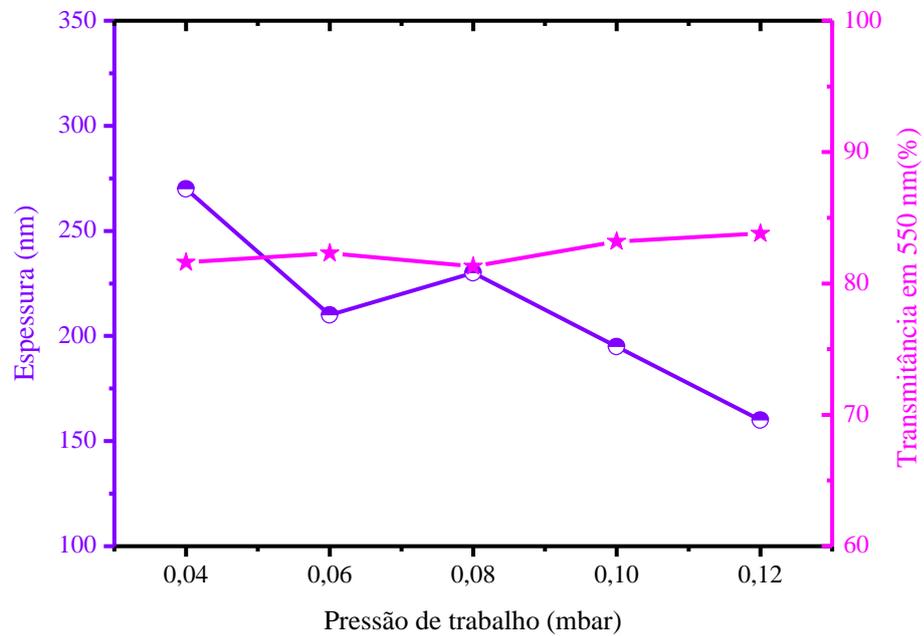


Figura 30. Valores da espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.

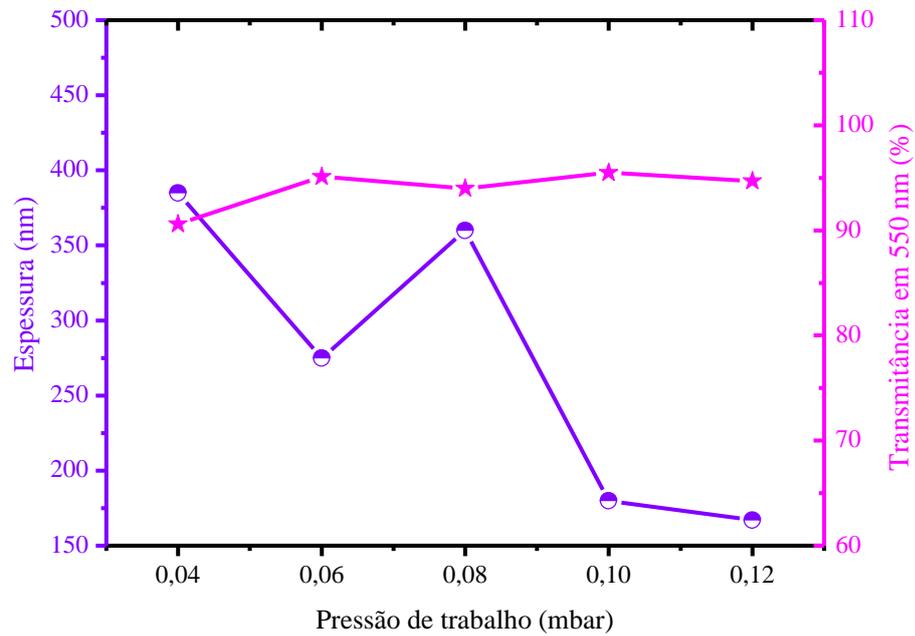


Figura 31. Valores de espessura, transmitância óptica em 550 nm dos filmes de AZO em função da pressão de trabalho.

As espessuras e transmitâncias ópticas em 550 nm, obtidas variando a pressão de trabalho, podem ser vistas na Tabela 8 e na Tabela 9, respectivamente para os filmes finos de ZnO e AZO.

Tabela 8. Valores de espessura e transmitância óptica dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho.

P (W)	t (nm)	T (%)
0,04	270	81,6
0,06	210	82,3
0,08	230	81,3
0,10	195	83,2
0,12	160	83,8

Tabela 9. Valores da espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.

P (W)	t (nm)	T (%)
0,04	385	90,6
0,06	275	95,1
0,08	360	94,0
0,10	180	95,5
0,12	167	94,7

O aumento da transmitância óptica com a pressão de argônio é devido ao decréscimo na taxa de deposição, conseqüentemente, os filmes produzidos em altas pressões apresentam menores espessuras e altas transmitâncias ópticas do que os filmes obtidos em menores pressões, o que também está de acordo com o trabalho apresentado por Yoo [70] e colaboradores.

5.2.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Os difratogramas dos filmes finos de ZnO e AZO, obtidos variando a pressão de trabalho estão apresentados, respectivamente, na Figura 32 e na Figura 33.

Todos os filmes finos de ZnO e AZO apresentaram estrutura hexagonal do tipo wurtzita, orientados preferencialmente no plano (002) localizados, respectivamente, na posição de 2θ de $34,3^\circ$ e $34,1^\circ$.

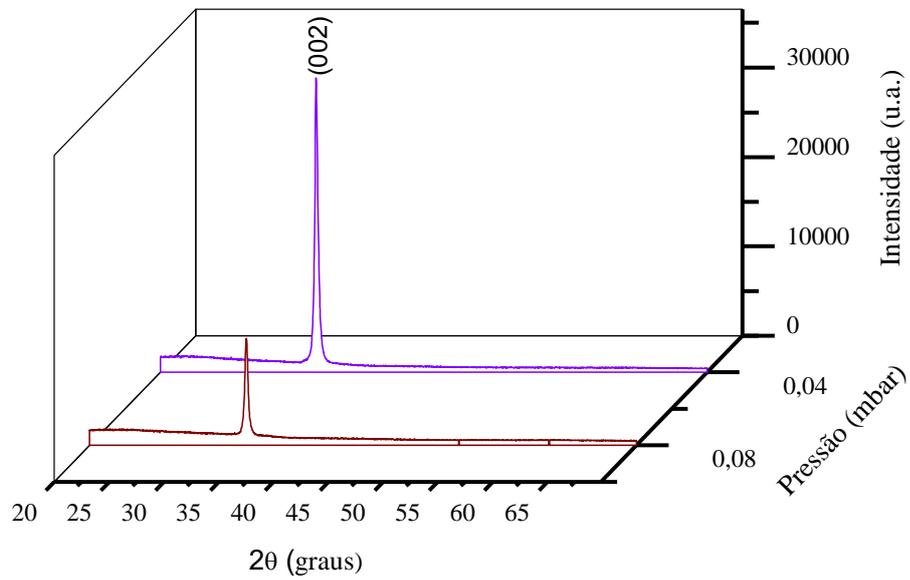


Figura 32. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a pressão de trabalho de 0,04 mbar e 0,08 mbar.

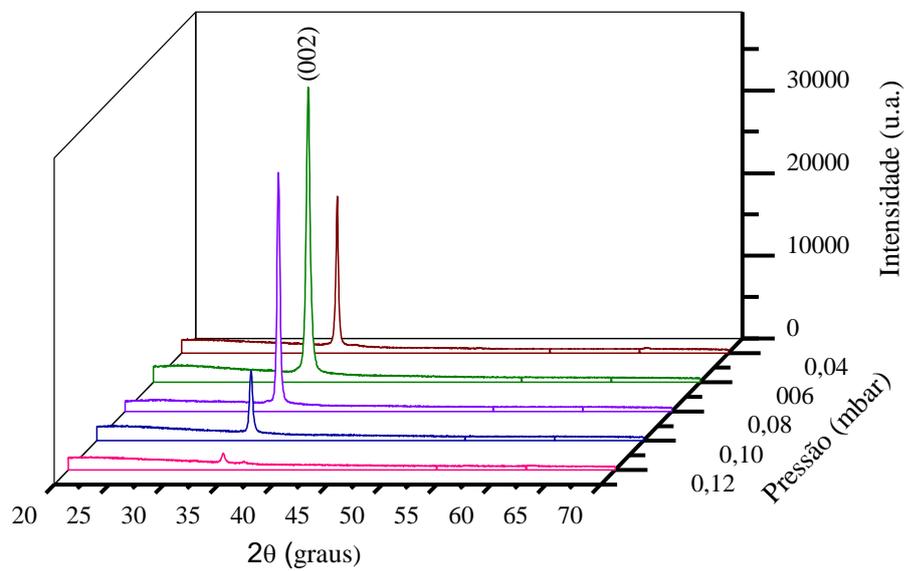


Figura 33. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO em função da pressão de trabalho.

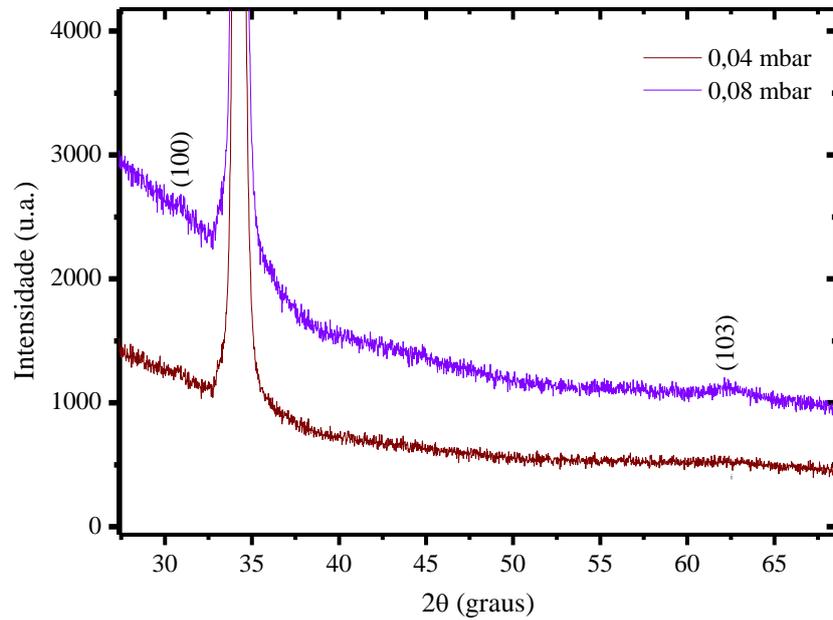


Figura 34. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com a pressão de trabalho em 0,04 mbar e 0,08 mbar para visualização dos picos (100) e (103).

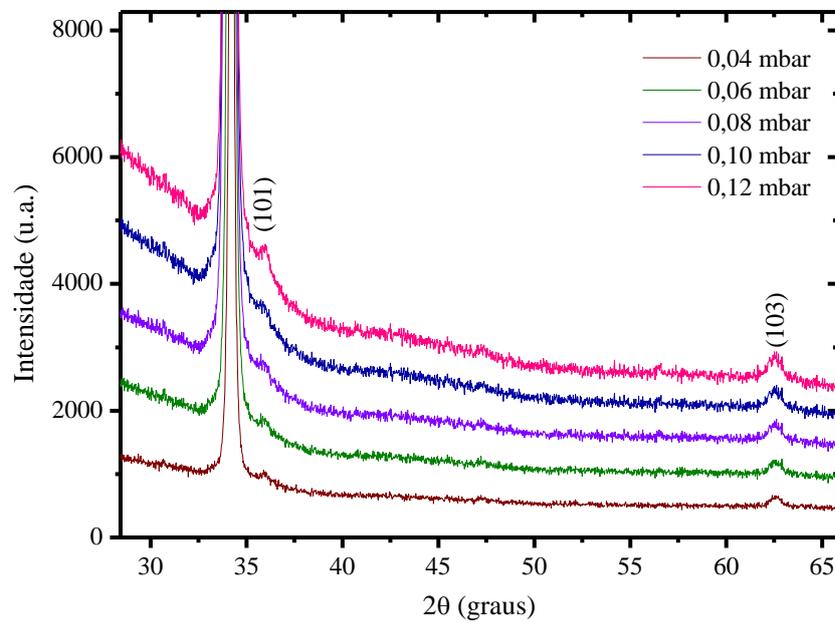


Figura 35. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO, obtidos variando a pressão de trabalho, para visualização dos picos (101) e (103).

Houve uma redução na intensidade do pico (002) do filme de ZnO depositado com a pressão de trabalho em 0,08 mbar em relação ao filme depositado em 0,04 mbar, por conta da menor espessura obtida, e pelo aumento nas intensidades dos picos (100) e (103), como mostra a Figura 34.

Para os filmes finos de AZO, a redução na intensidade dos picos (002) com o aumento da pressão de trabalho, como mostra a Figura 33, está relacionada com a redução das espessuras, que são de, respectivamente, 385 nm, 275 nm, 360 nm, 180 nm e 167 nm. Mas, há uma redução desproporcional da intensidade do pico (002) do filme depositado em 0,12 mbar, já que a espessura desse filme é próxima à do filme depositado em 0,10 mbar, isso se deve ao aumento da intensidade dos picos (101) e (103), como mostra a Tabela 10, com as menores razões $I(002)/I(101)$ e $I(002)/I(103)$ obtidas. Assim, vemos que os filmes crescidos em baixas pressões exibem forte orientação preferencial no plano (002). Em altas pressões, 0,10 mbar e 0,12 mbar, a orientação preferencial é parcialmente perdida, onde a intensidade dos picos (101) e (103) aumentam, continuando a orientação preferencial do pico (002).

Os picos de baixa intensidade, (101) e (103), localizados na posição de 2θ de, respectivamente, $35,98^\circ$ e $62,47^\circ$ podem ser vistos na Figura 35.

Tabela 10. Valores da espessura, intensidade dos picos (002) e as razões $I(002)/I(101)$ e $I(002)/I(103)$ em função da pressão de trabalho.

P_T (mbar)	t (nm)	$I(002)$	$\frac{I(002)}{I(101)}$	$\frac{I(002)}{I(103)}$
0,04	385	18.000	81	83
0,06	275	34.468	91	126
0,08	360	27.603	93	131
0,10	180	7.381	48	63
0,12	167	1.131	3,7	7,6

A redução da orientação preferencial em altas pressões, como consequência do crescimento de outros planos paralelos à superfície, também foi observada por Prabhakar [68] e colaboradores.

