

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SABRINA LARA DOS REIS

**SPRAY PIRÓLISE DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO
DOPADO COM ALUMÍNIO E ESTANHO**

SÃO CARLOS – SP
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SABRINA LARA DOS REIS

**SPRAY PIRÓLISE DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO
DOPADO COM ALUMÍNIO E ESTANHO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy.

SÃO CARLOS – SP
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Sabrina Lara dos Reis, realizada em 02/07/2019:



Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy
UFSCar



Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho
UNIFAL



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
UFSCar

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, que me deu forças para vencer todas as dificuldades. Ao meu esposo e grande companheiro Rafael e à minha filha Cecília.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e também pela sabedoria, paciência, força, conforto e tudo mais que foi necessário para eu conseguir chegar até aqui. Obrigada por ter me proporcionado o suficiente para completar esta jornada.

Agradeço à minha família, meu esposo Rafael, pelo companheirismo, apoio, paciência e por cada palavra de motivação e carinho dita para me encorajar. E minha filha Cecília, que após uma gestação tranquila e saudável, colabora não acordando durante as madrugadas.

Ao professor Marcio Peron Franco de Godoy, por todos os ensinamentos, pela paciência, amizade e também pelos puxões de orelha. Obrigada por me orientar e fazer possível essa dissertação.

Aos meus pais João e Aparecida Salomé (*em memória*) por todos os ensinamentos, amor e educação dedicados a mim e que foram fundamentais para me tornar quem eu sou hoje e chegar até aqui.

Ao Juninho e à Luma, meus irmãos tão amados que sempre estiveram ao meu lado, me incentivando e dando forças.

A todos que colaboraram com as medidas que compõem esse trabalho, Natalia Zanardi pelas medidas de difração de raios-X, o professor Ariano Rodrigues pelas medidas de transmitância e absorvância, o professor Adenilson José Chiquito pelas curvas IV's e medidas de capacitância, o professor Marcio Daldin pelas medidas de fotoluminescência e ao meu amigo de grupo, Diego, por medir a espessura dos meus filmes.

Agradeço a todos os meus ex-professores pela participação essencial que tiveram em minha formação. Sou muito agradecida também a todo o apoio oferecido pela Universidade Federal de São Carlos.

Por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro concedido, aos meus amigos, e a todos que de certa forma ofereceram sua contribuição para a realização deste trabalho.

*“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo.
Todos nós sabemos alguma coisa. Todos
nós ignoramos alguma coisa. Por isso
aprendemos sempre”*

Paulo Freire.

Resumo

Apresentamos um estudo sobre as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes de ZnO dopado com Al (ZnO: Al) e dopado com Sn (ZnO: Sn) crescidos em vidro e utilizando a técnica de Spray Pirólise. O crescimento das amostras se deu no intervalo de temperatura de 220 – 300°C, utilizando como precursores acetato de Zinco e cloretos de Alumínio e Estanho. As concentrações nominais de dopagem variaram de 0,01 a 1,00% para as amostras contendo Al e de 0,05 a 2,00% para as amostras que contém Sn. As técnicas empregadas nesse estudo foram Difração de Raios-X (DRX), Transmitância e Absorbância, Fotoluminescência (PL), Curva I-V e Capacitância Elétrica. As análises de DRX indicam que nossos filmes são policristalinos de estrutura wurtzita e com direção preferencial ao longo do plano (002) e não há presença de fases secundárias. A dopagem neste intervalo de concentrações de Sn e Al não interfere na propriedade de transparência óptica dos nossos filmes na região do espectro visível, cuja transmitância é superior a 80%. Nota-se que ambos conjuntos de amostras apresentam o efeito de Burstein-Moss. Para a amostra dopada com 0,5% de Al, estimamos uma concentração de portadores da ordem de 10^{19} cm^{-3} . Esta amostra também apresentou comportamento retificador ao compor um contato Schottky com ouro, apresentando o valor de 6,3 V para tensão de joelho e estimativa de densidade de impurezas ionizadas e compensadas ($N_D^+ - N_A^-$) da ordem de 10^{17} cm^{-3} . Nossos dados de PL exibem bandas de emissão na região ultravioleta e visível, referentes a borda da banda de absorção óptica (*near band edge* – NBE) e níveis de defeitos respectivamente. Com o incremento de Al e de Sn no ZnO, o valor estimado do *bandgap* segundo o ajuste de Varshni aumenta, aproximando-se do valor teórico (3,37 eV). Em 300 K, para ambos os conjuntos de amostras, os fótons absorvidos possuem energias maiores do que os fótons emitidos na PL, indicando um possível mecanismo de dopagem conforme aumenta-se a concentração do elemento dopante.

Palavras-chave: Óxido de Zinco, Óxido Condutor Transparente, Spray Pirólise, Filmes Finos dopados.

Abstract

We present a study on the structural, optical and electrical properties of ZnO doped with Al (ZnO: Al) and with Sn (ZnO: Sn) grown on glass substrates using the Spray Pyrolysis technique. The samples were grown in the temperature range of 220-300 ° C employing as precursors Zinc acetate and Aluminum and Tin chlorides. The nominal concentrations of dopants vary from 0.01 to 1.00% for samples containing Al and from 0.05 to 2.00% for samples containing Sn. The characterization in this study used techniques as X-ray Diffraction (XRD), Optical Transmittance and Absorbance, Photoluminescence (PL), I-V Curve and Electrical Capacitance. The XRD analysis indicates that our films are polycrystalline with a wurtzite structure and preferential direction along the plane (002) with no presence of secondary phases. The doping does not interfere in the optical transparency of our films in the region of the visible spectrum, with transmittance higher than 80%. Our samples' set present the Burstein-Moss effect. We estimate an electron concentration around 10^{19} cm^{-3} for the sample doped with 0.5% of Al, which also presented a rectifier behavior when composing a Schottky contact with gold, presenting the value of 6.3 V for knee tension and estimate of density of ionized and compensated impurities of the order of 10^{17} cm^{-3} . The PL data show ultraviolet emission bands corresponding to NBE and also in the visible region corresponding to defect levels. Increasing the concentration of Al and Sn, the *bandgap* value estimated according to the Varshni adjustment increases, approaching the theoretical value for the ZnO (3.37 eV). At 300 K, the absorbed photons have higher energies than the photons emitted in the PL for the two sets of samples, indicating a possible doping mechanism as the dopant concentration increases.

Key-words: Zinc Oxide, Transparent Conducting Oxide, Spray Pyrolysis, Thin Films doped.

Índice de Figuras

Figura 1.1:	Esquema de dopagem para um semicondutor com 4 elétrons na sua camada de valência. Em (a) semicondutor tipo <i>p</i> e (b) semicondutor tipo <i>n</i>	17
Figura 1.2:	Esquema de banda de um semicondutor intrínseco. No zero absoluto o semicondutor torna-se um isolante, pois os estados da BV estão cheios e os estados da BC completamente vazios	18
Figura 1.3:	Transição entre as bandas de energia de um semicondutor de <i>gap</i> direto. Em (a) o elétron da banda de valência absorve a energia do fóton incidente e em (b) o elétron é promovido para a banda de condução	19
Figura 1.4:	Transição entre as bandas de energia de um semicondutor de <i>gap</i> indireto. Em (a) o elétron da banda de valência necessita da interação de um fóton e de um fônon para (b) atingir a banda de condução.	19
Figura 1.5:	Em (a) Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO e (b) sistema de coordenadas para célula unitária hexagonal.	23
Figura 1.6:	Estrutura de banda do ZnO [Fan06].	24
Figura 1.7:	Representação de defeitos em uma estrutura cristalina.	25
Figura 2.1:	Possíveis processos devido a temperatura do substrato [Ramirez16].	28
Figura 2.2:	Esquema de interação e condição para difração dos raios-X.	29
Figura 2.3:	Esquema de espectrofotômetro de duplo feixe.	31
Figura 2.4:	Representação da montagem experimental de fotoluminescência [Ramirez16].	32
Figura 3.1:	Sistema de Spray Pirólise utilizado para o crescimento dos filmes [Ramirez16].	33
Figura 3.2:	Ciclo de deposição de Spray Pirólise adotado[da Silva17].	34
Figura 3.3:	Preparo das solução precursora contendo Al.	35

Figura 3.4:	Preparo das solução precursora contendo Sn.	35
Figura 3.5:	Difratograma das amostra de ZnO dopadas com Al.	38
Figura 3.6:	Difratograma das amostra de ZnO dopadas com Sn.	39
Figura 3.7:	Parâmetros estruturais em função da concentração nominal de Al e de Sn. Em (a) Parâmetro de rede c , em (b) razão c/a , em (c) parâmetro de rede interno u e (d) volume da célula unitária	41
Figura 3.8:	Tamanho de cristalito em função da concentração nominal de Al e de Sn.	42
Figura 3.9:	Valores do Coeficiente de Textura (T_C) em função da concentração de dopagem.	43
Figura 4.1:	Espectros de Transmissão óptica das amostras de ZnO dopadas com Al.	46
Figura 4.2:	Ajuste pela Equação de Tauc para extração da energia da borda de absorção óptica das amostras de ZnO: Al em função da temperatura.	47
Figura 4.3:	Coeficiente de absorção óptico em temperatura ambiente para diferentes dopagens de alumínio.	50
Figura 4.4:	Ajuste da equação 4.4 para dados representativos dos filmes de ZnO:Al para concentrações de Al de (a) 0,01% e (b) 0,75 %. Comportamento da (c) Energia de Urbach e de (d) α_0 em função da concentração de Al.	51
Figura 4.5:	Valores da Energia da borda de absorção óptica e da Energia de Urbach em função da concentração de dopagem de alumínio extraídos por meio de ajustes.	52
Figura 4.6:	Espectros normalizados de PL de ZnO à 10 e 300K com diferentes concentrações de dopagem de Al.	54
Figura 4.7:	Espectros normalizados de PL em função de diferentes concentrações de Al.	55
Figura 4.8:	Posição de pico máximo do NBE à 10 e 300 K em função da concentração de Al.	55
Figura 4.9:	Posição do pico de energia da banda de NBE das amostras de ZnO:Al em função da temperatura.	56

Figura 4.10:	Parâmetros de ajuste das amostras de ZnO: Al em comparação com valores teóricos para o ZnO.	57
Figura 4.11:	Área integrada da banda de NBE das amostras de ZnO: Al em função do inverso da temperatura. Ajuste conforme equação de Arrhenius (linha vermelha).	59
Figura 4.12:	Ajuste da cauda de Urbach para as diferentes concentrações de Al.	60
Figura 4.13:	(a) valores da energia dos fótons absorvidos e emitidos à 300 K em função da concentração de Al. (b) valor estimado para a energia de <i>bandgap</i> por meio da equação de Varshni nos dados de PL.	61
Figura 4.14:	Espectros de Transmissão óptica das amostras de ZnO dopadas com Sn.	63
Figura 4.15:	Ajuste pela Equação de Tauc para extração da energia da borda de absorção óptica das amostras ZnO: Sn	64
Figura 4.16:	Coefficiente de absorção óptico em temperatura ambiente para diferentes dopagens de estanho.	65
Figura 4.17:	Ajuste da equação 4.4 para dados representativos dos filmes ZnO:Sn para concentrações de Sn de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 0,75% e (d) 1,0%. Comportamento da Energia de Urbach (e) e de α_0 (f) em função da concentração de Sn.	66
Figura 4.18:	Valores da Energia da borda de absorção óptica e da Energia de Urbach em função da concentração de dopagem de estanho extraídos por meio de ajustes.	67
Figura 4.19:	Espectros normalizados de PL de ZnO com diferentes concentrações de dopagem de Sn.	69
Figura 4.20:	Comportamento dos espectros de PL para diferentes concentrações de Sn.	69
Figura 4.21:	Posição de pico máximo do NBE à 10 e 300K em função da concentração de Sn.	70
Figura 4.22:	Posição do pico de energia da banda de NBE em função da temperatura a) das amostras que apresentaram comportamento segundo Varshni e b) da amostra de 2% de concentração nominal de Sn no ZnO.	71

Figura 4.23:	Parâmetros de ajuste das amostras ZnO: Sn em comparação com valores teóricos.	72
Figura 4.24:	Área integrada dos filmes ZnO: Sn em função do inverso da temperatura da banda de NBE. Ajuste conforme equação de Arrhenius (linha vermelha).	73
Figura 4.25:	(a) valores da energia dos fótons absorvidos e emitidos à 300 K em função da concentração de Sn. (b) valor estimado para a energia de <i>bandgap</i> por meio da equação de Varshni nos dados de PL.	75
Figura 5.1:	Curva característica de um diodo no escuro.	76
Figura 5.2:	Curva IV das amostras de ZnO dopada com Al	77
Figura 5.3:	Curva IV das amostras de ZnO dopada com Sn	77
Figura 5.4:	Valor da tensão de joelho da amostra cujo contato Schottky apresentou comportamento retificador.	78
Figura 5.5:	(a) Inverso da Capacitância elétrica ao quadrado e (b) derivada do inverso da capacitância por área ao quadrado.	79