5.2.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS FILMES FINOS DE AZO

O tamanho médio do cristalito dos filmes finos de AZO, obtidos variando-se a pressão de trabalho, são dados na Figura 36.

O tamanho médio do cristalito dos filmes finos de AZO produzidos variando a pressão de trabalho, diminuiu com o aumento da pressão de trabalho, indicando que o grau de cristalinidade diminuiu por conta de falhas cristalográficas produzidas nos filmes.

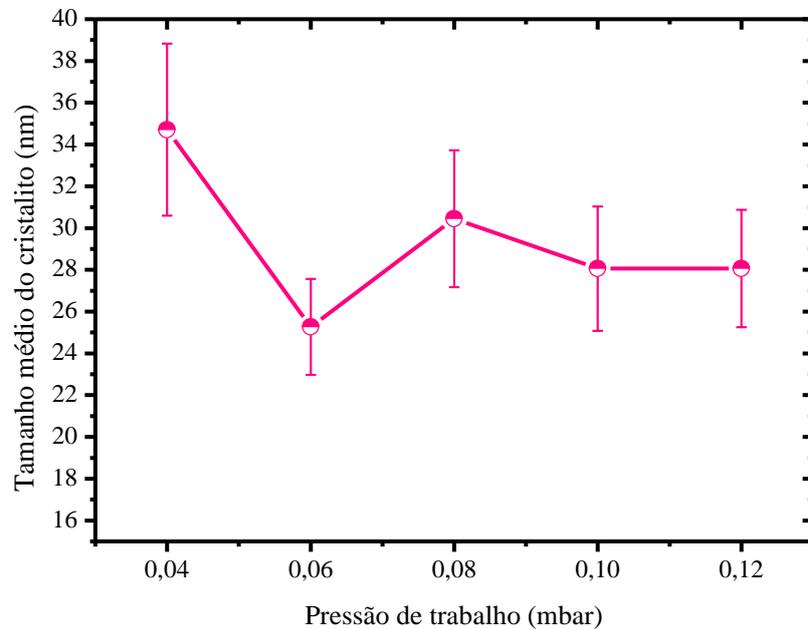


Figura 36. Tamanho médio do cristalito dos filmes de AZO, obtidos variando a pressão de trabalho.

5.3 INFLUÊNCIA DO FLUXO DE ARGÔNIO

A terceira série de deposições foi feita para avaliar o efeito do fluxo de argônio nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes finos de ZnO e AZO. Os fluxos utilizados foram de: 180 sccm, 250 sccm, 300 sccm, 350 sccm e 400 sccm. O tempo e a potência de pulverização catódica foram fixados em, respectivamente, 16,35 min e 220 W para os filmes finos de ZnO, e de 53,31 min e 180 W para os filmes finos de AZO. A pressão de trabalho utilizada foi de 0,08 mbar para ambos os filmes.

5.3.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As propriedades elétricas obtidas variando o fluxo de argônio são mostradas na Figura 37 e na Figura 38, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO.

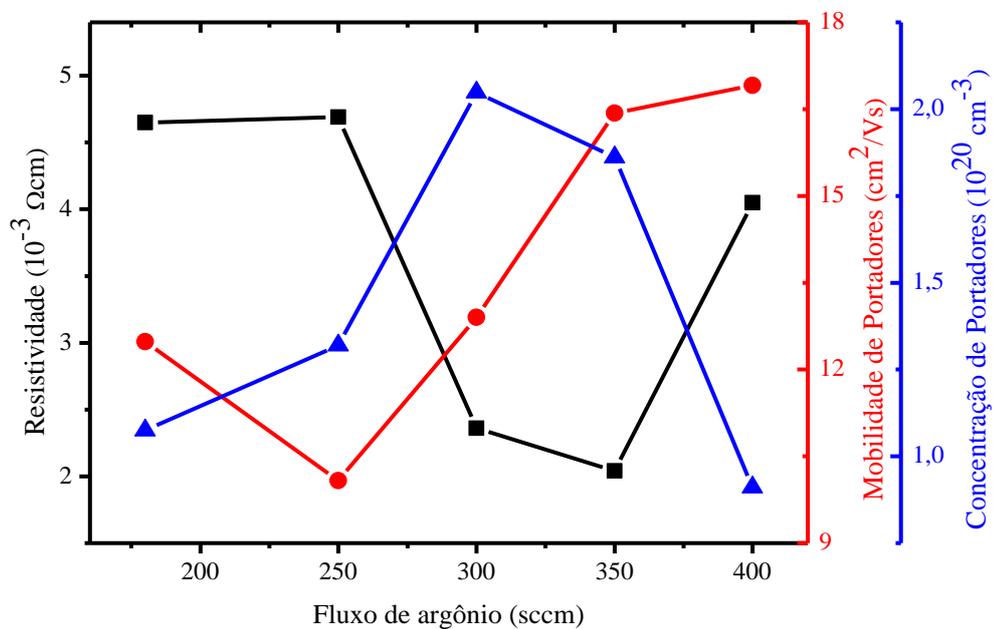


Figura 37. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO em função do fluxo de argônio.

A resistividade elétrica diminuiu com o aumento do fluxo de argônio, obtendo um mínimo para os filmes finos de ZnO e de AZO, em 350 sccm de, respectivamente, $2,04 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ e $6,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

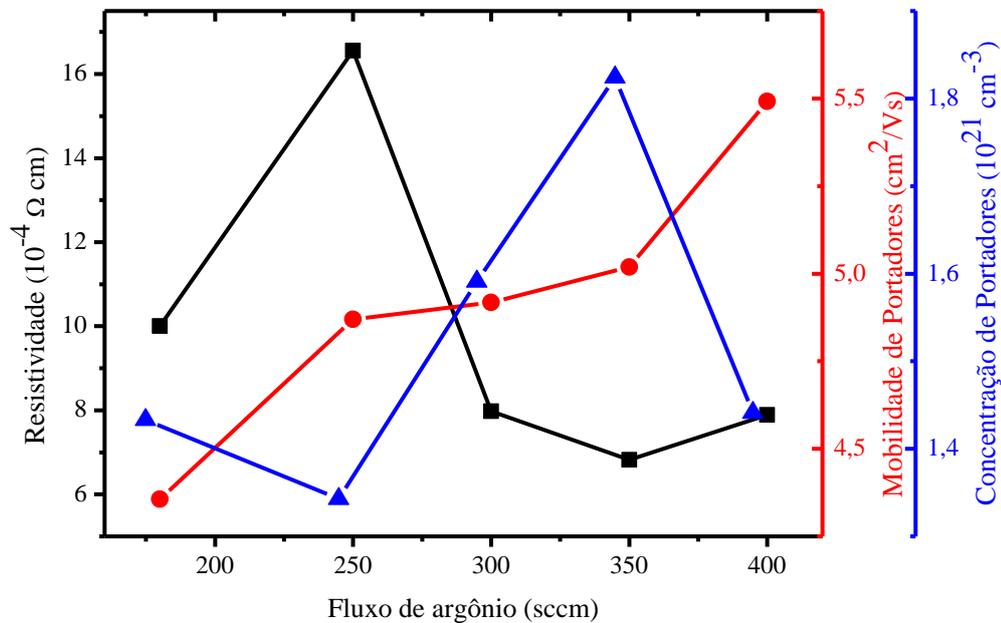


Figura 38. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO em função do fluxo de argônio.

Com o aumento do fluxo de argônio para 350 sccm, a quantidade de colisões ionizantes no gás aumentou e, conseqüentemente, um maior número de átomos pulverizados foram ejetados do alvo, o que permitiu o aumento de defeitos nos filmes finos de ZnO e AZO, aumentando a concentração de portadores contribuindo com a redução da resistividade elétrica. Com o fluxo de argônio em 400 sccm, a quantidade de moléculas e íons de argônio na câmara de vácuo reduziu o livre caminho médio dos átomos pulverizados, diminuindo a energia cinética com que eles se depositaram nos substratos, o que reduziu quantidade de defeitos provocados nos filmes, como consequência, diminuiu a concentração de portadores e aumentou a resistividade elétrica.

Os valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha obtidos variando o fluxo de argônio, são apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e de AZO.

Tabela 11. Valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO obtidos variando o fluxo de argônio. Onde F_{Ar} é o fluxo de Argônio.

F _{Ar} (sccm)	ρ ($10^{-3} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R _□ (Ω/\square)
180	4,65	12,48	- 1,08	240
250	2,31	17,53	- 1,54	120
300	2,36	12,90	- 1,05	100
350	2,04	16,43	- 1,86	110
400	4,05	16,91	- 0,91	240

Tabela 12. Valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.

F _{Ar} (sccm)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R _□ (Ω/\square)
180	10,00	4,36	- 1,43	23
250	16,56	4,87	- 1,34	49
300	7,98	4,92	- 1,59	19
350	6,82	5,02	- 1,82	15
400	7,89	5,49	- 1,44	22

5.3.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os espectros de transmitância óptica em função do fluxo de argônio são mostrados na Figura 39 e na Figura 40, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO.

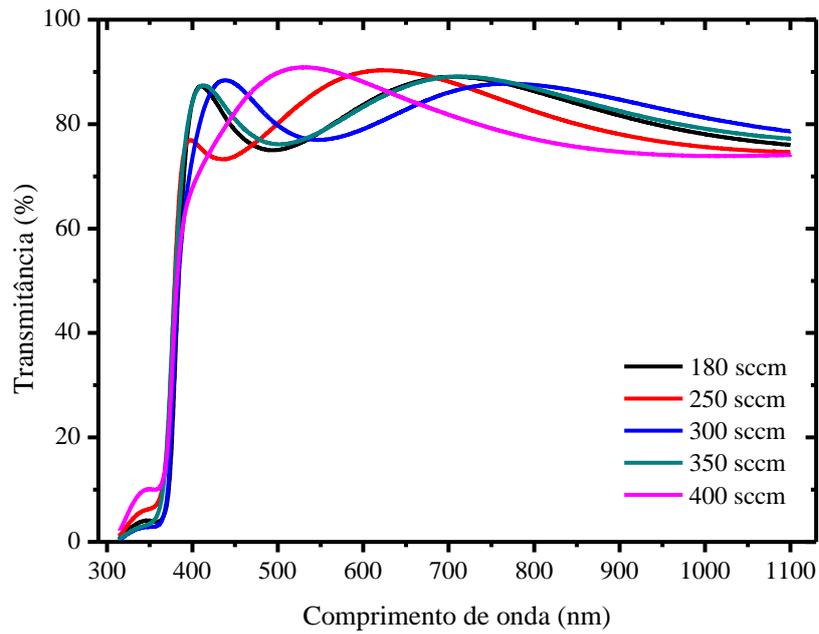


Figura 39. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, obtidos variando o fluxo de argônio.

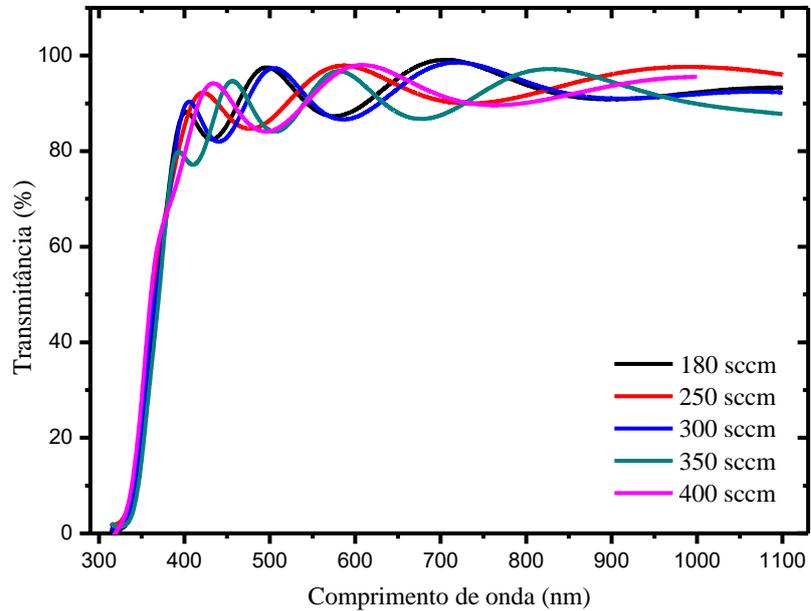


Figura 40. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.

Todos os filmes apresentaram franjas de interferência com intensa absorção em 350 nm.

Os filmes apresentaram transmitância óptica em 550 nm entre 81,3 % e 82,5 % e 91,6 % e 93,9 %, respectivamente para os filmes finos de ZnO e AZO, sendo a variação da mesma atribuída à diferença de espessuras entre esses filmes, como mostra a Figura 41 e a Figura 42.

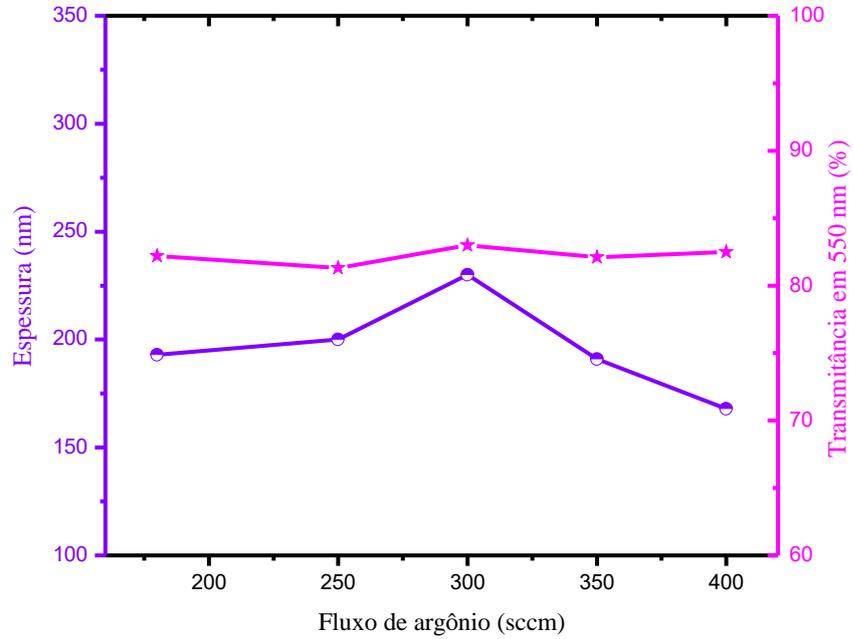


Figura 41. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO em função do fluxo de argônio.

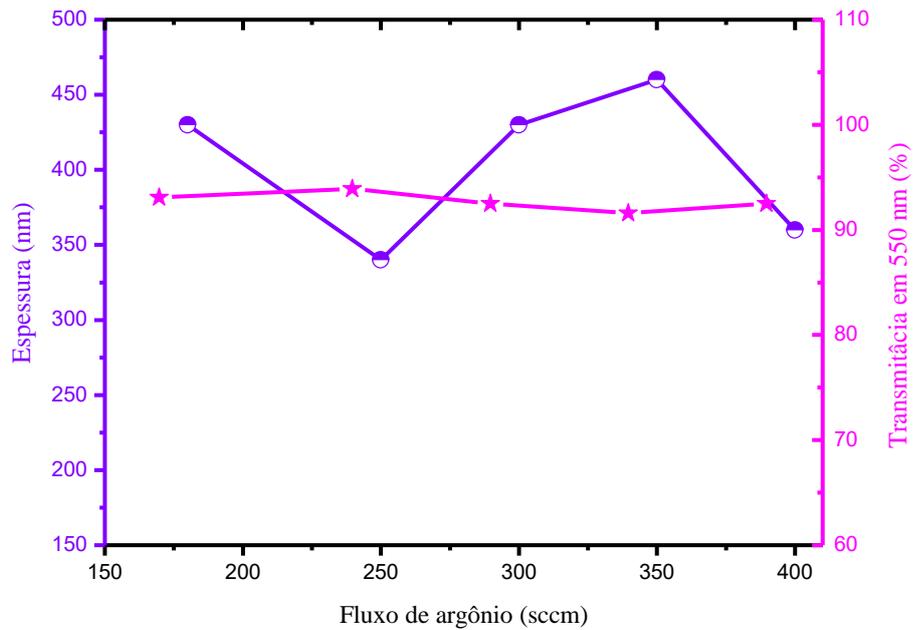


Figura 42. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.

As espessuras e transmitâncias ópticas em 550 nm obtidas variando o fluxo de argônio estão apresentados na Tabela 13 e na Tabela 14, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO.

Tabela 13. Valores de espessura e transmitância óptica dos filmes finos de ZnO, obtidos variando o fluxo de argônio.

F_{Ar} (sccm)	t (nm)	T (%)
180	193	82,2
250	200	81,3
300	230	83,0
350	191	82,1
400	168	82,5

Tabela 14. Valores de espessura e transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.

F_{Ar} (sccm)	t (nm)	T (%)
180	430	93,1
250	340	93,9
300	430	92,5
350	460	91,6
400	360	92,5

5.3.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Os difratogramas dos filmes finos de ZnO e AZO obtidos variando-se o fluxo de argônio estão apresentados, respectivamente, na Figura 43 e na Figura 44.

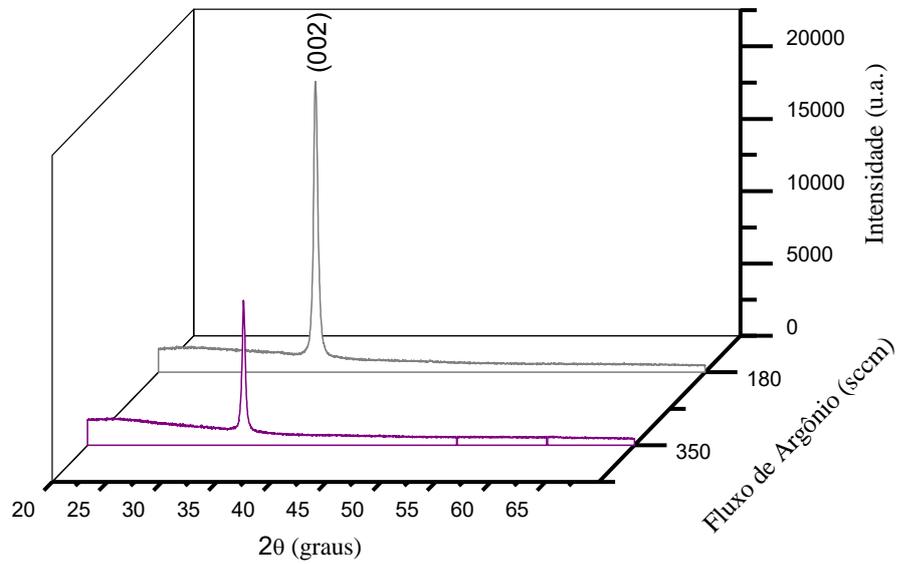


Figura 43. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com o fluxo de argônio de 180 sccm e 350 sccm.

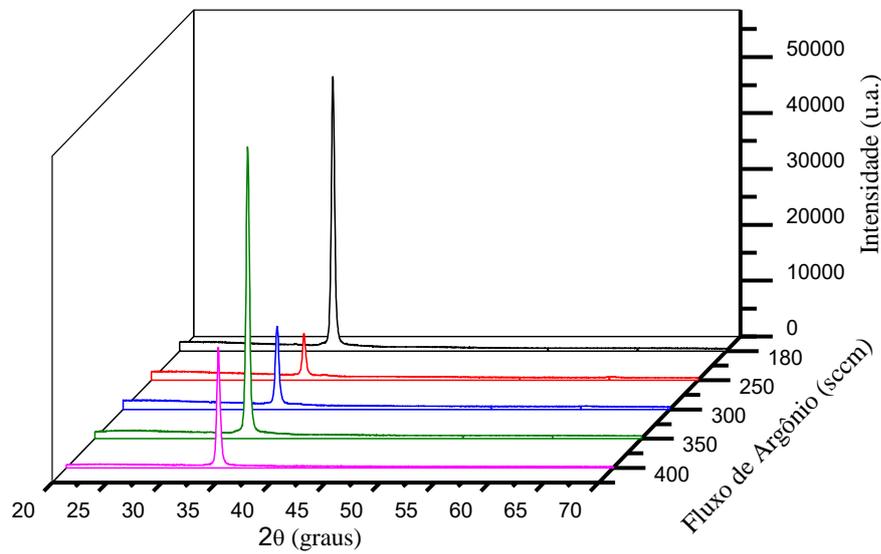


Figura 44. Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.

Todos os filmes apresentaram estrutura hexagonal do tipo wurtzita, orientados preferencialmente do plano (002), localizados, respectivamente, na posição de 2θ de $\sim 34,30^\circ$ e $\sim 34,00^\circ$.

Para os filmes de ZnO, com o aumento do fluxo de 180 sccm para 350 sccm, houve uma redução na intensidade do pico (002) como mostra a Figura 43, que se deve, além da redução da espessura, a um leve aumento da intensidade do pico (103) como mostra a Figura 45.

Como mostra a Figura 46, todos os filmes finos de AZO obtidos variando o fluxo de argônio apresentaram outros planos paralelos a superfície além do plano (002), a saber: planos (100), (101) e o (103). E com um aumento do fluxo de argônio, o pico referente ao plano (102) se intensifica. Eles estão, respectivamente, localizados na posição de 2θ de $\sim 30,60^\circ$; $\sim 35,68^\circ$; $\sim 62,38^\circ$ e $\sim 47,01^\circ$.

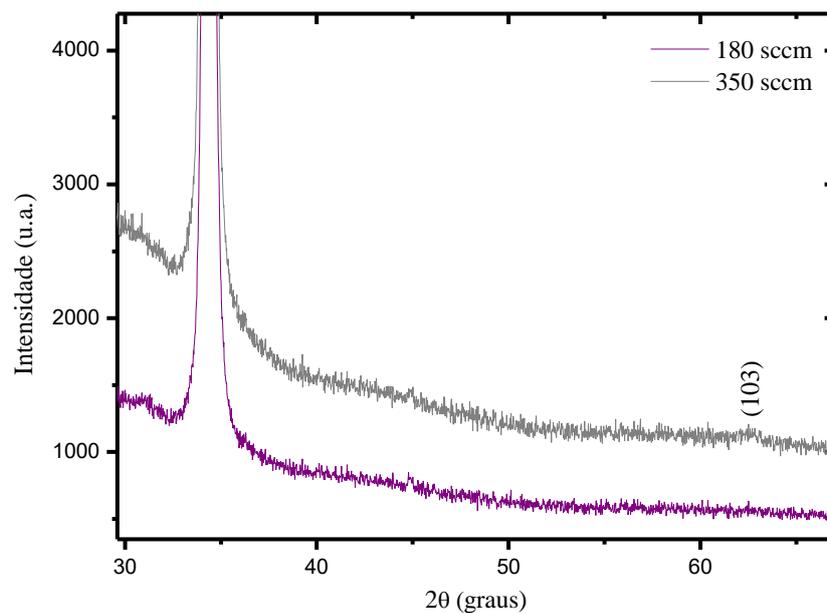


Figura 45. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO depositados com o fluxo de argônio de 180 sccm e 350 sccm, para visualização do pico (103).

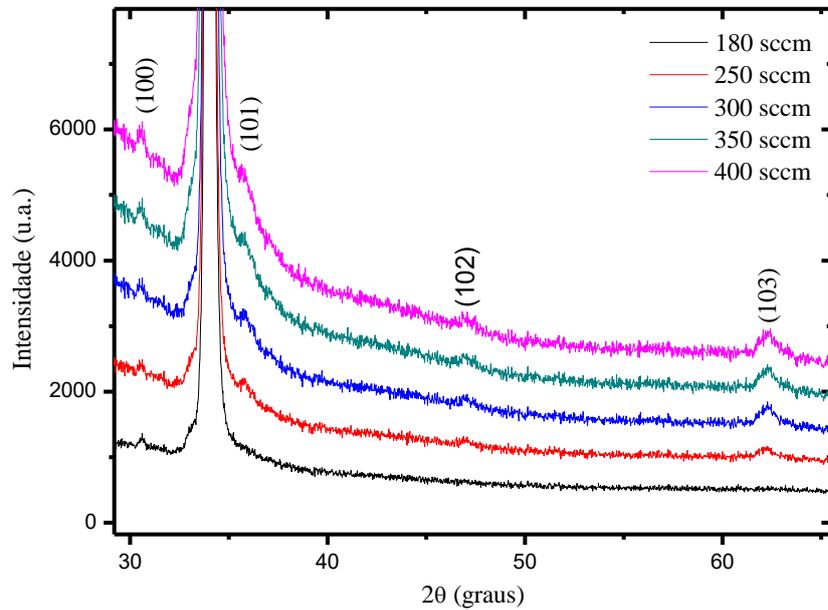


Figura 46. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO obtidos variando-se o fluxo de argônio, para visualização dos picos de baixa intensidade.

Na Tabela 15 apresentamos as intensidades dos picos (002), as razões entre as intensidades dos picos presentes no difratograma e as resistividades elétricas obtidas variando o fluxo de argônio.

Tabela 15. Valores de espessura, intensidade dos picos (002), as razões $I(002)/I(100)$, $I(002)/I(101)$, $I(002)/I(102)$, $I(002)/I(103)$ e a resistividade dos filmes finos de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.

F_{Ar} (sccm)	t (nm)	$I(002)$	$\frac{I(002)}{I(100)}$	$\frac{I(002)}{I(101)}$	$\frac{I(002)}{I(102)}$	$\frac{I(002)}{I(103)}$	P ($10^{-4} \Omega cm$)
180	430	47.800	185	332	-	464	10,00
250	340	7.383	43	31	55	35	16,56
300	430	13.767	95	85	91	68	7,98
350	460	50.746	295	413	396	295	6,82
400	360	24.729	173	150	252	242	7,89

O filme depositado com o fluxo de argônio de 250 sccm apresentou uma menor intensidade do pico (002), que se deve, além da redução da espessura, a um crescimento dos planos (100), (101), (102) e (103) paralelos à superfície.

A espessura do filme depositado com o fluxo de argônio de 300 sccm é a mesma obtida com o filme depositado com o fluxo de 180 sccm, mas a intensidade do pico (002) em 350 sccm é menor que no filme depositado em 180 sccm, e isso deve ao aumento da intensidade dos picos (100), (101), (102) e (103).

O filme depositado com o fluxo de argônio de 350 sccm, apresentou um pico (002) de maior intensidade, que é devido à maior espessura obtida.

A espessura do filme depositado com o fluxo de argônio de 400 sccm é próxima à espessura obtida do filme depositado em 250 sccm, mas a intensidade do pico (002) foi de aproximadamente três vezes maior do que a intensidade obtida em 250 sccm, que se deve, além do aumento da espessura, à redução na intensidade dos picos (100), (101), (102) e (103).

Analisando os resultados obtidos, vimos que as propriedades elétricas foram favorecidas quando a orientação preferencial no plano (002) se intensifica.

5.3.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE DOS FILMES FINOS DE AZO

Na Figura 47, estão os valores do tamanho médio do cristalito obtidos variando-se o fluxo de argônio.

O filme fino de AZO depositado com o fluxo de argônio em 350 sccm apresentou o menor tamanho médio do cristalito, conseqüentemente, o menor grau de cristalinidade, por conta do aparecimento dos planos (100), (101), (102) e (103) paralelos a superfície do substrato.

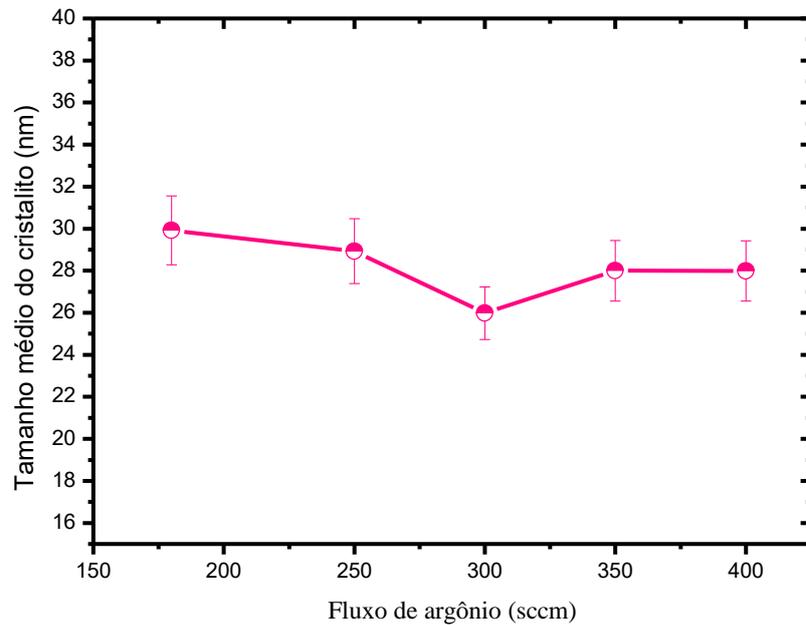


Figura 47. Tamanho médio do cristalito dos filmes de AZO, obtidos variando o fluxo de argônio.