Índice de Tabelas

Tabela 1.1:	Valores dos parâmetros cristalográficos do ZnO.	23
Tabela 3.1:	Valores das massas para o preparo das soluções.	36
Tabela 3.2:	Valores dos volumes que compõem as soluções.	36
Tabela 3.3:	Características individuais da síntese das amostras.	37
Tabela 3.4:	Valores dos parâmetros estruturais dos filmes de ZnO.	40
Tabela 4.1:	Valores estimados da concentração de portadores para diferentes concentrações de Al.	49
Tabela 4.2:	Valores da Energia de <i>bandgap</i> (E_g), Energia de Urbach (E_U) e α_0 para as diferentes dopagens de Al.	51
Tabela 4.3:	Parâmetros de ajuste de Varshni da banda de NBE das amostras com Al.	57
Tabela 4.4	Valores da Energia de <i>bandgap</i> (E_g), Energia e Urbach (E_U) e α_0 para as diferentes dopagens de Sn.	67
Tabela 4.5	Tabela 4.5: Parâmetros de ajuste de Varshni da banda de NBE das amostras com Sn.	71

Sumário

Introdução	13
1 Fundamentos Teóricos	16
1.1 Semicondutores	16
1.1.1 Estrutura Eletrônica de Banda de Energia	18
1.1.2 Óxidos Condutores Transparentes – TCO	19
1.2 Óxido de Zinco – ZnO	22
1.2.1 Defeitos e Dopagem	24
2 Técnicas Experimentais	27
2.1 Spray Pirólise	27
2.2 Difração de Raios-X	28
2.3 Transmitância e Absorbância.....	30
2.4 Fotoluminescência (PL)	31
3 Caracterização Estrutural	33
3.1 Crescimento das Amostras	33
3.2 Difração de Raios-X (DRX)	38
4 Caracterização Óptica	45
4.1 Caracterização Óptica dos filmes de ZnO dopados com Al	45
4.1.1 Transmitância e Absorbância	45
4.1.2 Fotoluminescência PL	52
4.1.3 Correlações	60
4.2 Caracterização Óptica dos filmes de ZnO dopados com Sn	62
4.2.1 Transmitância e Absorbância	62
4.2.2 Fotoluminescência	68
4.2.3 Correlações	74
5 Investigação Elétrica Preliminar	76
5.1 Curvas I-V	76
5.2 Capacitância Elétrica	78
Conclusões	80
Referências	83

Introdução

O interesse por semicondutores de gap largo, na região do visível ao ultravioleta, decorre principalmente pelas aplicações optoeletrônica e na tecnologia de dispositivos eletrônicos. A classe de semicondutores que combinam a transparência óptica no visível com alta condutividade elétrica são óxidos conhecidos como Óxidos Transparentes e Condutores (do inglês *Transparent Conducting Oxide* – TCO). O interesse tecnológico por TCOs cresce desde o relato do primeiro material dessa classe, o óxido de Cádmio – CdO, obtido por Baedeker em 1907 [Chopra83] [Fortunato07]. A introdução de dopantes apropriados é relevante para que o material apresente simultaneamente transparência óptica acima de 80% e condutividade elétrica a cerca de $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou superior [Chopra83], propriedades estas, convenientes para aplicações no campo da optoeletrônica, memórias ferroelétricas, revestimento seletivo, entre outras [Zhang96].

O primeiro TCO a receber significativa comercialização foi o óxido de estanho (SnO_2) [Chopra83], além do SnO_2 , o óxido de zinco (ZnO) e óxido de índio (In_2O_3) se tratam de materiais com amplo estudo [Zhang96]. Na indústria, um dos principais TCO empregado é o óxido de estanho e índio (ITO), esse material apresenta um custo elevado devido ao alto custo do índio, nesse caso, abundância e baixo custo de produção são fatores que intensificam a pesquisa na síntese de óxidos semicondutores para substituírem o ITO, um material promissor que vem sendo relatado frente à essa substituição, é o óxido de zinco. Segundo Trindade [Trindade15], o ZnO possui uma diversidade de artigos a respeito de sua aplicação em dispositivos, como diodos, transistores, células fotovoltaicas, sensores de gás, entre outros.

De acordo com o trabalho de Özgür *et al.* [Özgür05], publicações que dizem respeito a caracterização do ZnO existem desde 1935 e, atualmente mantém-se o interesse pelo material devido a variedade de aplicações possíveis. Diante do que já expomos, o foco do nosso trabalho está na síntese e caracterização do óxido de zinco, atraídos por ser apontado como um promissor óxido condutor transparente na indústria. Nossa motivação foi e tem sido a produção de uma homojunção pn de ZnO para constituir uma célula solar, visto que para um futuro ambiente sustentável, as tendências globais mostram reduções drásticas na geração de eletricidade por meios que causam grande poluição, além de um crescimento exponencial para a energia fotovoltaica e energia eólica [Sun17].

Conforme já era relatado por *Chopra et al.* [Chopra83], filmes de ZnO podem ser obtidos por diferentes técnicas de crescimento. Optamos pelo crescimento de filmes finos por meio da técnica de Spray Pirólise. Quando comparada a outras técnicas, o método que escolhemos é simples, de baixo custo e eficiente [Ayouchi03], isso se deve por dispensar a utilização de vácuo, não necessitar de substratos de alta qualidade e aos equipamento que compõe o aparato. Apesar da simplicidade do arranjo experimental, a Spray Pirólise possibilita o crescimento de filmes de diferentes composições [Ramirez16] e é adaptável para produção em massa nas indústrias [Chopra83].

Pela potencialidade em ser utilizado em dispositivos optoeletrônicos é de grande interesse dispor de ZnO tipo *n* e também de tipo *p*. No caso intrínseco, o ZnO é considerado um semicondutor do tipo *n*, no entanto é sugerida a dopagem para redução da sua resistividade. Elementos do grupo III e V, e átomos de halogênio são utilizados para este fim [Djurisic06] [Özgür05]. Quanto a dopagem do tipo *p*, Özgür *et al.* [Özgür05] relatam uma certa dificuldade, assim como em outros semicondutores que também apresentam *gap* largo como GaN, ZnS, ZnSe. Devido a facilidade do ZnO de incorporar impurezas e pela nossa motivação, baseamos esse trabalho na síntese e caracterização do ZnO dopado com Al (também descrito como ZnO: Al ou AZO na literatura), e do ZnO dopado com Sn (descrito como ZnO: Sn ou TZO em alguns trabalhos).

Conforme Özgür *et al.* [Özgür05] mencionou em seu trabalho, a dopagem do ZnO com Al, Ga e In foi realizado por muitos pesquisadores resultando em filmes de alta qualidade e com aumento na condutividade.

O ZnO dopado com Al possui uma grande variedade de aplicações, há relatos de sua utilização em catálise, sensores de gás e em células solares como eletrodos transparentes [Chouchene17]. A dopagem com Al pode influenciar nas propriedades morfológicas, gerar distorções e defeitos na estrutura cristalina do ZnO, esses defeitos são capazes de originar uma alta capacidade de adsorção do ZnO, propriedade atrativa para utilizá-lo como adsorvente seletivo e também em células solares sensibilizadas por corantes [Chouchene17]. Existem trabalhos da década de 90 que relataram que o ZnO: Al exibiu propriedades superiores ao do ZnO dopado com In em termos de transparência óptica e resistividade elétrica [Trindade15]. Como candidato à substituto do ITO na indústria, o interesse por ZnO: Al é decorrente da sua baixa resistividade ($10^{-3} - 10^{-5} \Omega\text{cm}$), alta concentração de elétrons (10^{21}cm^{-3}) e alta transmitância na região visível ($\geq 90\%$), características de excelente desempenho fotoelétrico [Liu18], além

disso tanto o Zn quanto o Al são materiais abundantes na natureza e menos tóxicos [Trindade15].

Mallick e Basak [Mallick18] em seu estudo apontam a dopagem do ZnO com Al como a mais investigada entre os cátions trivalentes e já o Sn foi apontado como um dopante pouco comum, assim como Y, Ti, Zr e Si. *Chahmat et al.* [Chahmat14] reportam que na literatura o sistema ZnO: Sn já foi preparado por diferentes métodos, mas que os resultados das caracterizações apresentam algumas divergências de um trabalho para outro. Quanto à condutividade do sistema ZnO: Sn, *Nrisprasse e Deepak* [Nrisprasse16] concluem que seu trabalho foi o primeiro a relatar filmes finos produzidos por spray pirólise de ZnO transparentes do tipo p dopado por Sn-N, já com relação a condutividade tipo n, um fotodiodo de nanoestruturas n-Sn:ZnO/p-Si teve o comportamento retificador melhorado com o aumento da concentração de Sn [Kheirandish13].

Para avaliarmos a estrutura e cristalinidade das nossas amostras, utilizamos a técnica de difração de raios-X (DRX). Na caracterização óptica contamos com o uso das técnicas de transmitância e absorbância óptica e fotoluminescência. Curvas IV's e medida de capacitância elétrica, sucedidas por meio de contatos Schottky em algumas das amostras, compõe a parte de caracterização elétrica do nosso trabalho.

Essa dissertação está estruturada em 6 capítulos. O primeiro contempla sobre dopagem e estrutura eletrônica de semicondutores, óxidos condutores transparentes e os atributos do óxido de zinco, bem como suas propriedades, defeitos e características quanto a dopagens. O capítulo 2 detalha sobre a técnica de spray pirólise e as demais técnicas experimentais que utilizamos para caracterizar as nossas amostras. No capítulo 3 abrangemos a caracterização estrutural, onde apresentamos os detalhes sobre o preparo e crescimento dos filmes juntamente com os resultados de DRX. Em sequência apresentamos os resultados da caracterização óptica e das investigações elétricas preliminares, que compõe os capítulos 4 e 5, respectivamente. As conclusões do trabalho são apontadas no capítulo 6, seguido das referências.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1.1 Semicondutores

Conforme o mecanismo de transporte elétrico, os sólidos são divididos em três grandes grupos: condutores, isolantes e semicondutores. Os dois primeiros grupos podem ser descritos de maneira simples de acordo com a resistividade elétrica dos materiais. Em geral, elementos com alta resistividade elétrica, entre 10^{14} e 10^{22} $\Omega\cdot\text{cm}$ em temperatura ambiente [Kittel78], se enquadram no grupo dos isolantes e elementos com baixa resistividade elétrica, 10^{-6} $\Omega\cdot\text{cm}$ em temperatura ambiente [Kittel78], no grupo dos condutores. Os semicondutores em temperatura ambiente apresentam resistividade elétrica entre 10^{-2} e 10^9 $\Omega\cdot\text{cm}$ [Kittel78], no entanto, tal definição em termo da resistividade elétrica não é suficiente ao grupo dos materiais semicondutores.

Uma das principais característica desta classe de material, está relacionada à sua região de energia proibida – *gap*, região que separa a banda de valência da banda de condução. Nesta região há formação de estados localizados próximos a banda de condução ou próximos a banda de valência devido à defeitos na rede cristalina, e que podem ser ocupados por portadores por ativação térmica, diferentemente dos materiais isolantes. Quando os defeitos são produzidos intencionalmente pela adição de impurezas o material recebe o nome de **semicondutor extrínseco**, já quando não há a intenção de dopagem (material puro) chamamos de **semicondutor intrínseco**.

A energia de Fermi (E_F) representa a energia na qual a probabilidade de ocupação dos elétrons seja de 50%. No caso intrínseco essa energia se encontra no meio entre a banda de valência e condução. Quando adicionamos impurezas, estamos interferindo diretamente nessa probabilidade de ocupação e conseqüentemente alterando a energia de Fermi. Com relação aos estados localizados na região de *gap*, os níveis localizados próximos a banda de valência também recebem o nome de níveis aceitadores, quando há a intenção de dopagem para que sejam criados níveis aceitadores, deve-se adicionar um elemento cujo número elétrons de valência seja

menor que o átomo que esta impureza substituirá na rede, assim o material terá menos elétrons do que deveria e recebe o nome de **semicondutor tipo p**, essa prática diminui o nível da energia de Fermi. Já os estados localizados próximos a banda de condução são conhecidos como níveis doadores, havendo intenção de dopagem, a impureza a ser inserida deve possuir quantidade de elétrons de valência superior aos do átomo que substituirá, possuindo no fim mais elétrons do que no caso intrínseco, recebendo o nome de **semicondutor tipo n** e elevando o nível da energia de Fermi.