5.4 INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE AZO

A quarta série de deposições foi feita para avaliar o efeito da espessura nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes finos de AZO. Para isso, a potência de pulverização catódica, a pressão de trabalho e o fluxo de argônio foram fixados em, respectivamente, 140 W, 0,08 mbar e 350 sccm.

5.4.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Na Figura 48 estão as propriedades elétricas obtidas variando a espessura dos filmes finos de AZO.

A resistividade elétrica diminuiu com o aumento da espessura dos filmes finos de AZO, obtendo um mínimo de $6,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ com a espessura de 480 nm.

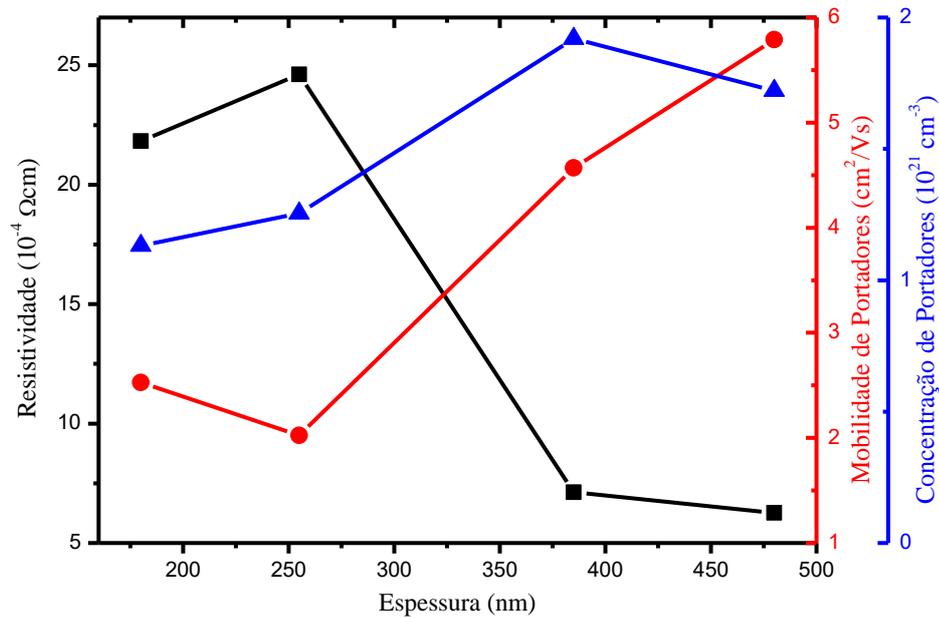


Figura 48. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores em função da espessura dos filmes finos de AZO.

Há um aumento da mobilidade e da concentração de portadores nos filmes finos de AZO com o aumento da espessura. Este comportamento pode ser atribuído à redução do espalhamento das impurezas ionizadas. Como filmes menos espessos contêm mais defeitos do que filmes mais espessos, um aumento do espalhamento de portadores ocorre resultando uma baixa mobilidade [72]. Este resultado vai de acordo com o apresentado por Ri [49] e colaboradores e Fortunato [72] e colaboradores, que mostram que o aumento da espessura dos filmes permite reduzir os clusters segregados de Al_2O_3 e os defeitos nos filmes, e ainda possibilitou o aumento da concentração de portadores. Mas o mínimo da resistividade elétrica obtida por Ri e colaboradores, de $3,14 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, é uma ordem de grandeza maior do que o obtido neste trabalho.

Os valores da resistividade elétrica, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores da resistividade elétrica, mobilidade e concentração de portadores obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.

t (nm)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R_{\square} (Ω/\square)
180	21,82	2,53	1,13	121
255	24,62	2,02	1,25	97
385	7,12	4,57	1,92	19
480	6,27	5,79	1,72	13

5.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os espectros de transmitância óptica obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO estão apresentados na Figura 49.

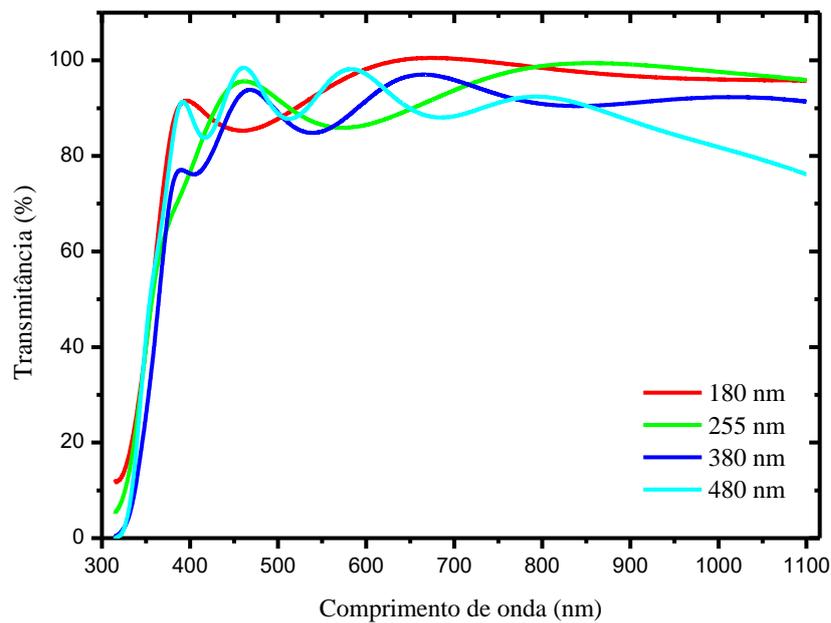


Figura 49. Espectros de transmitância óptica obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.

À medida que as espessuras dos filmes foram aumentando, a quantidade de franjas de interferência e a banda de absorção em 350 nm aumentaram, e a transparência na região do infravermelho foi reduzida.

Mesmo aumentando a espessura dos filmes, todos apresentaram uma alta transmitância óptica na região do visível, variando em 550 nm entre 91,7 % e 96,1 %, sendo essas diferenças atribuídas além das espessuras, à concentração de portadores, como mostra a Figura 50. Com o aumento da espessura dos filmes, de 90 nm para 385 nm, houve uma redução da transmitância óptica em 550 nm, atribuída ao aumento da espessura dos filmes, aumentando em 480 nm por conta da redução da concentração de portadores.

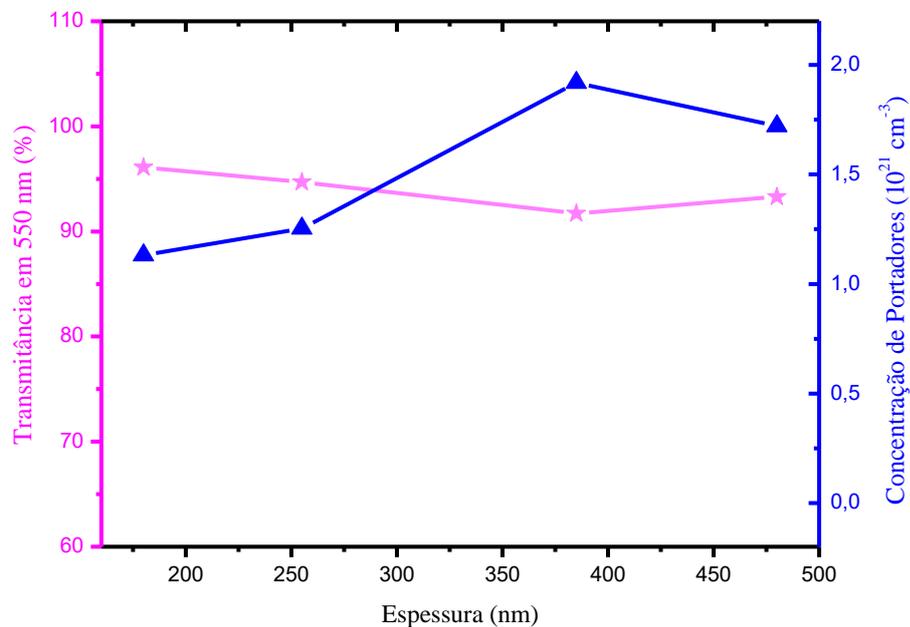


Figura 50. Valores de transmitância óptica e concentração de portadores dos filmes finos de AZO em função da espessura.

Os valores da transmitância óptica em 550 nm e da concentração de portadores obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Transmitância óptica em 550 nm e concentração de portadores dos filmes finos de AZO em função da espessura.

t (nm)	T (%)	n (10^{20} cm^{-3})
180	96,1	1,13
255	94,7	1,25
385	91,7	1,92
480	93,3	1,72

5.4.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Os difratogramas obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO estão apresentados na Figura 51. Todos os filmes apresentaram estrutura hexagonal do tipo wurtzita, orientados preferencialmente no plano (002) ao longo do eixo-c perpendicular à superfície do substrato, localizados na posição de 2θ de $\sim 34,00^\circ$.

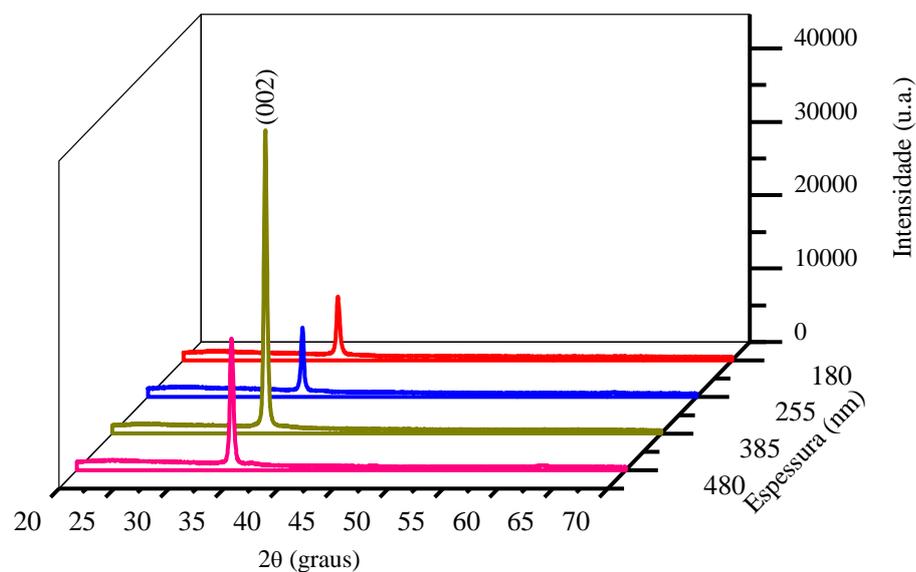


Figura 51. Difratogramas de raios-X obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.

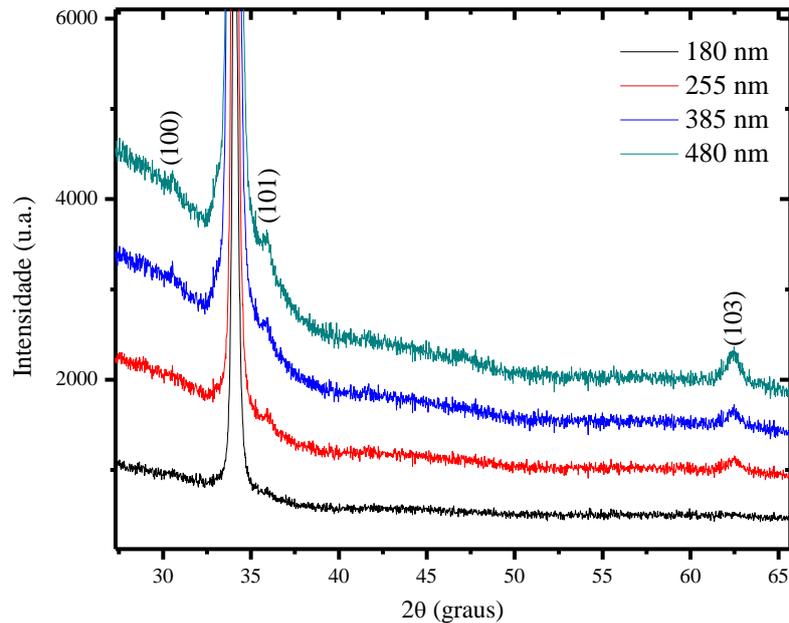


Figura 52. Ampliação dos difratogramas de raios-X, para visualização dos picos (100), (101) e (103), obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.

Foi observado em todos os filmes a presença do pico (101), e com o aumento da espessura, os planos (100) e (103) aumentaram de intensidade e estão localizados na posição de 2θ de, respectivamente, $\sim 35,90^\circ$, $\sim 30,55^\circ$ e $\sim 62,46^\circ$, como mostra a Figura 52.

Com o aumento da espessura para 385 nm, a intensidade do pico (002) aumentou, após isso, a intensidade do mesmo reduziu com o aumento da espessura para 480 nm, que se deve ao aumento da intensidade dos picos (100), (101) e (103) como pode ser visto na Tabela 18, com a redução das razões $I(002)/I(100)$, $I(002)/I(101)$ e $I(002)/I(103)$.

Tabela 18. Intensidade dos picos (002) e as razões $I(002)/I(100)$, $I(002)/I(101)$ e $I(002)/I(103)$, obtidas variando a espessura dos filmes finos de AZO.

t (nm)	$I(002)$	$\frac{I(002)}{I(100)}$	$\frac{I(002)}{I(101)}$	$\frac{I(002)}{I(103)}$
180	7.858	-	64	-
255	8.405	-	48	46
385	40.056	246	301	267
480	16.859	97	76	67

5.4.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE

Na Figura 53 estão os valores do tamanho médio do cristalito em função da espessura dos filmes finos de AZO.

O grau de cristalinidade dos filmes finos de AZO aumentou com o aumento da espessura para 255 nm, diminuindo com o aumento da espessura para 480 nm por conta do aumento da intensidade dos planos (100), (101) e (103).

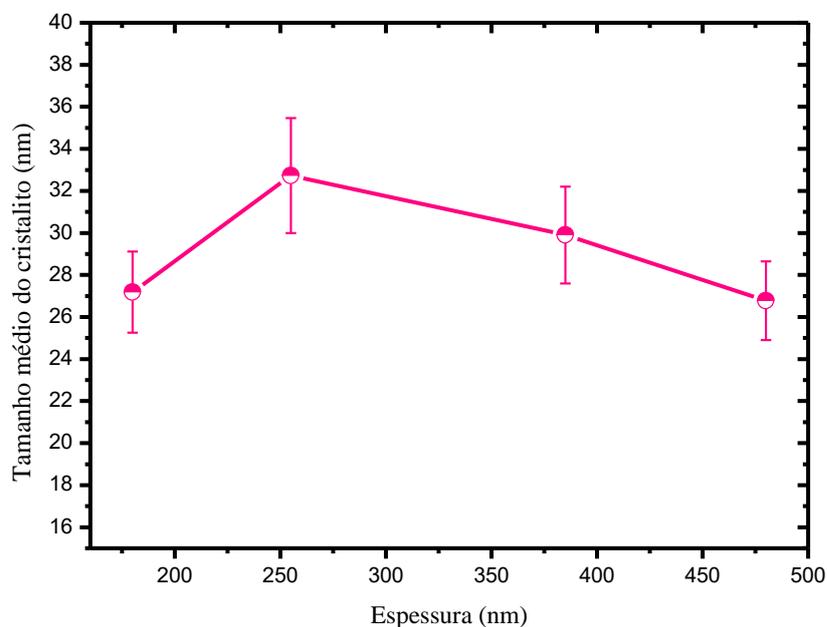


Figura 53. Valores do tamanho médio do cristalito obtidos variando a espessura dos filmes finos de AZO.

5.5 TRATAMENTO TÉRMICO

Foram feitas deposições a fim obter filmes com as mesmas características elétricas e ópticas, com o objetivo de submetê-los ao tratamento térmico por uma hora em vácuo, visando reduzir a resistividade elétrica dos filmes finos de ZnO e AZO, analisando de que forma o tratamento térmico modifica as propriedades elétricas, ópticas e estruturais desses filmes.

Os filmes foram depositados utilizando a potência de deposição de 180 W, pressão de trabalho de 0,08 mbar e fluxo de argônio de 350 sccm.

A Tabela 19 apresenta a espessura, resistividade elétrica, transmitância óptica em 550 nm, espessura e resistência de folha dos filmes finos que foram submetidos ao tratamento térmico, apresentando variações em suas propriedades inferiores a 5,7 %.

Os resultados obtidos são mostrados nas seções seguintes.

Tabela 19. Espessura, resistividade, transmitância óptica em 550 nm e resistência de folha dos filmes finos de ZnO e AZO que foram submetidos ao tratamento térmico.

	t (nm)	ρ (Ωcm)	T (%)	R_{\square} (Ω/\square)
ZnO	200	$2,0 \times 10^{-3}$	85	174
AZO	400	$7,0 \times 10^{-4}$	92	17

5.5.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Os resultados obtidos quanto às propriedades elétricas dos filmes finos de ZnO e dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente são mostrados na Figura 54 e na Figura 55.

O tratamento térmico foi prejudicial às propriedades elétricas dos filmes de ZnO.

Com o aumento da temperatura para 400 °C, a resistividade elétrica aumentou em nove ordens de grandeza, a mobilidade e a concentração de portadores diminuíram, respectivamente, em cinco e em quatro ordens de grandeza. Houve um menor efeito, quanto à piora das propriedades elétricas, com as temperaturas do tratamento térmico em, respectivamente, 250 °C, 150 °C, 200 °C e 300 °C.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 20.

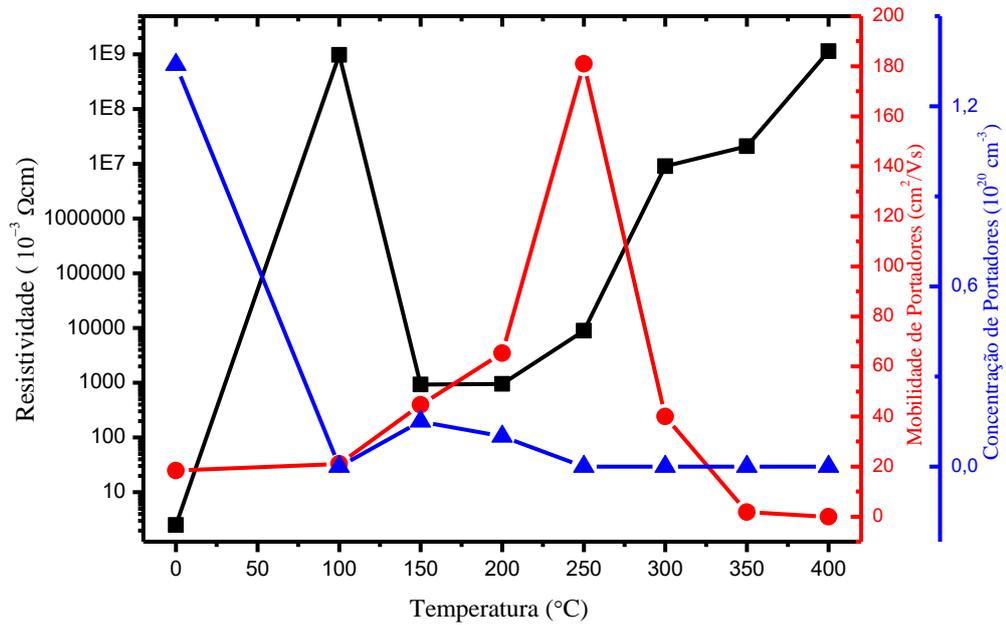


Figura 54. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

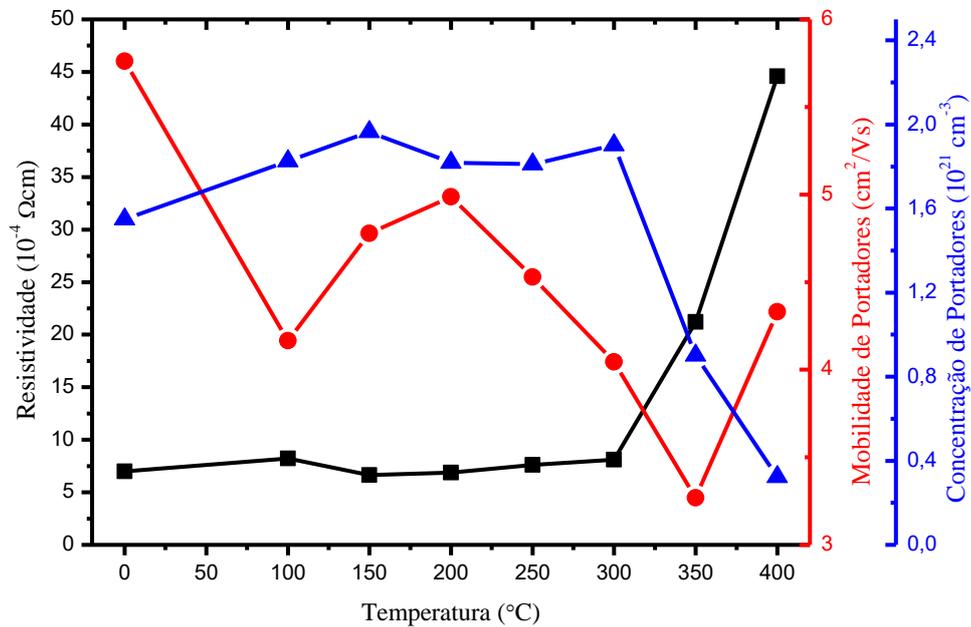


Figura 55. Valores da resistividade, concentração e mobilidade de portadores dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

Tabela 20. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

T (°C)	ρ ($10^{-3} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{20}cm^{-3})	R_{\square} (Ω/\square)
30	$2,50 \times 10^0$	1,84	$1,34 \times 10^0$	174
100	$9,83 \times 10^8$	2,10	$3,01 \times 10^{-7}$	289×10^8
150	$9,27 \times 10^2$	4,47	$0,15 \times 10^0$	640×10^2
200	$9,54 \times 10^2$	6,54	$0,10 \times 10^0$	658×10^2
250	$8,90 \times 10^0$	18,1	$3,88 \times 10^{-5}$	614×10^{13}
300	$9,03 \times 10^6$	4,00	$1,73 \times 10^{-5}$	623×10^8
350	$2,11 \times 10^7$	1,79	$1,65 \times 10^{-6}$	146×10^7
400	$1,15 \times 10^9$	$5,08 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	790

Para os filmes finos de AZO, a resistividade elétrica não diminuiu significativamente com o tratamento térmico, aumentando com o aumento da temperatura.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 21.

Com a temperatura de tratamento em 150 °C e 200 °C, houve uma melhora de, respectivamente, 5% e 1,6% na resistividade elétrica dos filmes de AZO, devido a um aumento na concentração de portadores. Com o aumento da temperatura para 400 °C, a resistividade elétrica foi aumentando obtendo um máximo de $44,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, devido à redução na concentração e mobilidade de portadores.

A relativa melhora nos valores da resistividade elétrica dos filmes de AZO promovida pelo tratamento térmico pode ser explicada pelo aumento da mobilidade e concentração de portadores e pela desorção de oxigênio nas vizinhanças dos grãos que atuam como armadilhas para os elétrons livres [73].

O aumento da resistividade elétrica com o aumento da temperatura para ambos os filmes de ZnO e AZO se deve principalmente à redução da mobilidade de portadores, pois em altas faixas de temperatura a vibração térmica torna-se o maior mecanismo de espalhamento e a mobilidade é inversamente proporcional à temperatura [74]. A redução da mobilidade dos portadores em altas temperaturas de tratamento também foi observada por Podobinski [75] e colaboradores, que conseguiram reduzir a resistividade elétrica em função do aumento da concentração de portadores, entretanto, a mobilidade de portadores foi diminuindo com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 21. Valores da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e resistência de folha dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

T (°C)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{21}cm^{-3})	R_{\square} (Ω/\square)
30	7,0	5,76	1,55	17
100	8,21	4,17	1,82	24
150	6,65	4,78	1,97	16
200	6,89	4,99	1,82	15
250	7,61	4,53	1,81	16
300	8,12	4,04	1,90	17
350	21,2	3,27	0,90	52
400	44,6	4,33	0,32	111

5.5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

O espectro de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO e AZO como depositados e tratados termicamente são mostrados, respectivamente, nas Figura 56 e Figura 57.

Todos os espectros dos filmes continuaram com uma alta absorção em 350 nm. Um estudo criterioso da banda de absorção não foi realizado em função do nosso substrato também apresentar uma forte absorção na mesma região. Tal efeito acarreta em conclusões imprecisas. Entretanto, é possível perceber que, com o aumento da temperatura, temos um deslocamento da banda de absorção para menores energias.

Os espectros apresentados para ambos os filmes finos mostram que, na região do visível e infravermelho, todas as amostras continuaram transparentes após o tratamento térmico, apresentando uma leve redução no valor da transmitância óptica em 550 nm como mostra as Figura 58 e Figura 59, respectivamente, para os filmes finos de ZnO e AZO. A redução na transmitância óptica no visível com o aumento da temperatura de tratamento térmico também foi observado por Kim [76] e colaboradores.

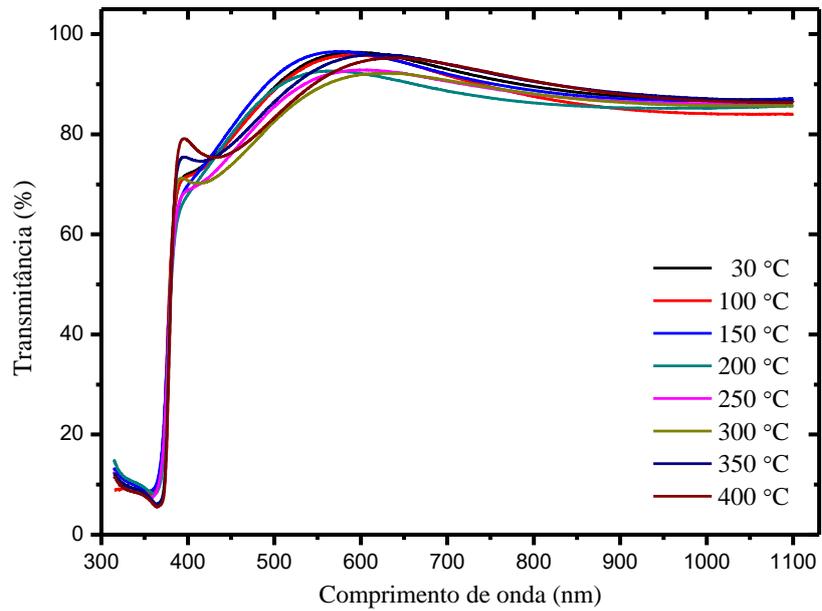


Figura 56. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

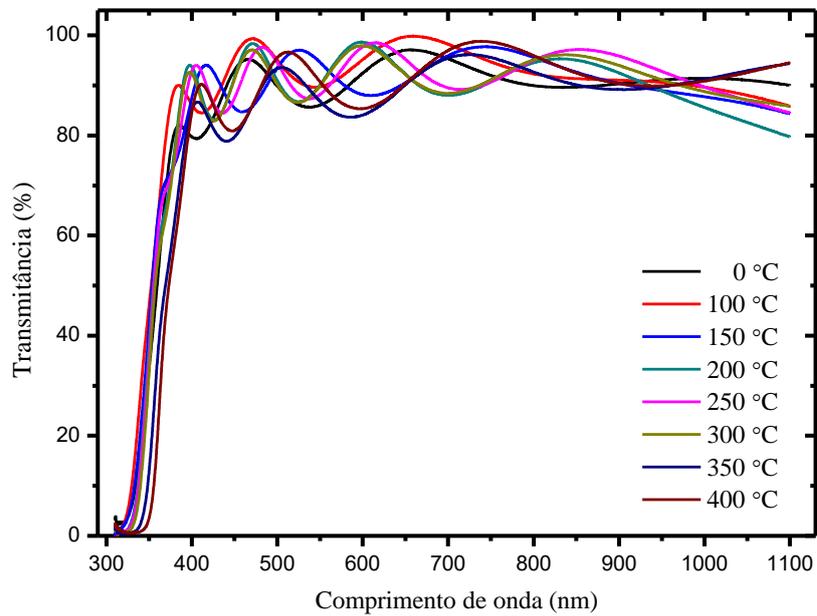


Figura 57. Espectros de transmitância óptica dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