Para melhor detalhar sobre o processo de dopagem, tomaremos como exemplo o silício. Ao adicionar impureza trivalente, obtemos silício tipo p (p-Si) (figura 1.1-a), e adicionando impureza pentavalente, o silício se torna tipo n (n-Si) (figura 1.1-b). Algo importante de ressaltar sobre essa adição de impurezas, seja ela pentavalente ou trivalente, é que se tratam de átomos neutros, o excesso de elétrons livres no semicondutor tipo n, por exemplo, não se trata de átomos ionizados, o mesmo vale para o caso do semicondutor tipo p.

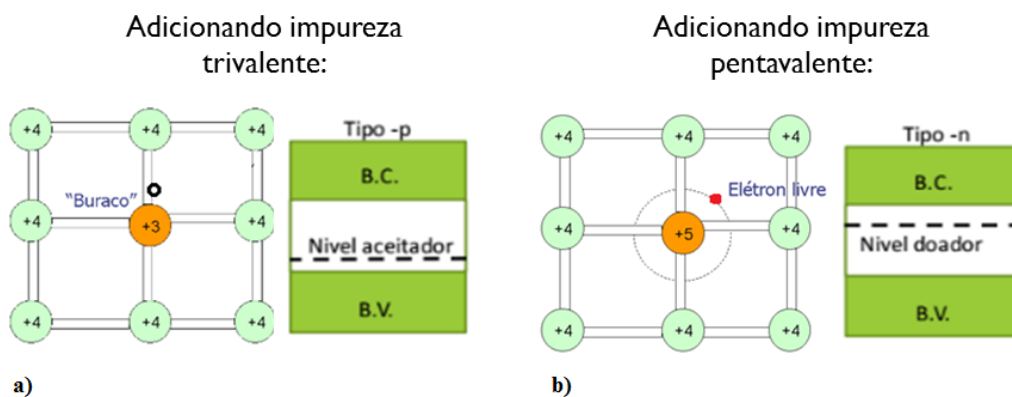


Figura 1.1: Esquema de dopagem para um semicondutor com 4 elétrons na sua camada de valência. Em (a) semicondutor tipo p e (b) semicondutor tipo n.

Os semicondutores são materiais que podem ser manipulados para conduzirem ou não eletricidade. Em baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$ K) os semicondutores se transformam em isolantes, enquanto que os metais (condutores), nessas condições, conservam sua condutividade. A partir de dopagens e junções entre os semicondutores é possível a fabricação de diversos dispositivos pela indústria eletrônica [Campos10].

1.1.1 Estrutura Eletrônica de Banda de Energia

Recebem o nome de cristal, os sólidos onde um grande número de átomos se agrupa e forma arranjos de forma periódica. Conforme os átomos interagem, ocorrem perturbações aos elétrons devido a outros elétrons e também por núcleos de átomos próximos. Uma banda de energia caracteriza-se pela existência de vários estados de energia distintos próximos um dos outros, que surge devido a interação entre uma grande quantidade átomos [Trindade15].

O esquema de estrutura de banda de energia é utilizado para caracterizar todos os semicondutores, um semicondutor intrínseco à 0 K caracteriza-se por apresentar uma banda vazia – banda de condução (BC) afastada de um valor de energia E_g de uma banda completamente preenchida por elétrons – banda de valência (BV) [Kittel78]. A região que separa a banda de condução da banda de valência recebe o nome de banda proibida (E_g) e é chamado de energia de *gap*.

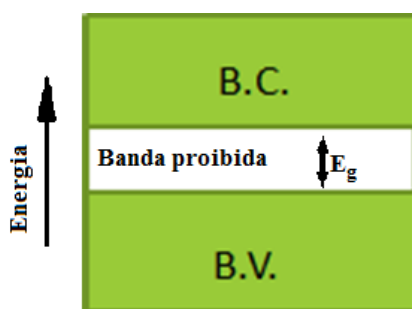


Figura 1.2: Esquema de banda de um semicondutor intrínseco. No zero absoluto o semicondutor torna-se um isolante, pois os estados da BV estão cheios e os estados da BC completamente vazios.

Elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução desde que uma fonte de excitação forneça uma energia maior que a energia de *gap* do material. Quanto à essa transição, os semicondutores podem ser classificados como semicondutores de *gap* direto ou de *gap* indireto.

Na realidade, existem muitas bandas de valência e de condução em um semicondutor, entretanto apenas duas são úteis para caracterizar esses materiais, essas duas bandas em questão, são as que exibem a menor diferença de energia entre as bandas de valência e condução, portanto a banda mínima de condução e a máxima de valência. Quando há conservação do momento cristalino (k), ou seja, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem para um mesmo valor de k , dizemos que o semicondutores apresenta *bandgap* direto, possibilitando um transição óptica direta na vertical (figura 1.3), se o mínimo da BC e o máximo da BV possui

valores diferentes de k , dizemos que o semiconductor apresenta *bandgap* indireto (figura 1.4) nesse caso, para que a transição entre uma banda e outra ocorra é necessário a interação com um *fônon* [Kittel78].

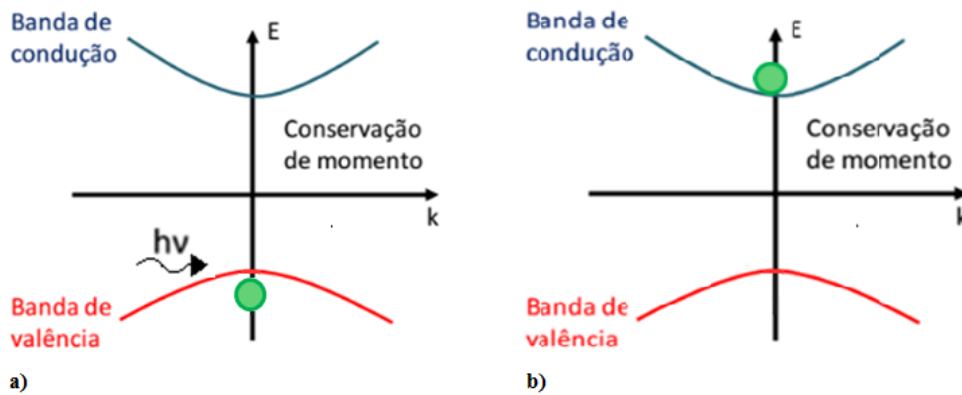


Figura 1.3: Transição entre as bandas de energia de um semiconductor de *gap* direto. Em (a) o elétron da banda de valência absorve a energia do fóton incidente e em (b) o elétron é promovido para a banda de condução.

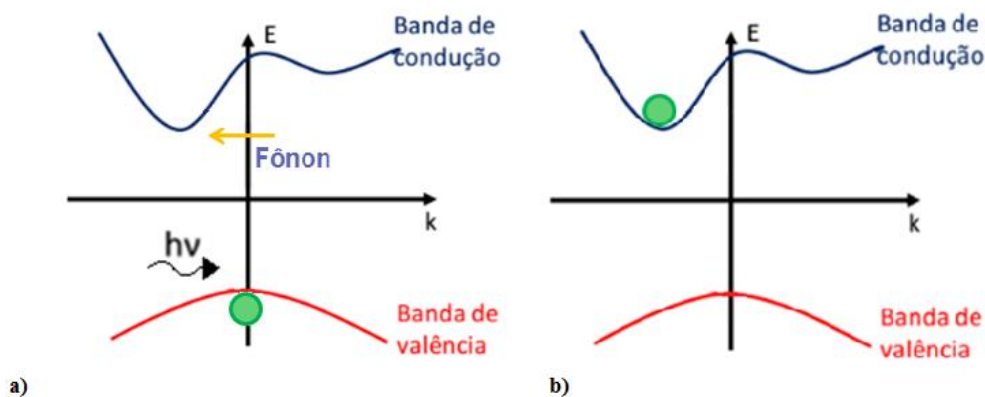


Figura 1.4: Transição entre as bandas de energia de um semiconductor de *gap* indireto. Em (a) o elétron da banda de valência necessita da interação de um fóton e de um fônon para (b) atingir a banda de condução.

1.1.2 Óxidos Condutores Transparentes – TCO

Os óxidos transparentes condutores são uma classe de semicondutores que abrange óxidos metálicos com *bandgap* em torno de 3 eV. Esses materiais combinam a transparência óptica na faixa de luz visível com alta condutividade elétrica [Kim12]. Sua utilização se dá como eletrodos transparentes para tela de cristal líquido (LCD – do inglês *Liquid Cristal Display*), diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [Kim12], dispositivos fotovoltaicos [Fortunato07], painéis touch screen [Kim18] e outras aplicações optoeletrônicas. Os TCO's mais utilizados são o ITO e o FTO [Clatot11], óxido de índio-estanho e óxido de estanho e flúor respectivamente.

O relato do primeiro TCO foi feito pelo alemão Karl Wilhelm Sali Baedeker. Sua publicação ocorreu em 1907. Em seu trabalho, Bädeder [Bädeder07] descreve que um filme metálico de cádmio obtido por *sputtering* se manteve eletricamente condutor após ter se tornado transparente devido sofrer oxidação. Diante da variedade de aplicações possíveis é pertinente as pesquisas dessa classe de materiais desde o primeiro relato, em 1907, até os dias de hoje. Apesar do óxido de cádmio (CdO) ter sido o primeiro TCO relatado e ainda hoje ser estudado, a alta toxicidade do cádmio faz com que aumente o interesse de explorar TCOs não tóxicos.

Chopra *et al.* [Chopra83]., em seu trabalho, menciona que os bons condutores transparentes são óxidos de *gap* largo com degeneração de elétrons por meio da introdução de dopantes apropriados. Além disso, ele relata diversos TCOs preparados por várias técnicas de deposição, como *sputtering*, spray pirólise, CVD (do inglês *Chemical Vapour Deposition*), entre outras técnicas. Dentre os óxidos relatados, temos o óxido de estanho, o óxido de índio, o óxido de zinco e o estanato de cádmio.

Na revisão sobre Óxidos Condutores Transparentes (TCOs) para aplicações fotovoltaicas realizada por Fortunato *et al.* [Fortunato07], o ZnO é destacado como um TCO comercialmente importante desde que o óxido de Cádmio foi relatado em 1907. O ZnO devido sua abundância, não toxicidade e baixo custo é apresentado como um material promissor para aplicações fotovoltaicas em substituição ao óxido de índio-estanho (*Indium Tin Oxide – ITO*) [Clatot11], um dos principais TCO utilizado pela indústria, mas que apresenta um custo elevado devido à carência de In [Fortunato07].

O ITO é um material muito estudado e que domina o campo de dispositivos optoeletrônicos há várias décadas, porém a escassez do índio, principal elemento na composição do ITO, é responsável por pesquisas que buscam materiais que substituam os filmes de ITO na indústria, entretanto, mesmo com a sugestão de muitos materiais como substitutos ao ITO, os filmes de ITO ainda ocupam a maior parte da indústria de dispositivos optoeletrônicos por conta da produção em massa já bem estabelecida [Kim18].

Kim *et al.* [Kim12] mencionam em seu trabalho sobre a falta de TCO do tipo p e consequentemente a limitação na produção de dispositivos transparentes baseados em junções pn. A dopagem do ZnO com elementos 3+ como o alumínio e o gálio tem sido muito reportada para que o material apresente condutividade do tipo n, devido esses elementos de dopagem estarem relacionados com o aumento na concentração de

portadores [Clatot11]. Na tentativa do ZnO apresentar condutividade de tipo p, um candidato bastante experimentado é o nitrogênio [Golshahi09].

O início da pesquisa por TCOs tipo p surgiu em 1997 quando filmes transparentes de CuAlO_2 tiveram relatos de apresentarem condutividade do tipo p [Papadopoulou08]. Outro material que tem se mostrado atrativo como TCO tipo p é o SrCu_2O_2 , como vantagem sobre o CuAlO_2 , este material pode ser depositado em temperaturas abaixo de 400°C , favorecendo o crescimento em larga escala. [Papadopoulou08]. Dong *et al* [Dong09] apontam em seu trabalho que seus filmes de CuAlO_2 apresentaram transmitância de cerca de 60 a 80%, já Papadopoulou *et al* [Papadopoulou08] afirmam que a melhor transmitância de seus filmes de SrCu_2O_2 possui transparência de quase 80%. Além desses e outros TCOs de estrutura delafossita com fórmula química do tipo AMO_2 , como CuGaO_2 , CuYO_2 : Ca e $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, há esforços para obter uma maneira eficiente de óxidos geralmente condutores tipo n, como o SnO_2 e o ZnO , alcançarem condutividade do tipo p [Ni09]. Com relação ao SnO_2 há relatos de várias técnicas utilizando como dopantes elementos como alumínio (Al), Lítio (Li), índio (In) e antimônio (Sb), esse último, escolhido como dopantes por Ni, J., *et al*, (2009), onde seus filmes apresentaram variação quanto ao tipo de condução e concentração de portadores [Ni09]. A falta de TCO de tipo p diante da sua potencial aplicação torna o estudo e busca de TCO de tipo p um assunto de relevância.