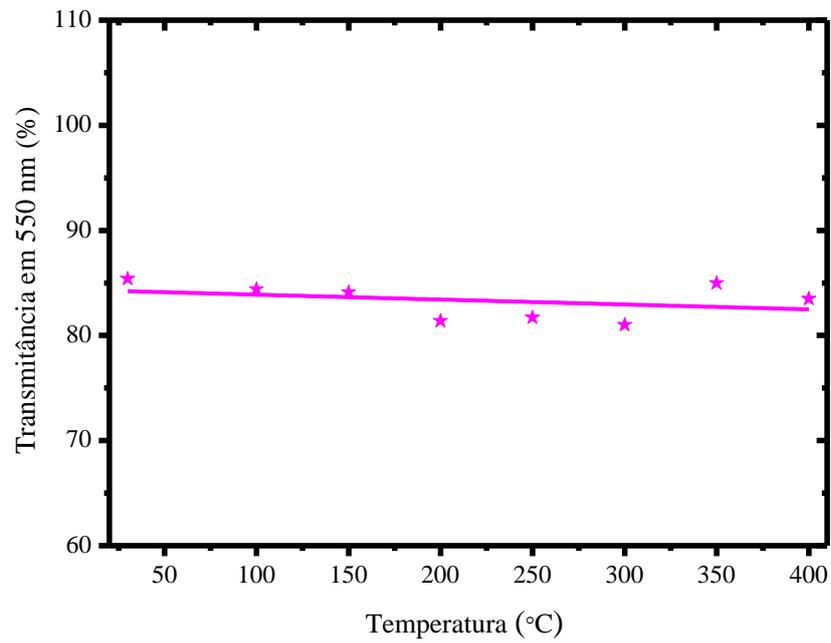


Figura 58. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

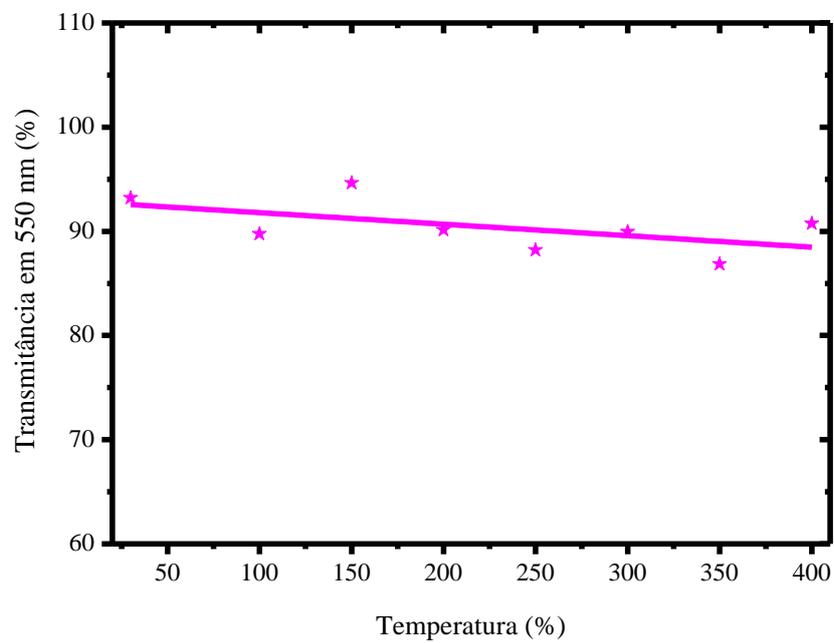


Figura 59. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

A redução da transmitância óptica em 550 nm provavelmente se deve ao aumento de defeitos nos filmes com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como pode ser visto na seção anterior, com a redução da mobilidade de portadores, havendo assim, uma dispersão da luz quando a mesma incidiu nos filmes.

Os valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO e AZO como depositados e tratados termicamente, estão apresentados, respectivamente, na Tabela 22 e na Tabela 23.

Tabela 22. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

T (°C)	T (%)
30	85,4
100	84,4
150	84,1
200	81,4
250	81,7
300	81,0
350	85,0
400	83,5

Tabela 23. Valores de transmitância óptica em 550 nm dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

T (°C)	T (%)
30	93,20
100	92,9
150	91,3
200	90,5
250	92,4
300	91,6
350	88,0
400	90,0

5.5.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Os difratogramas obtidos com os filmes finos de ZnO e AZO, como depositados e tratados termicamente são apresentados, respectivamente, na Figura 60 e na Figura 61.

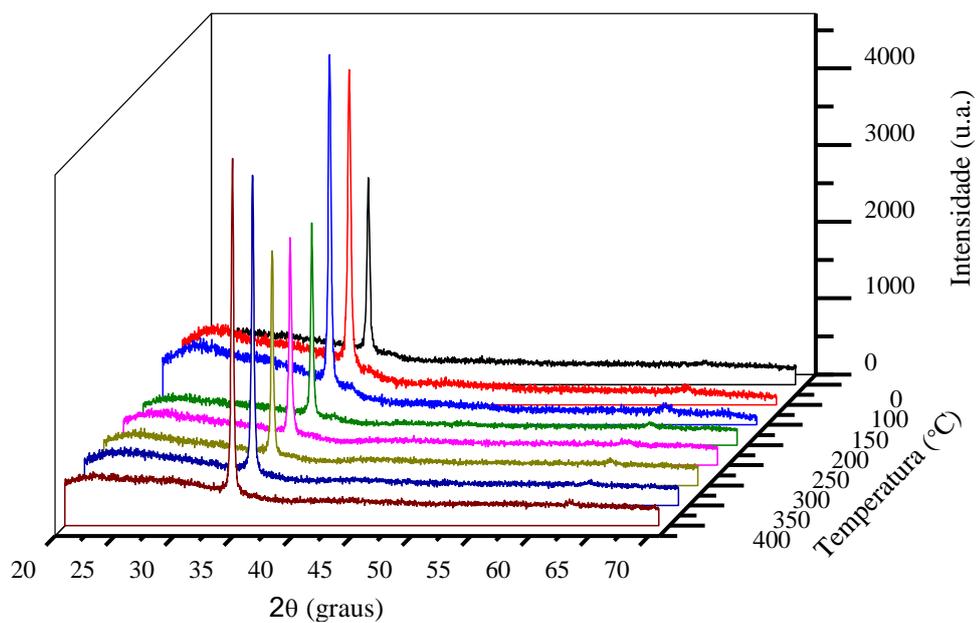


Figura 60. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

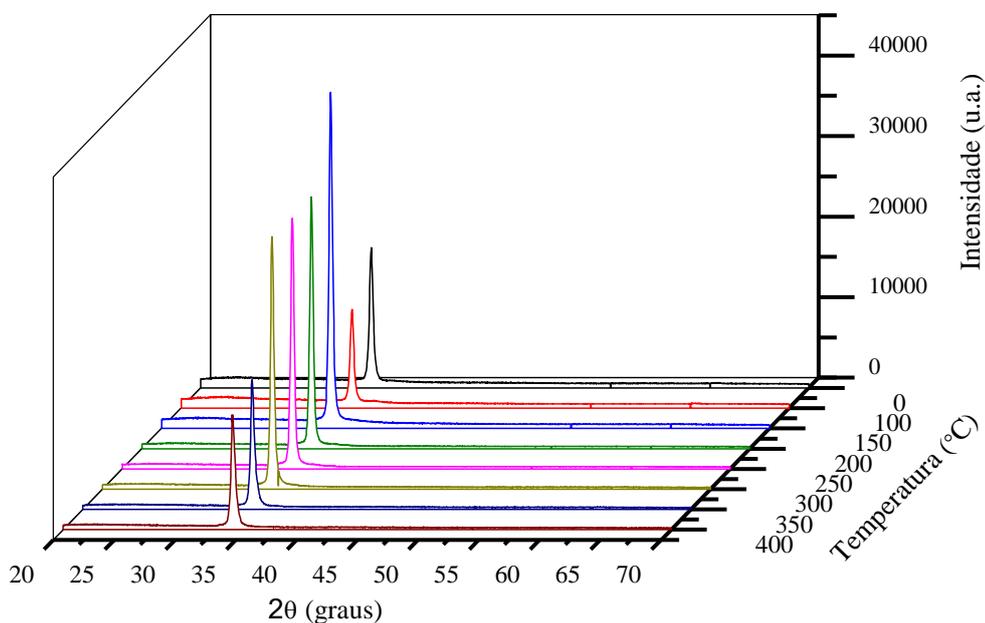


Figura 61. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

Com o tratamento térmico, os filmes finos de ZnO e AZO continuaram apresentando uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, também orientados preferencialmente no plano (002) ao longo do eixo-c perpendicular à superfície do substrato, localizados na posição 2θ de $\sim 34,1^\circ$ para as amostras de ZnO e entre, $\sim 33,9^\circ$ e $\sim 34,0^\circ$, para as amostras de AZO. A localização no mesmo valor de 2θ dos picos de difração de raios X após o tratamento térmico também foi observada por Podobinski [75] e colaboradores.

A intensidade do pico (002) dos filmes de ZnO e AZO como depositados e tratados termicamente, está relacionada com a intensidade dos picos (101) e (103) para os filmes finos de ZnO, e com a intensidade dos picos (100), (101) e (103) para os filmes finos de AZO. Esses picos de baixa intensidade podem ser vistos, respectivamente, na Figura 62 e na Figura 63.

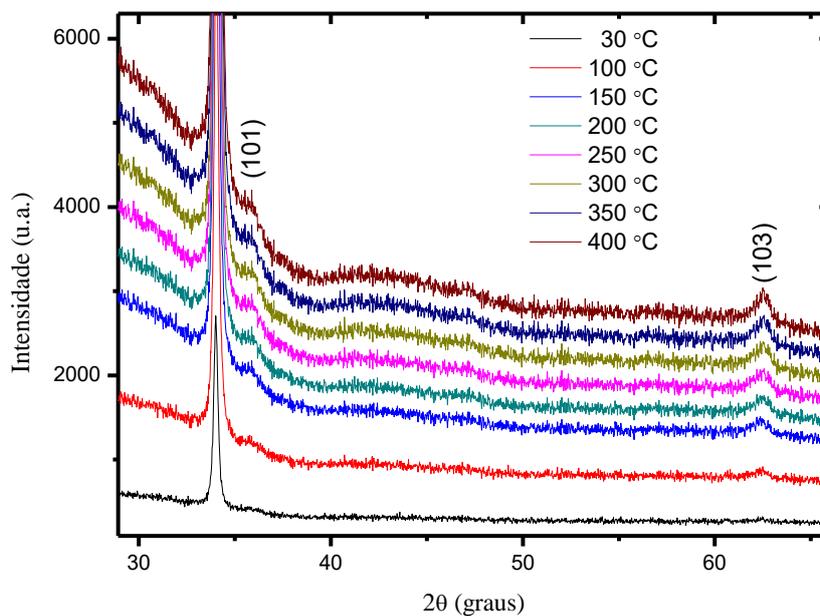


Figura 62. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente, para visualização dos picos (101) e (103).

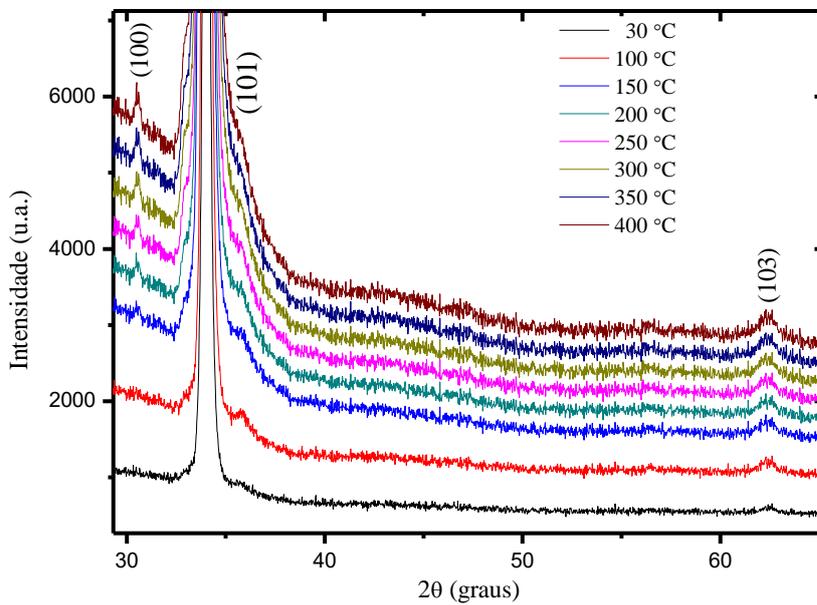


Figura 63. Ampliação dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente, para visualização dos picos (100), (101) e (103).

A intensidade dos picos (002) e as razões entre o mesmo e os picos de baixa intensidade, para os filmes finos de ZnO e AZO como depositados e tratados termicamente, estão apresentados, respectivamente, na Tabela 24 e Tabela 25.

Para os filmes de ZnO, com o aumento da temperatura para 400 °C a intensidade do pico (002) aumentou por conta de redução da intensidade dos picos (101) e (103), tendo algumas oscilações em temperatura menores, também por conta da intensidade desses picos. Oscilações na intensidade dos picos (002) com o tratamento térmico também foram observadas nos filmes finos de AZO, e como descrito anteriormente, esta oscilação tem uma relação com o aumento ou redução na intensidade dos picos de baixa intensidade, no caso do AZO, dos picos (100), (101) e (103), como mostra a Tabela 25. Até a temperatura de 200 °C, a intensidade do pico (002) aumentou por conta da redução da intensidade dos picos (100), (101) e (103), após isso, com o aumento da temperatura para 400 °C a intensidade do pico (002) diminuiu, por conta do aumento da intensidade dos picos (100), (101) e (103). Assim, com o aumento da temperatura do tratamento térmico houve uma degradação da orientação (002), também observado por Kim [76] e colaboradores.

Tabela 24. Intensidades dos picos (002) e as razões $I(002)/I(101)$ e $I(002)/I(103)$ dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

T (°C)	<i>I</i>(002)	$\frac{I(002)}{I(101)}$	$\frac{I(002)}{I(103)}$
30	2.252	23	22
100	3.835	27	27
150	4.226	41	23
200	2.482	26	20
250	2.506	32	19
300	2.649	32	21
350	3.861	53	40
400	4.315	61	45

Tabela 25. Intensidades dos picos (002) e as razões $I(002)/I(100)$, $I(002)/I(101)$ e $I(002)/I(103)$ dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

T (°C)	<i>I</i>(002)	$\frac{I(002)}{I(100)}$	$\frac{I(002)}{I(101)}$	$\frac{I(002)}{I(103)}$
30	16.229	98	93	103
100	11.298	66	56	64
150	40.274	298	286	338
200	30.679	164	267	365
250	30.575	196	259	340
300	30.593	181	431	413
350	15.613	99	203	179
400	13.570	122	122	118

5.5.4 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E GRAU DE CRISTALINIDADE

O tamanho médio do cristalito dos filmes finos como depositados e tratados termicamente são dados na Figura 64, para os filmes finos de ZnO, e na Figura 65, para os filmes finos de AZO.

Com o tratamento térmico, dentro da incerteza da medida, o tamanho médio do cristalito permaneceu constante nos filmes finos de ZnO, e diminuiu nos filmes finos de AZO, indicando que os filmes de AZO tratados termicamente em 350 °C e 400 °C apresentaram uma redução no grau de cristalinidade.

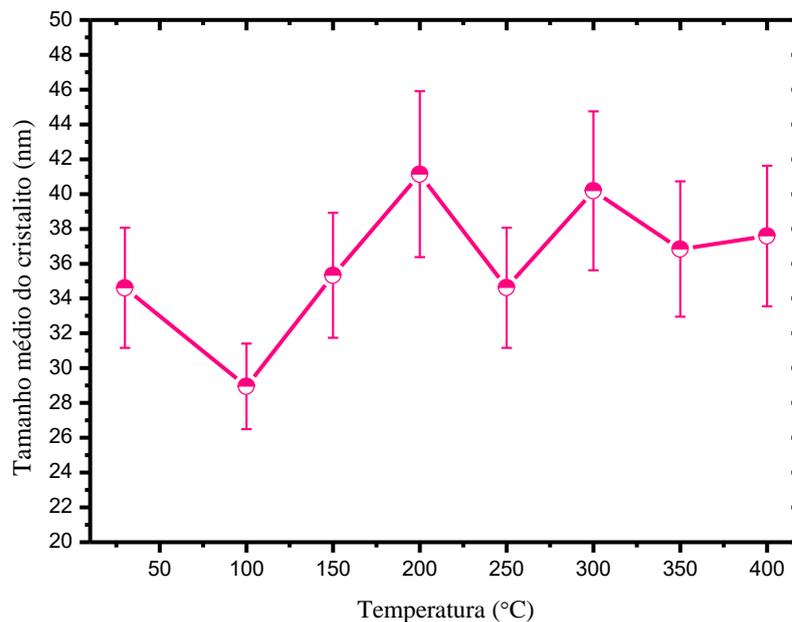


Figura 64. Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de ZnO como depositados e tratados termicamente.

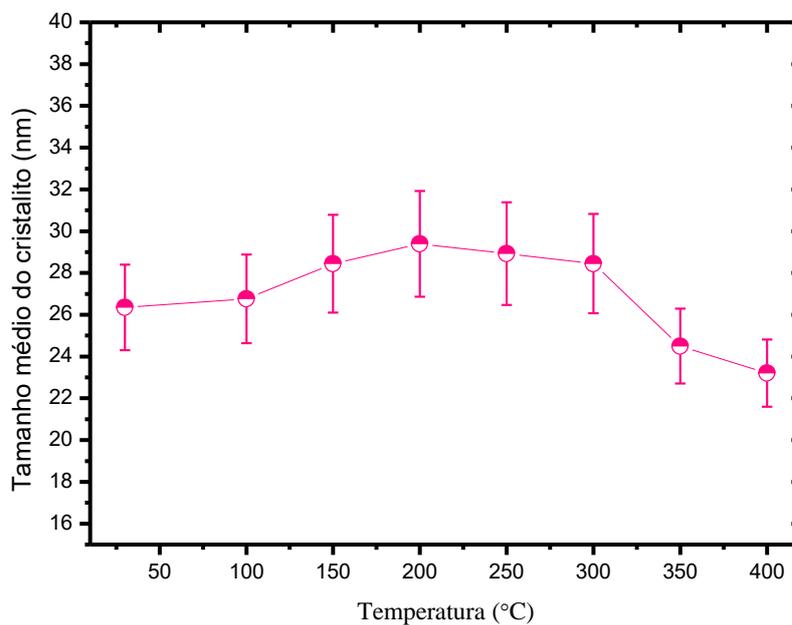


Figura 65. Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de AZO como depositados e tratados termicamente.

5.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Analisando os resultados obtidos com as séries de deposições, concluímos que os melhores filmes são obtidos com a potência de pulverização catódica em 180 W, pressão de trabalho em 0,08 mbar e fluxo de argônio em 350 sccm. Foi concluído também que a orientação preferencial no plano (002) favorece as propriedades elétricas, reduzindo os defeitos estruturais nos filmes finos, o que permite aumentar a mobilidade de portadores.

O aumento da mobilidade de portadores nos filmes finos onde os cristalitos são orientados preferencialmente também foi observado por Duygulu [33] e colaboradores. Várias teorias vem sendo estudadas para explicar como a orientação preferencial pode levar ao aumento na mobilidade de portadores e condutividade elétrica nos filmes finos de AZO. A análise teórica revela que grãos perfeitamente alinhados levam a uma resistividade mínima [33].

As propriedades elétricas e ópticas dos filmes finos de ZnO e AZO otimizados estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Espessura, resistividade, transmitância óptica em 550 nm e resistência de folha dos melhores filmes finos de ZnO e AZO.

	t (nm)	ρ (Ωcm)	T (%)	R_{\square} (Ω/\square)
ZnO	200	$2,0 \times 10^{-3}$	95 %	174
AZO	480	$4,9 \times 10^{-4}$	92 %	12

5.6 APLICAÇÃO EM OLEDs

Os filmes finos de AZO otimizados foram utilizados na fabricação de um OLED. Os filmes finos de ZnO não foram utilizados, pois o menor valor da resistividade elétrica obtida, de $2,0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, ainda é uma ordem de grandeza maior do que a dos filmes finos de AZO.

A Figura 66 mostra a arquitetura utilizada na fabricação do OLED e os resultados obtidos, quanto às características da corrente e da potência em função da tensão aplicada, estão apresentados na Figura 67.

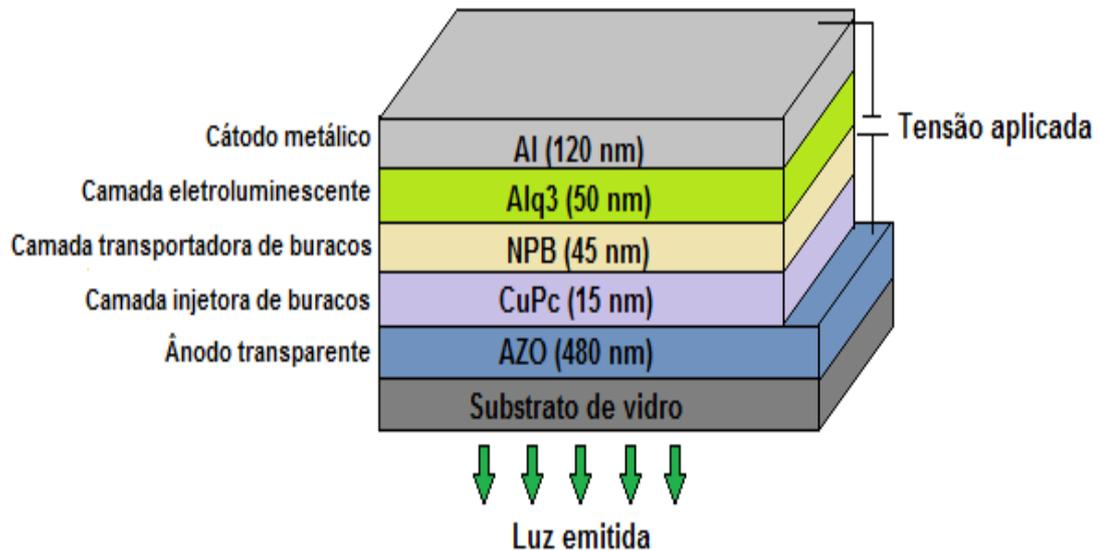


Figura 66. Arquitetura utilizada para o OLED baseado em AZO otimizado.

Analisando a Figura 67, vemos que com tensão próxima de 8,5 V, o OLED acendeu atingindo uma potência e corrente máxima em torno de, respectivamente, $9 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2$ e $0,07 \text{ A/cm}^2$.

Os resultados nos mostram que o AZO otimizado pode ser utilizado em OLEDs. Entretanto, ainda é necessário melhorar a eficiência do mesmo a fim de obtermos resultados que possam ser comparáveis ou melhores aos do ITO.

O Espectro de Eletroluminescência dos filmes de AZO e do ITO comercial foram obtidos e estão apresentados na Figura 68.

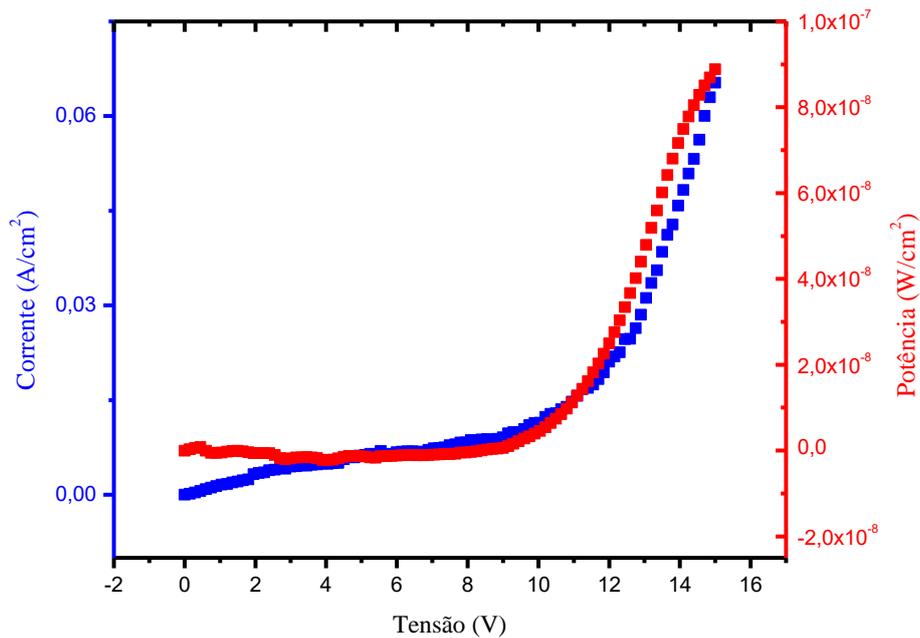


Figura 67. Densidade de corrente e potência em função da voltagem aplicada para o OLED baseado em AZO.

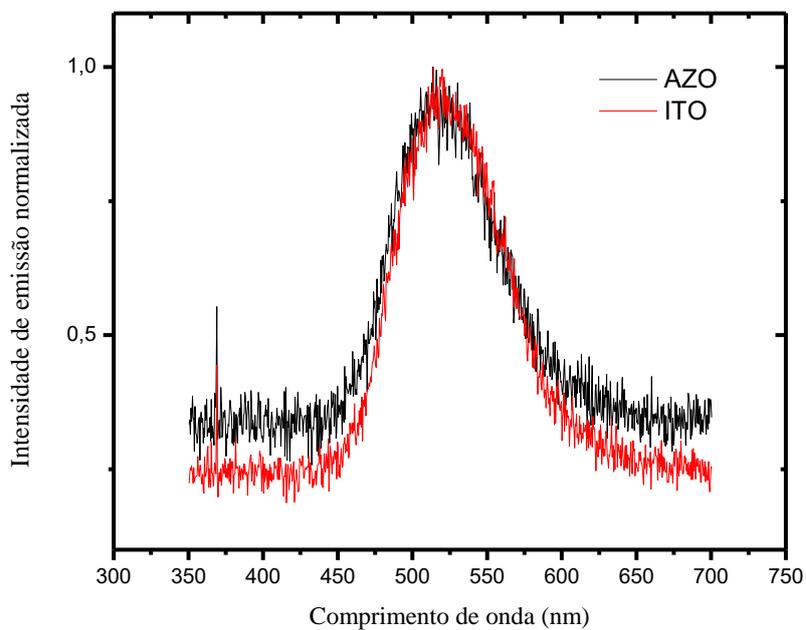


Figura 68. Espectro de emissão do Alq3.

Os espectros de Eletroluminescência mostram que nossos resultados estão de acordo com a emissão do Alq3 como apresentado por Gao [77] e colaboradores, e que são

comparáveis ao do ITO, onde a largura meia altura e a posição no centro dos espectros são de respectivamente, $(79,1 \pm 0,2)$ nm e $(522,0 \pm 0,5)$ nm para o AZO e de $(81,65 \pm 0,2)$ nm e $(526,0 \pm 0,5)$ nm para o ITO.

6. CONCLUSÃO

Os parâmetros de deposição têm uma forte influência nas propriedades elétricas e estruturais dos filmes finos de ZnO e AZO depositados por pulverização catódica, não tendo muita influência nas propriedades ópticas, já que mesmo variando os parâmetros de deposição, todos os filmes apresentaram alta transmitância óptica na região do visível acima de 81%.

A resistividade elétrica dos filmes finos de AZO foi uma ordem de grandeza menor do que a resistividade elétrica dos filmes finos de ZnO. Basicamente, isto se deve a presença de íons de Al na rede cristalina do ZnO, o que possibilitou o aumento da concentração de portadores em uma ordem de grandeza. Consequentemente, ocorreu uma redução da mobilidade de portadores nos filmes finos de AZO comparadas com a dos filmes finos de ZnO.