1.2 Óxido de Zinco – ZnO

O óxido de zinco é um semicondutor com energia de *bandgap* elevado e direto ($E_g = 3,37$ eV), transparente na região do visível e com energia de ligação excitônica de 60 meV (2,4 vezes maior que a energia térmica em temperatura ambiente). O ZnO não se trata de um material recém descoberto, à respeito de caracterizações do material, existe publicações desde 1935 [Özgür05] e nos últimos anos aumentou o interesse pelo ZnO, devido suas aplicações em consequência de suas propriedades [Ramirez16].

O ZnO é um material que apresenta vasta literatura e grande variedade de aplicações. O material pode ser empregado na área de spintrônica como semicondutor magnético diluído (*DMS – diluted magnetic semiconductor*) [Özgür05] [Ramirez16] por meio de processos de dopagem [Castro13] [Ramirez16], utilizado em células solares de modo direto em CSSCs – Células Solares Sensibilizadas por Corantes (ou *DSSCs – Dye Sensitized Solar Cells*) e em células de junção [Sanal13], ou de modo indireto por meio de liga ternária do tipo $Zn_{1-x}Cd_xO$ para melhorar a eficiência de células solares convencionais [de Castro16]. Também é empregado como filme transparente de proteção à radiação ultravioleta [Castro13], diodos emissores de luz (LED's) [Castro13], entre outras aplicações em optoeletrônica e tecnologia de dispositivos eletrônicos devido ao gap largo e direto na região do visível ao ultravioleta.

São três os tipos de estrutura cristalina que o ZnO pode apresentar: cúbica Rock-salt, Blenda de Zinco ou hexagonal Wurtzita. Sob condições normais de pressão e temperatura, a fase estável do ZnO é a Wurtzita (figura 1.5). Sob condições de altas pressões é possível obter o ZnO com estrutura Rock-salt, já a estrutura Blenda de zinco só pode ser estabilizada por meio do crescimento em substratos cúbicos [Özgür05].

Na fase wurtzita, a célula unitária apresenta dois parâmetros de rede externos (a e c) e um parâmetro de rede interno (u): Os valores encontrados para os parâmetros externos são: $a = 3,250\text{Å}$ (distância entre átomos da mesma sub-rede) e $c = 5,207\text{Å}$ (distância entre as duas sub-redes) [Ramirez16]. Já o parâmetro u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z , é obtido a partir dos parâmetros a e c [Trindade15], por meio da equação:

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (1.1)$$

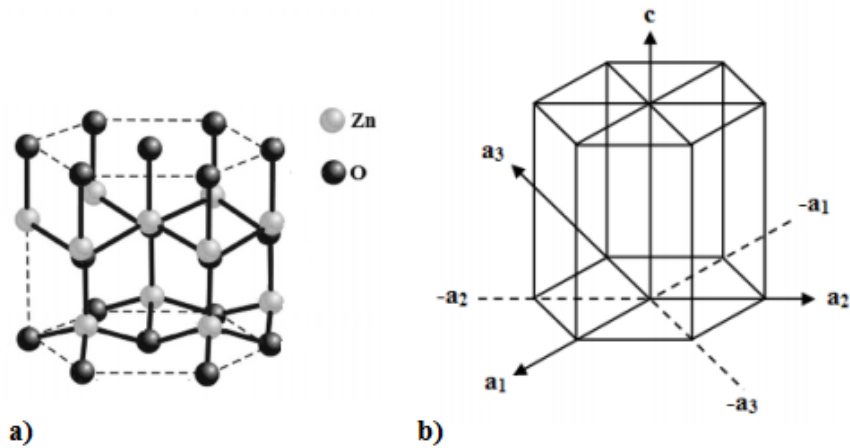


Figura 1.5: Em (a) Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO e (b) sistema de coordenadas para célula unitária hexagonal.

O volume da célula unitária é outro parâmetro possível de determinar a partir dos parâmetros a e c [Trindade15], por meio da expressão:

$$V = \frac{3^{1/2}}{2} \cdot a^2 \cdot c \quad (1.2)$$

Tabela 1.1: Valores dos parâmetros cristalográficos do ZnO.

Parâmetro	Valor
a	3,250 Å
c	5,207 Å
u	0,380
V	47,630 Å ³

Pelo fato do ZnO ser um material com potencial em aplicações de dispositivos, é essencial tomarmos conhecimento sobre a sua estrutura de banda. Na figura 1.6 apresentamos a estrutura obtida por Fan *et al.* [Fan06] através do método do potencial pseudo-empírico (EPM), onde é possível identificar que o material em estudo se trata de um semiconductor de *gap* direto. Por meio deste método o *gap* está estimado em 3,4 eV.

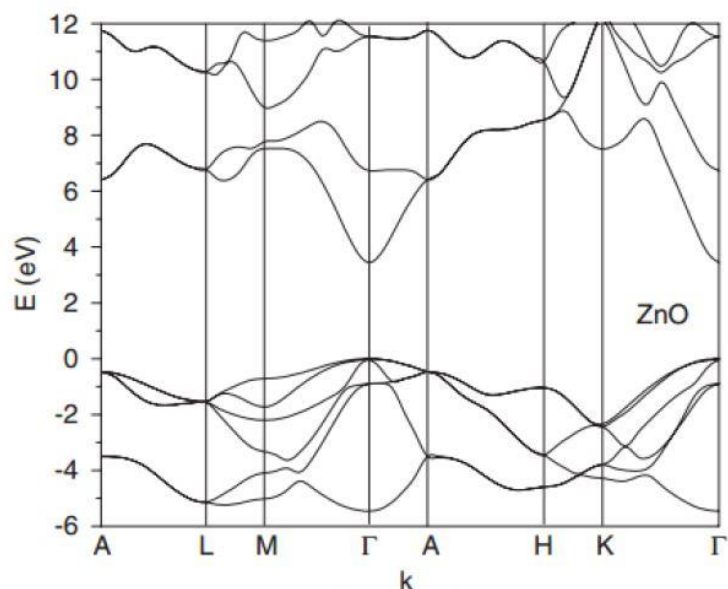


Figura 1.6: Estrutura de banda do ZnO [Fan06].

1.2.1 Defeitos e Dopagem

O óxido de zinco possui facilidade em incorporar impurezas contaminantes ou dopantes, por apresentar uma estrutura relativamente aberta [Trindade15]. No entanto, seja qual for o semiconductor, qualquer alteração na rede afetará as propriedades elétricas e ópticas do material [Özgür05]. Os principais defeitos que podem estar na estrutura cristalina são detalhados a seguir e estão ilustrados na figura 1.7:

- Vacâncias : ausência de algum átomo da rede. É denotado por V_x , sendo que x indica o átomo que está ausente (Exemplo: V_O – vacância de oxigênio).
- Substitucionais: Uma impureza toma o lugar de um átomo da rede. É denotado por A_B , onde A é a impureza e B é o átomo da que foi substituído. (Exemplo: Al_{Zn} – o átomo de Al substitui algum átomo de Zn)
- Intersticiais: Um átomo (também pode ser uma impureza) ocupa posições entre os sítios da rede (posições normalmente não ocupadas pelos átomos do cristal). É denotado por A_I , sendo A o átomo com ocupação intersticial (Exemplo: Zn_I – o átomo de Zn se encontra fora de sua posição habitual e gera uma vacância de Zn (V_{Zn}))

Na literatura os defeito predominantemente reportados quanto a estrutura do ZnO são: vacância de oxigênio (V_O) e, vacância de zinco (V_{Zn}) causado pela migração do átomo de zinco (Zn_I) [Trindade15].

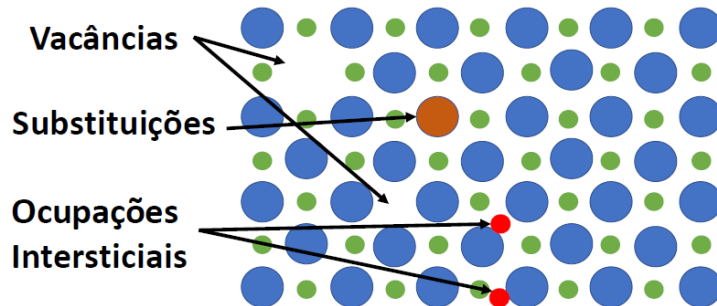


Figura 1.7: Representação de defeitos em uma estrutura cristalina.

Os níveis de energia localizados dentro da região de *bandgap* dos semicondutores estão associados aos defeitos que a estrutura do material apresenta. É natural que alguns defeitos apareçam durante o processo de síntese. É chamado de **semicondutor intrínseco** (puro), o material cujos defeitos não são produzidos intencionalmente e de **semicondutor extrínsecos**, quando outro material (impureza) é inserido propositalmente. Como já mencionado, os níveis de energia localizados dentro da banda proibida podem ser de dois tipos: doadores ou aceitadores. O ZnO intrínseco na estrutura wurtzita devido geralmente a defeitos como zinco intersticial (Zn_I) e vacância de oxigênio (V_O), o torna um semicondutor do tipo n.

Os principais dopantes para o ZnO e suas finalidades são listados a seguir conforme *Djurisic e Leung* [Djurisic06] apontaram em seu trabalho:

- Impurezas doadoras: alcançar alta condutividade do tipo n;
- Impurezas aceitadoras: obter condutividade do tipo p;
- Terras raras: influenciar nas propriedades ópticas;
- Metais de transição: adquirir propriedades magnéticas.

Pelo fato do óxido de zinco ter grande potencial em aplicações de dispositivos optoeletrônicos, torna-se indispensável possuir ZnO tipo *p* e *n*. Em geral, mesmo no caso intrínseco, que o ZnO é um semicondutor tipo *n*, na perspectiva de diminuir a resistividade do material, é aconselhado dopá-lo com impureza doadora, processo este, que apresenta vasta literatura com resultados positivos. Quanto a dopagem do tipo *p* é

difícil de se realizar no ZnO quanto em vários outros semicondutores de *gap* largo como GaN, ZnS, ZnSe [Özgür05].

Como impurezas doadoras para o ZnO são empregados os elementos do grupo III e V, e átomos de halogênio [Djurisic06] [Özgür05]. Conforme mencionado por Özgür *et al.* [Özgür05] em seu trabalho, a dopagem do ZnO com Al, Ga e In foi realizado por muitos pesquisadores resultando em filmes de alta qualidade e com aumento na condutividade. Já Djurisic e Leung [Djurisic06] citam um trabalho que a incorporação do Al resultou em um aumento na energia de *gap*.

Ao dopar o ZnO com Al, os átomos de Al atuam como impurezas substitucionais em relação aos átomos de Zn [Trindade15]. Assim, é disposto um elétron livre na rede por cada átomo de Al que é incorporado no cristal. Os íon de Al³⁺ e Ga³⁺, cujos raios iônicos são iguais à 0,54 Å e 0,62 Å respectivamente, são considerados como bons dopantes do tipo doadores para o ZnO por apresentarem raio iônico próximo ao do íon Zn²⁺ (0,74 Å) [Trindade15].

Impurezas aceitadoras para o ZnO abrangem elementos do grupo I (Li, Na, K, Cu, Ag) e do grupo V (N, P, e As) [Özgür05]. As causas que dificultam a dopagem do tipo *p* no ZnO mencionadas por Özgür *et al.* [Özgür05] são:

- Compensação por defeitos intrínsecos como Zn_I e/ou V_O;
- Baixa solubilidade do material dopante à matriz;
- Impureza aceitadoras profundas não contribuindo para a condução tipo *p*.

Nesta perspectiva, pelo fato do óxido de zinco ser um semicondutor de transparência óptica na região do visível, com energia de *gap* elevado e direto (E_g = 3,37 eV) e apresentar grande variedade de aplicações, nosso intuito é de obter e estudar o comportamento e propriedades de filmes finos de ZnO: Al e de ZnO: Sn.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais:

2.1 Spray Pirólise

A técnica de spray pirólise consiste em pulverizar com o auxílio de um gás de arraste e por meio de um spray, a solução precursora (em estado líquido) sobre o substrato aquecido em temperatura apropriada. Trata-se de uma técnica de deposição química, pelo fato de que a temperatura elevada do substrato faz com que ocorra a pirólise (quebra) das moléculas da solução pulverizada, e em consequência da ruptura estrutural do material precursor, o composto desejado é então formado.

Alguns parâmetros podem ser controlados durante a síntese e interferem na qualidade dos filmes. A temperatura do substrato é um dos fatores de maior relevância, pois é responsável pelo efeito de pirólise e também interfere no aparecimento de trincas e fissuras no filme. Devido a temperatura podemos ter quatro tipos de processos, citados a seguir conforme *Ramirez* [**Ramirez16**] apresentou em seu trabalho.