A espessura dos filmes finos de AZO teve uma forte influência nas propriedades elétricas dos mesmos. Filmes finos de AZO mais espessos apresentaram menores resistividades elétricas, e ainda continuaram com alta transmitância na região do visível acima de 85%. Como não houve uma mudança significativa na resistividade elétrica dos filmes de AZO, com o aumento da espessura de 385 nm para 480 nm, não se viu a necessidade de continuar aumentando a espessura.

Todos os filmes apresentaram estrutura hexagonal do tipo wurtzita, sendo fortemente orientados no plano (002), sendo que a intensidade do mesmo depende, além da espessura dos filmes, do crescimento de outros planos paralelos a superfície, onde, a forte orientação preferencial no plano (002) favorece as propriedades elétricas dos filmes finos de AZO.

O tamanho médio do cristalito teve uma tendência de diminuir à medida que outros planos apareceram, reduzindo a intensidade da orientação preferencial no plano (002), indicando que houve uma leve redução do grau de cristalinidade desses filmes.

Os melhores filmes finos de ZnO e AZO foram obtidos com a Potência de Deposição de 180 W, Pressão de Trabalho de 0,08 mbar e Fluxo de Argônio de 350 sccm, com resistividade elétrica, resistência de folha e transmitância óptica média em 550 nm de, respectivamente, $2,0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, $174 \Omega/\square$ e 85 % para os filmes finos de ZnO, e de $4,9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $12 \Omega/\square$ e 92 % para os filmes finos de AZO. Os resultados obtidos são melhores do que os resultados obtidos por Duygulu [33], Ri [49] e Chen [63] e colaboradores,

onde o mínimo da resistividade obtida nesses trabalhos foram da ordem de $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Resultados melhores foram obtidos por Yoo [70] e Zhu [78] e colaboradores, onde o mínimo da resistividade elétrica foi de, respectivamente, $1,9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ e $2,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Entretanto, os substratos foram aquecidos durante as deposições, sendo que, as deposições neste trabalho foram feitas utilizando temperatura ambiente. Assim, o processo de otimização desenvolvido pode ser utilizado para a produção de OLEDs em substratos flexíveis.

O Tratamento Térmico aumentou a resistividade elétrica dos filmes finos de ZnO, e reduziu em apenas 5% a resistividade elétrica do filme fino de AZO tratado termicamente a 150°C . Com o aumento da temperatura para 400°C , a resistividade elétrica dos filmes finos de AZO também aumentou. O aumento da resistividade elétrica se deve a redução da concentração e mobilidade de portadores em ambos os filmes finos de ZnO e AZO por conta do aumento de defeitos estruturais causados nos filmes.

A transmitância óptica em 550 nm dos filmes tratados termicamente apresentou uma leve redução, indicando que, por conta do aumento de defeitos, houve uma dispersão da luz quando a mesma incidiu nos filmes.

O AZO otimizado serve para aplicação em OLEDs, mas ainda se faz necessário um estudo da superfície do filme para entender como ela afeta as propriedades do dispositivo, para que seja possível obter resultados que possam ser comparáveis com o dispositivo obtido à partir do ITO.

Assim, concluímos que os filmes finos de AZO podem ser caracterizados como bons Óxidos Condutores Transparentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] L. Ron et al. High conducting large area indium tin oxide electrodes for display prepared by DC magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 30, 1991.
- [2] L. Changhy et al. Highly textured ZnO thin films doped with indium prepared by the pyrosol method. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 43, p. 37-45, 1996.
- [3] K. Soonju et al. ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor. **Thin Solid Films**, v. 526, p. 1523-1528, 2007.
- [4] A. SPS et al. Investigation on synthesis, characterization, and electronic behavior of zinc oxide thin films in relation to fabrication of oxygen gas sensor. **CRYSTAL Research&Tecnology**, v. 23, p. 669-675, 1998.
- [5] J. Xin et al. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 1875-1877, 2003.
- [6] O. Tuna et al. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, 055402, 2010.
- [7] S. Qian et al. Room temperature preparation of high performance AZO films by MF sputtering. **Ceramics International**, v. 39, p. 1135-1141, 2013.
- [8] L. Yue-Feng et al. Improved efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting devices using PEDOT:PSS/graphene oxide composite anode. **Organic Electronics**, v. 26, p. 81-85, 2015.
- [9] C. Y. Hsu et al. 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.
- [10] M.M. Islam. Thickness study of Al:ZnO film for application as a window layer in $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin film solar cell. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 4026-4030, 2011.
- [11] M. Mosca et al. Optical, structural, and morphological characterization of epitaxial ZnO films grown by pulsed-laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 539, p. 1564-1570, 2013.
- [12] J. Malm et al. Low-temperature atomic layer deposition of ZnO thin films: control of crystallinity and orientation. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5319-5322, 2011.
- [13] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO:Al films. **Current Applied Physics**, v. 12, p. 963-968, 2012.
- [14] W. Yang et al. Room temperature deposition of Al-doped ZnO films on quartz substrates by radio-frequency magnetron sputtering and effects of thermal annealing. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 31-36, 2010.

-
- [15] H. Zhu et al. Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 566, p. 32-37, 2014.
- [16] N. Ekem et al. Some physical properties of ZnO thin films prepared by RF sputtering technique. **International Journal of hydrogen energy**, v. 34, p. 5218-5222, 2009.
- [17] P. E. Burrows et al. Achieving Full-Color Organic Light-Emitting Devices for Lightweight, Flat-Panel Displays. **IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES**, v. 44, p. 1188-1203, 1997.
- [18] J. Huang, Q. Wan. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures. **Sensors**, v. 9, p. 9903-9924, 2009.
- [19] M. A. Surabi, J. Chandradass, S. L. Park, ZnO-Based Thin film Transistor Fabricated Using Radio Frequency Magnetron Sputtering at Low Temperature. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 30, pag. 175-178, 2015.
- [20] M. S. Farhan et al. Electrical and Optical Properties of Indium-tin Oxide (ITO) Films by Ion-Assisted Deposition (IAD) at Room Temperature. **International Journal of Precision and manufacturing**, v.14, p. 1465-1469, 2013.
- [21] B. Hounq et al. Fabrication and properties evaluation of aluminum and ruthenium co-doped zinc oxide thin films. Journal of Alloys and Compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, p. 64–71, 2008.
- [22] X. B. Xu et al. HIGH-QUALITY INTRINSIC ZnO FILM FOR THE APPLICATION OF SOLAR CELL GORWN BY ICP-ASSITED REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING AT LOW TEMPERATURE. **Surface Review and Letters**, v.14, p. 1083-1087, 2007.
- [23] C. J. Willian. **Ciências e engenharia de materiais: a estrutura de sólidos cristalinos**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [24] Materiais Semicondutores: Capítulo 15. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap15.pdf>>. Acesso em: 02 jan. 2015.
- [25] D. Hemant et al. Accurate pseudopotential description of the GW band structure of ZnO. **Computer Physics Communications**, v. 182, p. 2029-2031, 2011.
- [26] M. Birkholz et al. Structure-function relationship between preferred orientation of crystallites and electrical resistivity in thin polycrystalline ZnO:Al films. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 68, 205414, 2003.
- [27] A. Gul. White LEDs Printed on Paper. 2012. Tese (Doutorado em Física). 2012.

-
- [28] LOPES, Jorge Teófilo de Barros. **Estrutura e Propriedades dos Materiais**. UFPA-TEC-FEM.
- [30] Z. W. Wang, H. Zang, L. Y. Ren. Influence of annealing temperature on structural, electrical and optical properties of undoped zinc oxide thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, p. 5422-5427, 2014.
- [31] O. Hamad, G. Braunstein, H. Patil, N. Dhere. Effect of thermal treatment in oxygen, nitrogen, and air atmospheres on the electrical transport properties of zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 489, p. 303-309, 2005.
- [32] E. L. Papadopoulou et al. Undoped and Al-doped ZnO films with tuned properties grown by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 8141-8145, 2008.
- [33] D. Nilufer Evcimen; K. Alp Osman; E. Ahmet. Effects of argon pressure and r.f. power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 394, p. 116-125, 2014.
- [34] R. Biswal et al. Indium Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Chemical Spray Technique, Starting from Zinc Acetylacetonate and Indium Chloride Rajesh Biswal. **Materials**, v. 7, p. 5038-5046, 2014.
- [35] E. Muchuweni et al. Effect of gallium doping on the structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis. **Ceramics International**, v. 42, p. 10066-10070, 2016.
- [36] C. Guillen, J. Herrero. Improving conductivity and texture in ZnO:Al sputtered thin films by sequential chemical and thermal treatments. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 923-929, 2013.
- [37] K. Doyoung; Y. Ilgu; K. Hyungjun. Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin films solar cells. **Current Applied Physics**, v. 10, p. 459-462, 2010.
- [38] J. Yoo et al. High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells. **Thin Solid Films**, v. 480-481, p. 213-217, 2005.
- [39] X. Yu et al. Preparation and properties of ZnO:Ga films prepared by r.f. magnetron sputtering at low temperature. **Applied Surface Science**, v. 239, p. 222-226, 2005.
- [40] H. Agura et al. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 445, p. 263-267, 2003.
- [41] K. Young-Sung; T. Weon-Pil. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 4911-4916, 2007.
- [42] S. J. Baik et al. Highly textured and conductive undoped ZnO film using hydrogen post-treatment. **Applied Physics Letters**, v. 70, p. 3516-3518, 1997.

-
- [43] K. Oliver et al. Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO:Al films. **Thin Solid Films**, v. 502, p. 311-316, 2006.
- [44] H. Zhu et al. Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 566, p. 32-37, 2014.
- [45] I. Fábio. **Produção e caracterização de filmes finos amorfos para aplicações em dispositivos fotônicos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [46] SILVA, Erica Pereira. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2012.
- [47] E. Klaus. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, p. 3097-3108, 2001.
- [48] CALLISTER JUNIOR, Willian. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [49] R. Kang Hyon et al. The structural properties of Al doped ZnO films depending on the thickness and their effect on the electrical properties. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 1283-1289, 2011.
- [50] T. Radhouane Bel Hadj et al. Tin indium oxide thin films: electrical properties. **Journal Applied Physics**, v. 82, p. 865, 1997.
- [51] E. Jayaraman et al. Influence of grain size on the properties of AlN doped ZnO thin film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.14, p. 84-88, 2011.
- [52] T. Ching W.; S. Steven Van. Organic Electroluminescent Diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, p. 913-915, 1987.
- [53] J. T. Lim et al. Flexion bonding transfer of multilayered graphene as a top electrode in transparent organic light-emitting diodes. **Scientific Reports**, 10.1038, 2015
- [54] R. Mandamparambil et al. Patterning of Flexible Organic Light Emitting Diode (FOLED) stack using an ultrafast laser, **OPTICS EXPRESS**, v. 18, p. 7575-7583, 2010.
- [55] V. L. Calil et al. Transparent thermally stable poly(etherimide) film as flexible substrate for OLEDs. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 1419-1423, 2009.
- [56] L. Kel et al. Degradation study in flexible substrate organic light-emitting diodes. **Applied Physics A**, v. 81, p. 969-974, 2005.
- [57] C. Legnani, et al. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1016-1020, 2008.

-
- [58] PEREIRA, Alessandra. **Desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de luz**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- [59] SANTOS, Emerson Roberto et al. Influência de diferentes solventes utilizados na deposição de filme de poli(9-vinilcarbazol) em dispositivos OLEDs. **Química Nova**, v. 37, 2013.
- [60] BAYONA, Gustavo Adolfo Lanza. **Desenvolvimento de filmes de ITO para dispositivos orgânicos eletroluminescentes invertidos (IOLEDs) e transparentes (TOLEDs)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física do centro Técnico Científico da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2012.
- [61] NODARI, Fernanda Maria. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [62] Y. Karzari, Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 1, p. 1-12, 2014.
- [63] C. Jian et al. Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 1000-1003, 2014.
- [64] R. Saâd et al. Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5-10, 2010.
- [65] R. Kang Hyon et al. The structural properties of Al doped ZnO films depending on the thickness and their effect on the electrical properties. **Applied Surface Science**. v. 258, p. 1283-1289, 2011.
- [66] S. Maniv; A. Zangvie, Controlled Texture of reactively rf-sputtered ZnO Thin Films. **Journal Applied Physics**, v. 49, p-2787-2792, 1978.
- [67] H. Boen et al. Fabrication and properties evaluation of aluminum and ruthenium co-doped zinc thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, p. 64-71, 2007.
- [68] P. Tejas et al. Effects of growth process on the optical and electrical properties in Al-doped ZnO thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 115, 2014.
- [69] K. Hui et al. Processing Parameters and Property of AZO Thin Film Prepared by Magnetron Sputtering. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 276, 2011.
- [70] Y. Jinsu et al. High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells. **Thin Solid Films**, v. 480, p. 213-217, 2005.
- [71] K. Deok Kyu; KIM, Hong Bae. Room temperature deposition of Al-doped ZnO thin films on glass by RF magnetron sputtering under different Ar gas pressure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 421-425, 2010.

-
- [72] F. Elvira et al. Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications. **Applied Physics A**, p. 197-205, 2009
- [73] DIAS, Claudio André Chagas Martins; PAES JÚNIO, Herval Ramos. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro**. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 11, 2006.
- [74] Z. Donghang et al. Electrical and optical properties of Al-doped transparent conducting ZnO films deposited on organic substrate by RF sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p. 233-238, 2001.
- [75] PODOBINSKI, D. et al. Effect of annealing and room temperature sputtering power on optoelectronic properties of pure and Al-doped ZnO thin films. **SciVerse Science Direct**, v. 39, p. 1021-1027, 2012.
- [76] K. Deok-Kyu; K. Hong Bae. The reason of degradation in electrical properties of ZnO:Al thin films annealed with various post-annealing temperature. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 2001-2004, 2013.
- [77] G. Baojiao et al. Preparation and Characterization of 8-Hydroxyquinoline-Functionalized Polysulfone and Preliminary Study on Luminescence Property of Its Complex with Al(III). **Macromolecular Research**, v. 21, p. 599-607, 2013.
- [78] Z. Hua et al. Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 566, p. 32-37, 2014.