Em baixas temperaturas as gotículas são espirradas e decompostas (processo A), elevando-se um pouco a temperatura, o solvente é evaporado completamente no ar chegando ao substrato o precipitado seco que irá se decompor (processo B). Elevando ainda mais a temperatura o solvente irá evaporar-se no ar, o precipitado se funde e vaporiza sem se decompor e o vapor é que se difunde ao substrato para sofrer decomposição, originando filmes uniformes (processo C). Em temperaturas super elevadas, a decomposição ocorre antes que o substrato seja atingido, assim partículas sólidas chegam até o substrato (processo D).

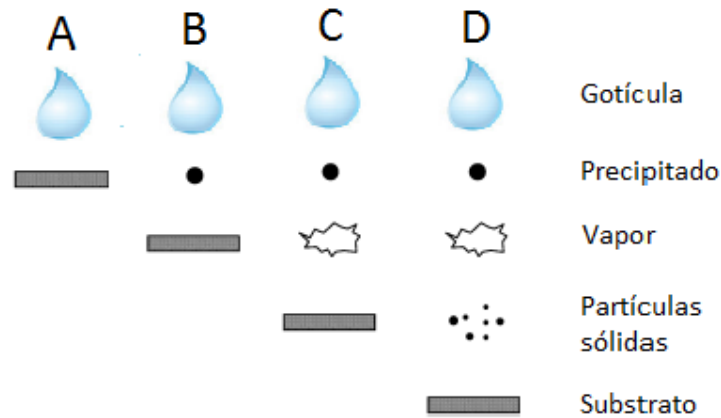


Figura 2.1: Possíveis processos devido a temperatura do substrato [Ramirez16].

Outros parâmetros existentes que interferem na qualidade e características dos filmes são: o tempo de deposição que regula a quantidade de material depositado, fator determinante na espessura do filme; a distância do bico ao substrato, que determina a área de deposição; pressão do gás de arraste, que controla o tamanho das gotículas formadas; e o fluxo da solução responsável por regular a secagem das camadas depositadas.

Esse método de deposição escolhido é bastante versátil, permite o crescimento de diversos materiais e possibilita a dopagem do semiconductor. Além disso, não necessita de substratos de alta qualidade e dispensa a utilização de vácuo, tornando sua montagem simples, também é eficiente, não contaminante [Ayouchi03], de baixo custo e possibilita a produção em massa [Nripasrre16], relevante para ser empregado em indústrias, isso, visto que a motivação desse trabalho se deu a partir do interesse em fabricação de dispositivos transparentes a base de junções pn.

2.2 Difração de Raios-X

Esta técnica é bastante utilizada para a caracterização estrutural. Com ela é possível determinar a fase cristalina, grau de cristalinidade, defeitos e orientação preferencial do material em estudo. A técnica é baseada na interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos da amostra em estudo.

Ao incidir na amostra um feixe de raios-X monocromático, o feixe atravessa a amostra interagindo com os elétrons da mesma e, em seguida o feixe é espalhado em direção a um detector, onde se forma um padrão de difração. Seja d a distância interplanar, para que ocorra o fenômeno de difração é necessário que a diferença entre o caminho percorrido por duas ondas que incidem em planos atômicos diferentes seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente, como mostra-se na figura 2.2, assim os feixes difratados de ambas as ondas estarão em fase (interferência construtiva), proporcionando um máximo de intensidade.

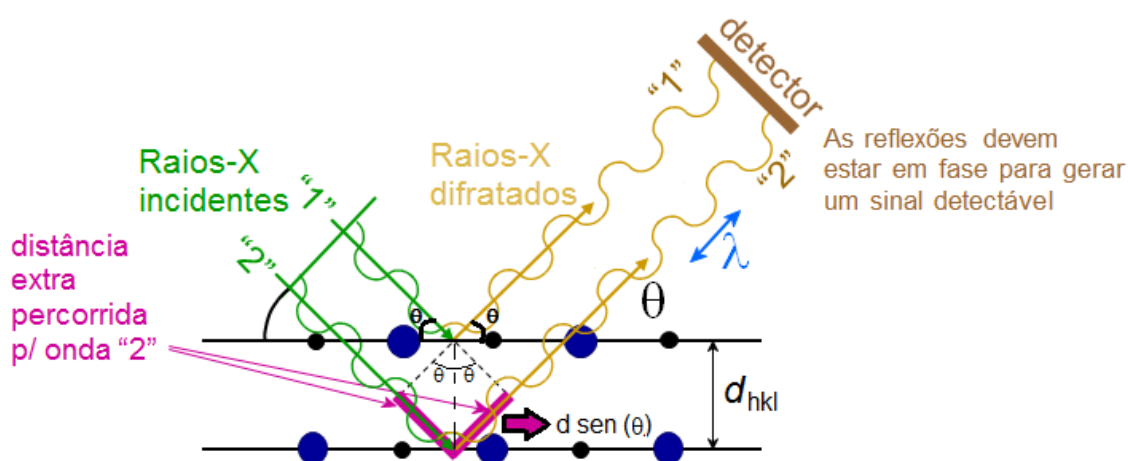


Figura 2.2: Esquema de interação e condição para difração dos raios-X.

Essa condição para o fenômeno de difração trata-se da Lei de Bragg (equação 2.1). Onde n é um número inteiro, λ corresponde ao comprimento de onda do feixe incidente, d é a distância interplanar (os sub-índices hkl são os chamados índices de Miller, que indicam a família de planos que se faz referência) e θ é o ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e o plano cristalino).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

A respeito das medidas de Difração de Raios-X contidas nessa dissertação, todas foram dadas utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) a partir de um difratômetro Shimadzu modelo DRX-6000 pertencente ao Departamento de Física da UFSCar e operado pela técnica Natália Zanardi em temperatura ambiente, segundo os parâmetros: voltagem de 40kV, corrente elétrica de 30mA, ângulo 2θ entre 10 e 90 graus, passo de 1° por minuto na geometria $\theta - 2\theta$. Nessa geometria, a fonte de raios-X é

mantida fixa e a amostra é rotacionada, proporcionando um espectro de intensidade para os valores da posição 2θ do detector.

2.3 Transmitância e Absorbância

Esta técnica experimental permite extrair informações do material quando o mesmo se interage com a luz, permitindo assim, analisar sua estrutura de bandas. A transmitância óptica se refere a parcela de luz com determinado comprimento de onda λ que atravessa um material. Ao incidir luz em um material, fótons de um determinado comprimento de onda é absorvido, seja I_0 a intensidade da luz que incide na amostra e I a intensidade da luz que atravessa a amostra (luz transmitida), a transmitância T é definida como a razão entre I e I_0 (equação 2.2).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.2)$$

Enquanto que a absorbância óptica se relaciona com a parcela de luz que é absorvida pelo material. Logo, se o material apresenta uma alta quantidade de luz transmitida, é porque uma pequena parcela de luz foi absorvida pela amostra e vice-versa. Desta forma, a absorbância A é definida como:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.3)$$

Absorbância e transmitância são aspectos de um mesmo fenômeno, desse modo, o experimento consiste em medir relações entre as intensidades de luz transmitida e incidente no material. A realização do experimento se dá a partir de um espectrofotômetro, equipamento composto basicamente por uma fonte de luz, um monocromador (prisma ou rede de difração) para selecionar o comprimento de onda da luz incidente e um detector. O espectrofotômetro utilizado para nossas medidas é o de duplo feixe (figura 2.3), isto é, a radiação incidente se divide para passar por dois caminhos ópticos, um deles passa pela amostra e o outro passa pela referência (substrato, apenas), após o detector realizar a coleta de dados, o software subtrai os dados obtidos da referência dos dados da amostra, resultando em um espectro apenas do material em análise.

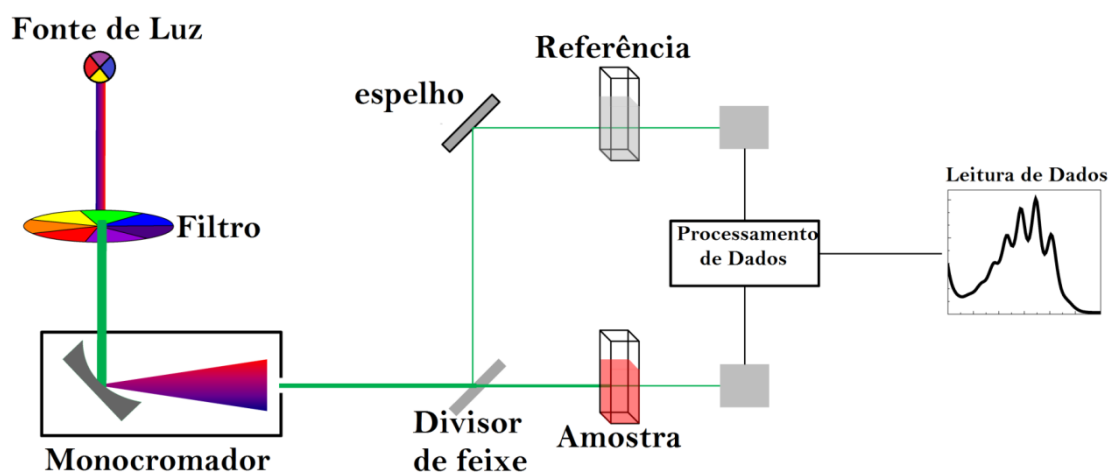


Figura 2.3: Esquema de espectrofotômetro de duplo feixe.

2.4 Fotoluminescência (PL)

O efeito diz respeito à emissão de luz de um material após excitação por uma fonte luminosa externa. Tal emissão é resultante de uma transição eletrônica, sendo assim, está particularmente associada à composição da amostra em análise. A técnica é bastante utilizada na caracterização de semicondutores para avaliar propriedades ópticas sem causar alterações às características da amostra. Deste modo, os espectros permitem extrair informações quanto às emissões, recombinações, valor de *bandgap* e níveis de defeitos.

A excitação da amostra geralmente ocorre por fótons com energia igual ou maior que a energia de *bandgap* do material. Após a excitação, o fóton é absorvido por um elétron da banda de valência causando o surgimento de um *exciton*, em virtude do elétron que absorve o fóton ser promovido para a banda de condução. Em sequência tem início a etapa de termalização, nessa etapa ocorre processos não radiativos onde o excesso de energia é cedido na forma de fônons, esse processo se dá até que o elétron atinja a energia mínima da banda de condução, onde se encontrará em condições de se recombinar com um buraco presente no máximo da banda de valência, originando a emissão de um fóton. Essa recombinação permite extrair o valor de *bandgap* do material e informações dos níveis de defeitos, por se tratarem de transições eletrônicas específicas de cada material.

As medidas de fotoluminescência normalmente são realizadas em baixas temperaturas, a fim de evitar interações que podem ser ativadas devido à energia

térmica. Desta forma, deseja-se garantir que os elétrons estejam ocupando a banda de valência, ou seja, estejam em seu estado fundamental. As medidas se deram no intervalo de temperatura entre 10 e 300 K. Como fonte de excitação usamos um laser He-Cd de comprimento de onda $\lambda = 325$ nm, que compôs nosso aparato experimental juntamente com um conjunto de lentes e espelhos, um espectrômetro Andor 500 mm e uma CCD de silício no intervalo de 350-1000 nm. A montagem experimental utilizada está ilustrada na figura 2.4.

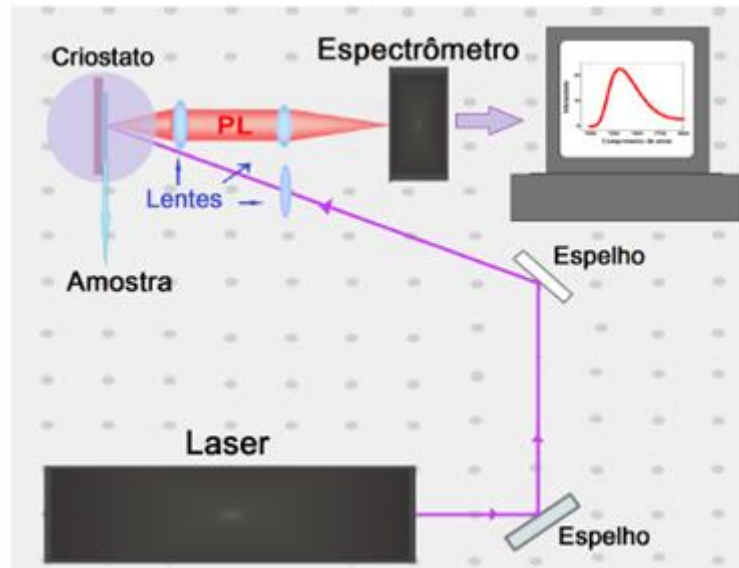


Figura 2.4: Representação da montagem experimental de fotoluminescência [Ramirez16].

Capítulo 3

Caracterização Estrutural

Este capítulo expõe os resultados referentes à síntese e caracterização estrutural dos filmes finos utilizados neste trabalho. Detalhes sobre o modo como foi dado o crescimento dos filmes utilizando a técnica de Spray Pirólise e os resultados extraídos a partir da técnica experimental de Difração de Raios-X (DRX) são discutidos a seguir.

Nosso filme de ZnO puro que integra o conjunto das amostras que investigamos para essa dissertação, apresentou difratograma amorfo, por isso se faz necessário adotarmos ao nosso estudo, filmes de ZnO crescidos conforme as mesmas condições por outros integrantes do grupo de pesquisa em momentos anteriores.

3.1 – Crescimento das Amostras

Para a produção deste trabalho, as amostras tiveram seu preparo dado exclusivamente pela técnica de Spray Pirólise. As amostras foram crescidas no laboratório do nosso grupo de pesquisa, Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMa). O implemento desta técnica no grupo se deu a partir da produção de filmes finos de óxido de zinco através de projetos de iniciação científica. A montagem experimental do equipamento utilizado está esquematizado logo abaixo.

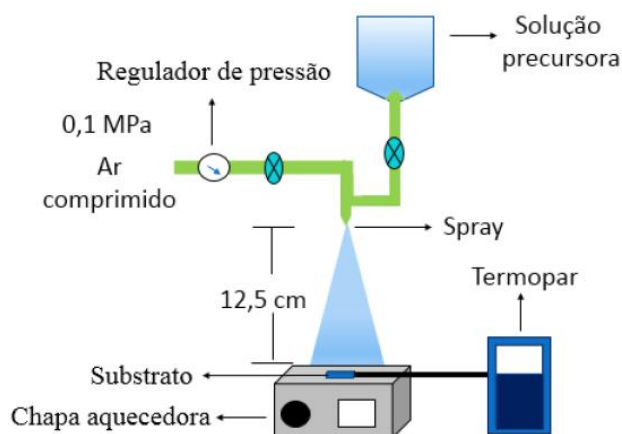


Figura 3.1: Sistema de Spray Pirólise utilizado para o crescimento dos filmes [Ramirez16].

A deposição por meio desta técnica consiste em pulverizar, a partir de um spray, a solução precursora com o auxílio de um gás de arraste sobre o substrato. Como gás de arraste optou-se por ar comprimido proveniente de um compressor de uso odontológico sem óleo. Parâmetros como: a pressão manométrica e, a distância entre o bico pulverizador e o substrato, escolhemos por mantê-los fixos em 0,1 MPa e 12,5 cm, respectivamente.

Para a deposição dos filmes, o substrato (lâmina de vidro) é posicionado sobre a chapa aquecedora. A deposição só se inicia após ser certificado que a temperatura do substrato é de 300°C. O início da deposição é dado a partir do acionamento do fluxo de ar comprimido juntamente com o fluxo da solução precursora. O processo de deposição é interrompido toda vez que o termopar indica a temperatura de 220°C, para que não tenha interferência na pirólise do acetato de zinco. Esta queda de temperatura se dá por conta da chapa aquecedora não ter capacidade de manter a temperatura do substrato constante, devido à ventilação que surge ao acionar o fluxo do gás de arraste em temperatura ambiente. Sempre que a deposição é interrompida aguarda-se até que o substrato atinja novamente a temperatura de 300°C, então um novo ciclo tem início, até que o período total do processo de síntese complete 90 minutos. Na figura 3.2 está representado o ciclo de deposição.

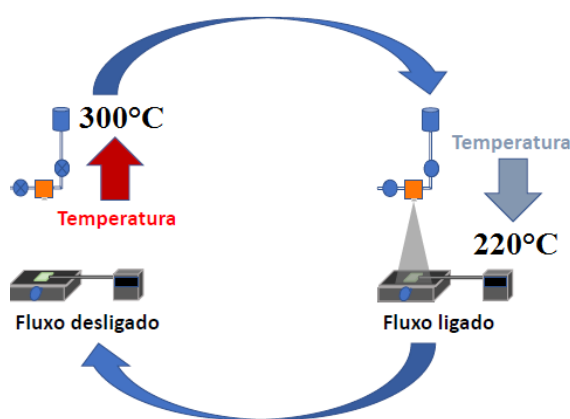


Figura 3.2: Ciclo de deposição de Spray Pirólise adotado [da Silva17]

Como precursores, para produção dos nossos filmes, utilizamos o acetato de zinco di-hidratado – $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, muito utilizado como precursor do ZnO em spray pirólise [Romero06]; o cloreto de alumínio hexahidratado – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ e o cloreto de estanho di-hidratado – $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. O cloreto de alumínio foi escolhido como dopante tipo n para o ZnO por geralmente ser utilizado como material para dopagem de alumínio [Romero06], além de que o alumínio é um elemento de substituição para Zn que vem sendo muito utilizado nos últimos anos por várias técnicas de crescimento para

a produção de filmes finos transparentes de AZO [Kumar18]. Com relação à dopagem do ZnO com Sn, Nripasreeet *al.* [Nriprasree16], reportou recentemente o uso de precursores à base de Sn onde sintetizou ZnO tipo p a partir da técnica de spray pirólise.

O preparo das soluções foi dado por meio da diluição da massa adequada dos precursores em água destilada. Empregamos a molaridade de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L para todas as soluções utilizadas.

Para trabalharmos com o óxido de zinco (ZnO) dopado com alumínio (Al) e também dopado com estanho (Sn), três soluções diferentes foram preparadas, diluindo-se os precursores, separadamente, em água destilada para posteriormente serem misturadas conforme a concentração nominal desejada. A massa adequada de cada precursor conforme a molaridade empregada consta na tabela 3.1, o volume utilizado de cada solução a fim da dopagem das amostras são apontadas na tabela 3.2. Os valores das concentrações variam de 0,01 à 1% do volume da solução de cloreto de alumínio e de 0,05 à 2% para a solução de cloreto de estanho, ambas em relação ao volume da solução de acetato de zinco. Nas figuras 3.3 e 3.4 ilustramos o processo de preparo das soluções utilizadas.

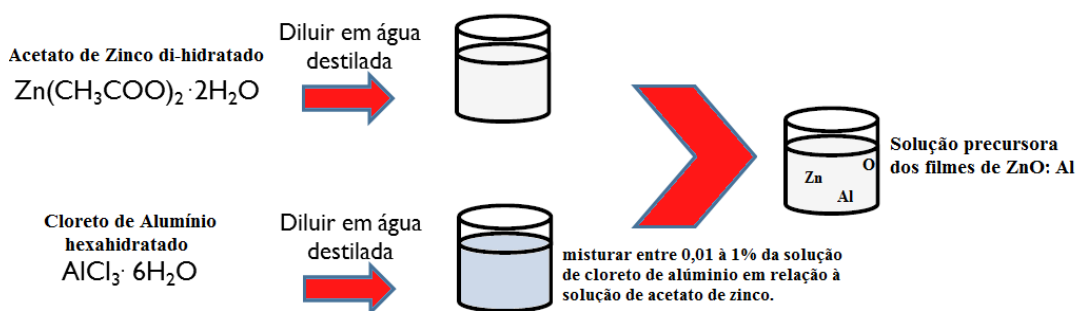


Figura 3.3: Preparo das solução precursora contendo Al.

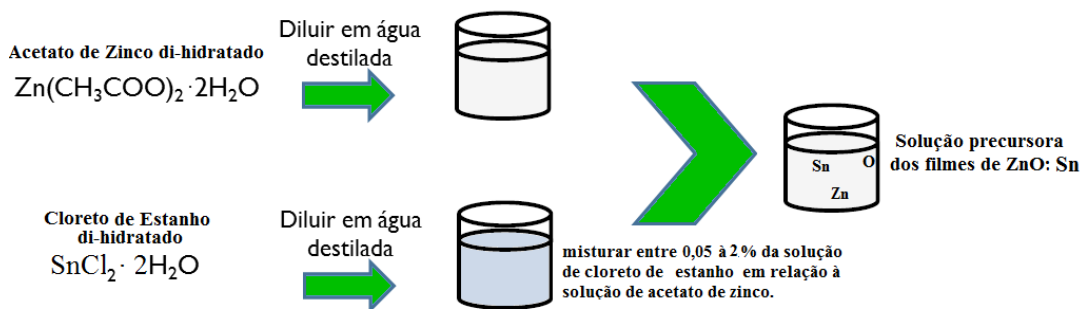


Figura 3.4: Preparo das solução precursora contendo Sn.

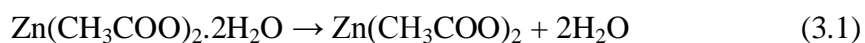
Tabela 3.1 – Valores das massas para o preparo das soluções.

Molaridade	Massa de acetato de Zn (mg)	Massa de cloreto de Al (mg)	Massa de cloreto de Sn (mg)
0,004 M (100 ml)	87,812	96,572	90,260

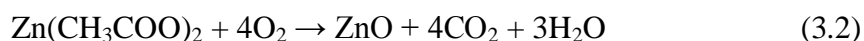
Tabela 3.2 – Valores dos volumes das soluções dopantes adicionadas em 50 mL da solução de acetato de zinco.

Amostra	Volume de solução de cloreto de Al (ml)	Volume de solução de cloreto de Sn (ml)
SP 72 (0,01% Al)	0,005	-
SP 73 (0,05% Al)	0,025	-
SP 74 (0,10% Al)	0,050	-
SP 75 (0,25% Al)	0,125	-
SP 76 (0,50% Al)	0,250	-
SP 77 (0,75% Al)	0,375	-
SP 78 (1,00% Al)	0,500	-
SP 133 (2,00% Sn)	-	1,000
SP 134 (1,00% Sn)	-	0,500
SP 135 (0,75% Sn)	-	0,375
SP 136 (0,50% Sn)	-	0,250
SP 137 (0,25% Sn)	-	0,125
SP 138 (0,10% Sn)	-	0,050
SP 139 (0,05% Sn)	-	0,025

A deposição, de acordo com a técnica escolhida, refere-se a um processo químico, pois o composto desejado é formado após a quebra das moléculas em consequência da temperatura elevada do substrato. Os baixos valores de concentrações nominais é devido a intenção de dopagem dos filmes de óxido de zinco, onde o Al ou o Sn passam a compor a rede cristalina em substituição à alguns dos átomos de Zn, assim apresentamos a rota química para formação do óxido de zinco. O início do processo químico se dá pela separação da água, presente no precursor:



Logo após, os íons orgânicos se transformam em dióxido de carbono e água, em consequência da pirólise:



As características específicas quanto ao crescimento das amostras está detalhada na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características individuais da síntese das amostras.

Amostra	Porcentagem nominal	Tempo de deposição (min)	Número de ciclos	Espessura (µm)
SP 72	0,01% Al	92	25	0,373
SP 73	0,05% Al	95	25	0,437
SP 74	0,10% Al	96	25	1,112
SP 75	0,25% Al	95	23	0,288
SP 76	0,50% Al	94	22	0,575
SP 77	0,75% Al	95	24	0,644
SP 78	1,00% Al	94	24	1,020
SP 133	2,00% Sn	93	30	-
SP 134	1,00% Sn	91	30	0,770
SP 135	0,75% Sn	90	31	0,446
SP 136	0,50% Sn	93	32	0,254
SP 137	0,25% Sn	85	27	-
SP 138	0,10% Sn	92	29	0,993
SP 139	0,05% Sn	94	30	-

Diante dos parâmetros de cada amostra podemos perceber que apesar do tempo de deposição ser semelhante, o número de ciclos e principalmente a espessura das amostras apresentam valores bem variados. Essa desigualdade se deve basicamente, à dificuldade em reproduzir as condições do fluxo da solução precursora adotado na síntese de uma amostra para outra e, também em estabelecer um fluxo constante durante o processo de deposição, devido o equipamento utilizado como regulador do fluxo ser pouco preciso. As medidas das espessuras dos filmes foram realizadas pelo colega, Diego Scolfaro da Silva, no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física Gleb Wataghin, da UNICAMP, utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150.

3.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras são apresentadas nas figuras 3.5 e 3.6. A figura 3.5 indica os picos de difração das amostras dopadas com alumínio, e a figura 3.6 apresenta os difratogramas das amostras dopadas com estanho. Como o substrato é vidro (amorfo), é comum notar uma banda larga em torno de 25° , no entanto, nos difratogramas apresentados, essa banda foi subtraída. Em comparação ao padrão ICSD código de referência: 98-005-5014, pode-se observar que os difratogramas correspondem à estrutura cristalina hexagonal Wurzita do ZnO e nota-se que o pico (002) dos espectro de todas as amostras apresenta maior intensidade em relação aos demais, indicando que a direção preferencial de crescimento é ao longo do eixo c. Todas medidas de Difração de Raios-X presentes nesta dissertação foram realizadas pela técnica Natália Zanardi no Departamento de Física da UFSCar em temperatura ambiente, voltagem de $40kV$, corrente de $30mA$ e intervalo de medida de 10 a 90 graus com passo de 1 grau por minuto, a partir de um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6100, utilizando a linha K_α do Cu $\lambda = 1.540592 \text{ \AA}$.

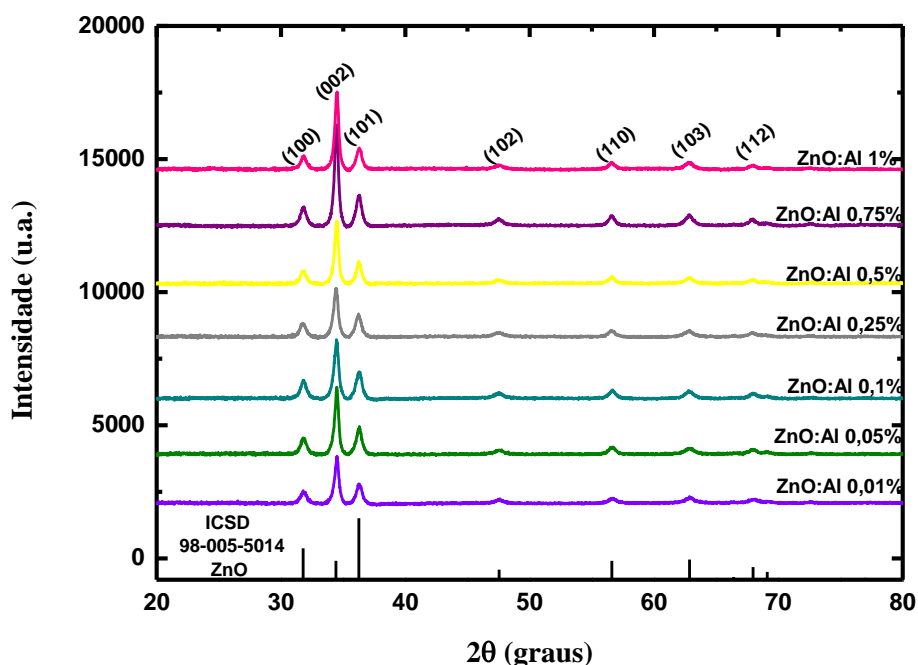


Figura 3.5: Difratograma das amostra de ZnO dopadas com Al.

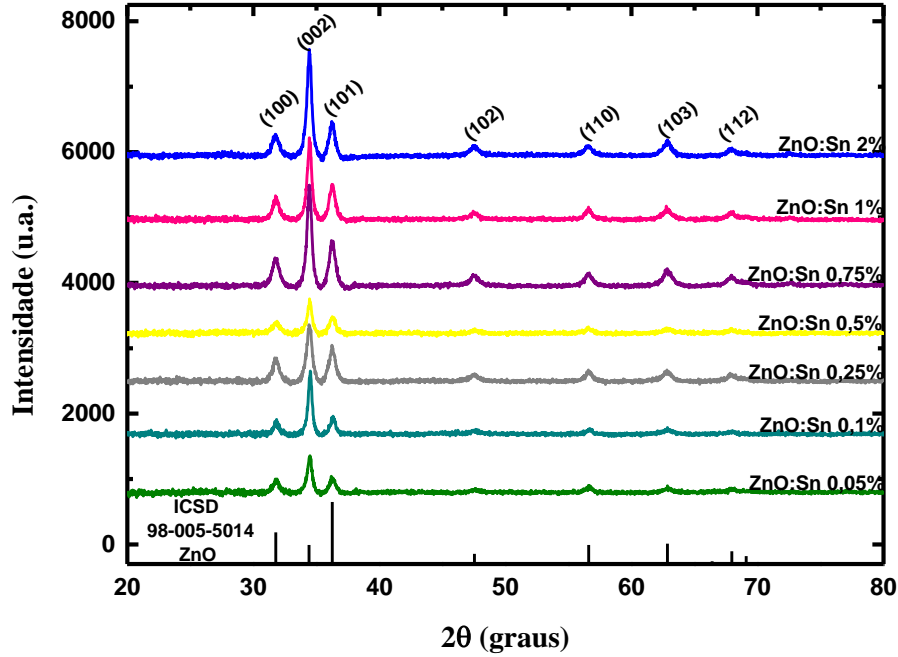


Figura 3.6: Difratoograma das amostra de ZnO dopadas com Sn.

Para analisar os espectros obtidos e estudar as consequências devido às concentrações nominais de dopagem, calculamos os valores dos parâmetros de rede (a , c e u), o volume (V) e o tamanho de cristalito (D), tais informações estão indicadas na tabela 3.4.

Os valores dos parâmetros de rede (a e c) foram obtidos utilizando a expressão:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

O parâmetro u e o volume foram calculados a partir das equações 1.1 e 1.2 respectivamente. O tamanho de cristalito D apresentado corresponde ao plano 002. Para extrairmos utilizamos a equação de Scherrer:

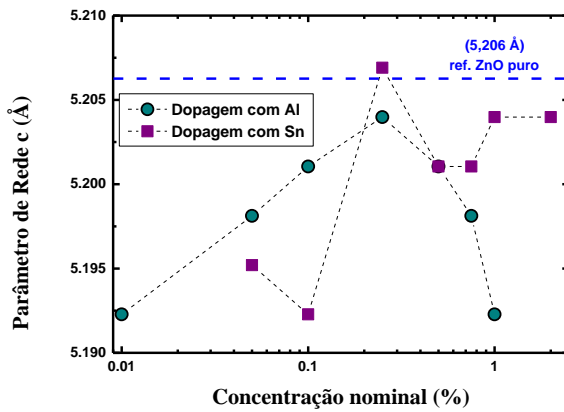
$$D = \frac{0,94 \lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (3.4)$$

Em ambas as equações, λ corresponde ao comprimento de onda do feixe de raios-X incidente ($1,540592 \text{ \AA}$) e θ é o ângulo de difração de Bragg. Os índices h, k e l se tratam dos índices de Miller e FWHM é a largura a meia altura, em radianos, do plano de difração.

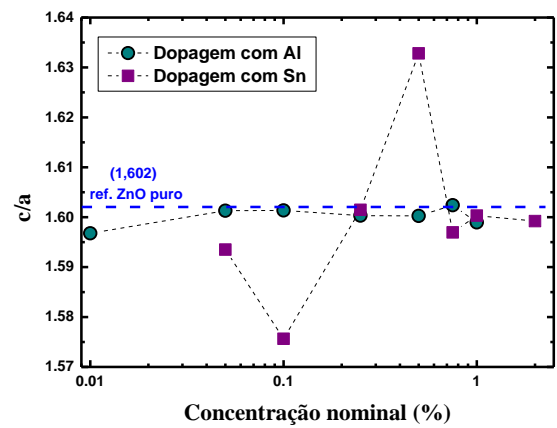
Tabela 3.4: Valores dos parâmetros estruturais dos filmes de ZnO.

Amostra	FWHM (graus)	Parâmetros de rede (Å)	c/a	u	Volume (Å³)	Tamanho de cristalito D (nm)
SP 72 (0,01% Al)	0,404	a = 3,252 c = 5,192	1,597	0,381	47,547	21,5
SP 73 (0,05% Al)	0,376	a = 3,246 c = 5,198	1,601	0,380	47,438	23,1
SP 74 (0,10% Al)	0,440	a = 3,248 c = 5,201	1,601	0,380	47,515	19,7
SP 75 (0,25% Al)	0,434	a = 3,252 c = 5,204	1,600	0,380	47,657	20,0
SP 76 (0,50% Al)	0,365	a = 3,250 c = 5,201	1,600	0,380	47,580	23,8
SP 77 (0,75% Al)	0,372	a = 3,244 c = 5,198	1,602	0,380	47,373	23,4
SP 78 (1,00% Al)	0,361	a = 3,247 c = 5,192	1,599	0,380	47,416	24,1
SP 133 (2,00% Sn)	0,439	a = 3,254 c = 5,204	1,599	0,380	47,723	19,8
SP 134 (1,00% Sn)	0,416	a = 3,252 c = 5,204	1,600	0,380	47,657	20,9
SP 135 (0,75% Sn)	0,440	a = 3,257 c = 5,201	1,597	0,381	47,777	19,7
SP 136 (0,50% Sn)	0,464	a = 3,185 c = 5,201	1,633	0,375	45,701	18,7
SP 137 (0,25% Sn)	0,494	a = 3,251 c = 5,207	1,601	0,380	47,668	17,6
SP 138 (0,10% Sn)	0,351	a = 3,295 c = 5,192	1,576	0,384	48,830	24,7
SP 139 (0,05% Sn)	0,449	a = 3,260 c = 5,195	1,594	0,381	47,822	19,4

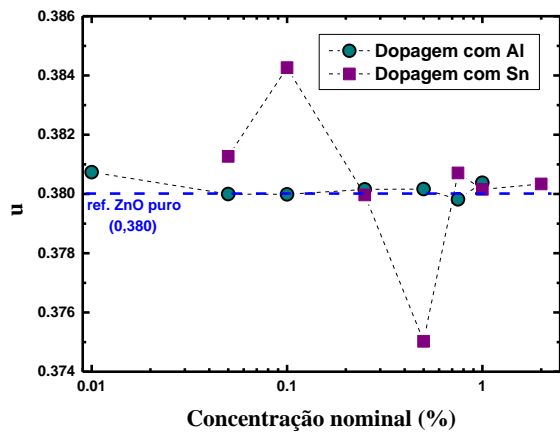
O valor de referência reportado para o parâmetro de rede c do ZnO puro é de 5,206 Å (ICSD código de referência: 98-005-5014). No geral, nossas amostras apresentam valores de parâmetro de rede c pouco abaixo comparados com o valor adotado como referência (figura 3.6 a). Com relação aos demais parâmetros estruturais, nossas amostras apresentam valores em conformidade aos valores de referência teórica de todos, com exceção das amostra de 0,1 e 0,5% de Sn que houve uma pequena divergência, mas que não indicam nenhum critério adotado pelo conjunto. Sobre o tamanho de cristalito, observa-se que as amostras dopadas com concentração igual ou superior à 0,5% de Al apresentam melhor qualidade cristalina em relação as demais concentrações (figura 3.7).



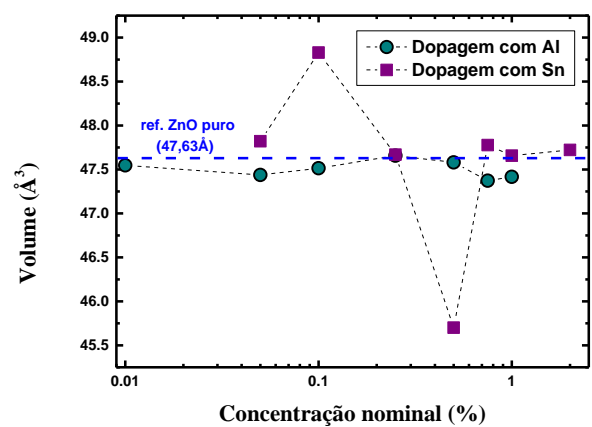
a



b



c



d

Figura 3.7: Parâmetros estruturais em função da concentração nominal de Al e de Sn. Em (a) Parâmetro de rede c , em (b) razão c/a , em (c) parâmetro de rede interno u e (d) volume da célula unitária.

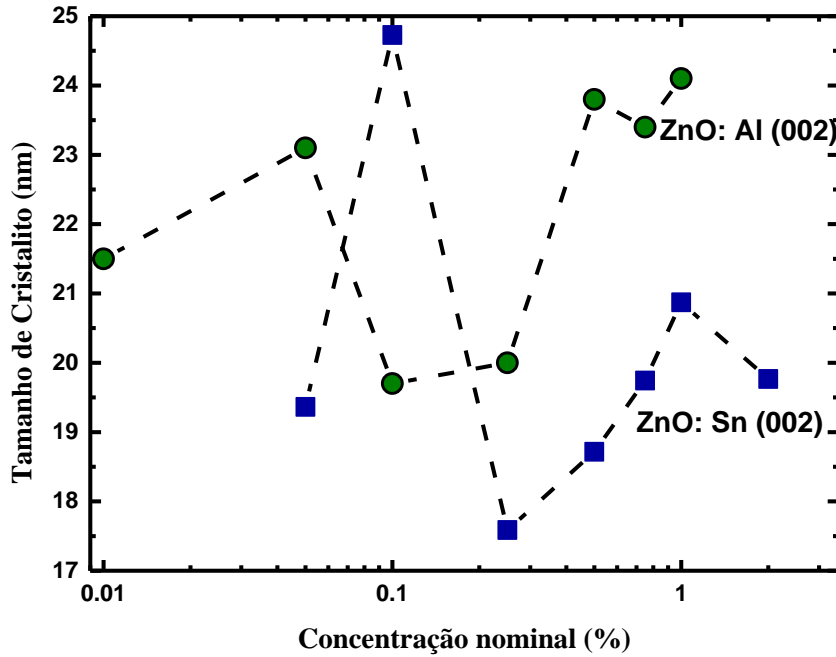


Figura 3.8: Tamanho de cristalito em função da concentração nominal de Al e de Sn.

A orientação cristalina preferencial foi quantificada por meio do difratograma das amostras através do cálculo do coeficiente de textura (T_C), dado por:

$$T_{C(hkl)} = N \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\sum_{n=1}^{n=N} \frac{I_n(hkl)}{I_{n,0}(hkl)}} \quad (3.5)$$

Onde N é o número de planos de difração, I é a intensidade observada no difratograma, I_0 é a intensidade do pico do padrão de referência e o sub-índice n indica os demais picos levados em consideração na análise.

Geralmente para afirmar uma orientação preferencial de um filme em algum plano (hkl) , o valor do coeficiente de textura (T_C) deve ser pelo menos igual à 1 [Kumar18]. Levamos em consideração os planos (100), (002) e (101), possibilitando constatar que todas as nossas amostras apresentam orientação cristalina preferencial ao longo do plano (002). Os valores de T_C dos planos (100) e (101) são praticamente constantes e abaixo de 1, independente da concentração de dopagem, diferentemente do plano (002), onde se pode notar um aumento no valor do coeficiente de textura conforme a concentração de dopagem é aumentada (figura 3.8).

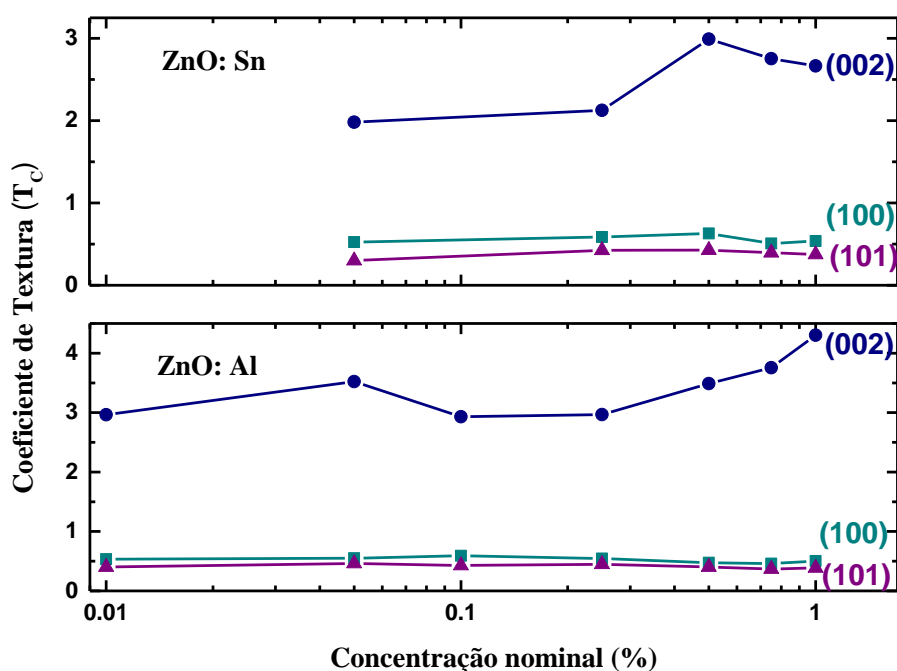


Figura 3.9: Valores do Coeficiente de Textura (T_C) em função da concentração de dopagem.

Nossas amostras dopadas com Al em comparação as características das amostras obtidas por *Kumar et al.* [Kumar18], apresentam menor tamanho de cristalito, maior coeficiente de textura com orientação preferencial ao longo do pico (002), e também valores dos parâmetros de rede e volume mais próximo ao valor reportado como referência do óxido de zinco puro.

Com referência ao parâmetro de rede c , os valores para o ZnO puro reportados por colegas do grupo de pesquisa foram de 5,202 Å [Ramirez16] e 5,209 Å [da Silva17], ambos superiores aos nossos resultados das mais baixas concentrações tanto de Al quanto de Sn. Levando em consideração que é a partir da concentração de 0,25% que nossos valores superam 5,200 Å e os raios iônicos sendo de 0,54Å para o Al [Trindade15], 0,69 Å para o Sn [Kheirandish13] e 0,60 Å para Zn [Shannon76] (apesar da divergência com alguns trabalhos que reportam o valor de 0,74 Å para o Zn), nosso resultado pode indicar que até atingir a concentração de 0,25% do elemento dopante, tanto o Al quanto o Sn podem estar contribuindo para a diminuição de vacância de zinco que pode ser presente em nossas amostras, isso fundamentado no acréscimo observado nas duas situações até atingir 0,25% e que após este valor de concentração, o parâmetro de rede c das amostras dopadas com Al sofre um decréscimo e as com Sn se

mantém próximo ao valor teórico reportado ao ZnO, que é plausível de justificativa quanto aos valores dos raios iônicos dos elementos envolvidos. Devido o raio iônico do Al ser inferior ao do Zn, ao substituir átomos de Zn na rede cristalina gera uma redução no parâmetro de rede c [Chouchene17], essa redução se torna evidente após superar a concentração de 0,25% de Al, já o Sn supera o raio iônico do Al em 0,15 Å, concordante ao fato das amostras contendo Sn apresentarem parâmetro de rede c superior às amostras contendo Al.

Em resumo, podemos dizer que todas as amostras apresentam estrutura cristalina do tipo wurtzita com direção preferencial no plano 002, conforme indicado pelo coeficiente de textura (T_C). Quanto ao tamanho de cristalito, todas elas apresentaram valores dentro dos padrões obtidos por outros trabalhos realizados por membros do grupo de pesquisa. Além disso, não são quantificadas fases secundárias no intervalo de dopagem utilizado.

Capítulo 4

Caracterização Óptica

Apresentamos neste capítulo os resultados de fotoluminescência, transmitância e absorvância das nossas amostras. As medidas realizadas para compor este capítulo ocorreram todas em laboratórios do Departamento de Física (DF) da UFSCar e com a colaboração de alguns professores do DF.

Na técnica de espectroscopia de fotoluminescência, trabalhamos na faixa de temperatura entre 10 e 300 K, utilizando como fonte de excitação óptica um laser de He-Cd de comprimento de onda $\lambda = 325$ nm. A coleção da emissão óptica foi realizada através de um espectrômetro Andor 500 mm equipado com uma CCD de silício no intervalo de 350-1000 nm. Uma vez que a região analisada de mais baixa energia poderia ter influência da segunda ordem de emissão do ZnO (375 nm \rightarrow 750 nm), a coleção de dados acima de 600 nm foi realizada utilizando-se um filtro passa-alta de corte em 475 nm. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras junto com o professor Dr. Marcio Daldin.

As medidas de transmitância e absorvância ópticas teve o auxílio do Professor Dr. Ariano Rodrigues do Grupo de Espectroscopia Raman. Elas ocorreram em temperatura ambiente com uso de um espectrofotômetro Agilent modelo Cary 5000 UV-VIS-NIR na faixa de comprimentos de onda entre 250 e 2400 nm.

4.1 Caracterização Óptica dos filmes de ZnO dopados com Al

Nesta seção abordamos os resultados das investigações ópticas realizadas nas amostras de óxido de zinco dopadas com alumínio.

4.1.1 Transmitância e Absorvância

A figura 4.1 apresenta os espectros de transmissão dos filmes de óxido de zinco puro e dopados com alumínio em temperatura ambiente. A referência de ZnO puro (SP 71) é uma amostra-referência cuja síntese se deu juntamente com a série das amostras

dopadas com alumínio, mas como mencionamos no capítulo de caracterização estrutural, ela apresentou difratograma amorfo. Observa-se em todos os espectros um decréscimo na transmissão na região entre 350 – 420 nm que é associada à uma banda de absorção correspondente ao *bandgap* do óxido de zinco (~3,3 eV). Nota-se claramente o caráter transparente destes filmes, com transmitância superior a 80% mesmo com a dopagem de Al. Há uma queda no percentual de transmitância das amostras dopadas com Al, no entanto não é possível obter um padrão desta queda em função da concentração nominal de Al. A parte destacada da figura 4.1 além de facilitar a visualização do comportamento da transmissão óptica para as diferentes concentrações de Al, trata-se de um intervalo onde a energia absorvida pelo semiconductor é superior ou igual ao valor do seu *bandgap* ($\lambda < 400$ nm – ultravioleta próximo) conhecido como absorção fundamental do semiconductor [Trindade15].

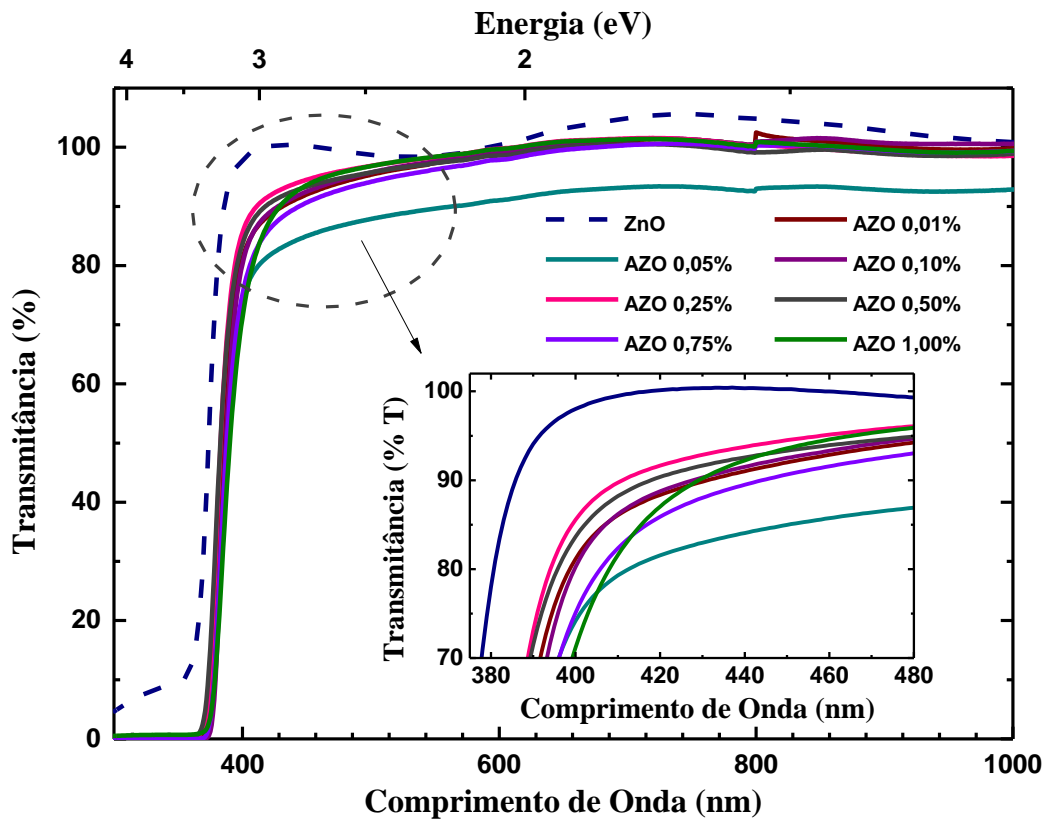


Figura 4.1: Espectros de Transmissão óptica das amostras de ZnO dopadas com Al.

A grandeza associada à absorção de luz é denominada de absorbância A . Através desta grandeza, é possível extrair o coeficiente de absorção óptica α por meio de:

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (4.1)$$

onde α o coeficiente de absorção óptica, A é a medida da absorbância e d é a espessura da amostra. A partir deste coeficiente, informações mais detalhadas a respeito do material em estudo podem ser extraídas, tais como como o valor da energia da borda de absorção óptica e a energia de Urbach (E_U).

Como o ZnO se trata de um semiconductor de *gap* direto, a obtenção do valor da sua energia da borda de absorção óptica é extraído por meio da região em que ocorre o aumento abrupto da absorção do material [Trindade15]. Utilizamos a Equação de Tauc, método muito utilizado em artigos científicos baseado na relação existente entre o coeficiente de absorção α e a energia da radiação incidente $h\nu$ (equação 4.2). O valor de energia da borda de absorção óptica ($E_{b. abs.}$) é determinado por meio de um ajuste linear, sendo que essa energia se trata do ponto de extrapolação do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ (figura 4.2) [Trindade15].

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_{b. abs.})^n \quad (4.2)$$

Sendo C uma constante e n assumindo valores fixos conforme o tipo de transição óptica do material: 0,5 – direta permitida; 2 – indireta permitida; 1,5 – direta proibida e 3 – indireta proibida [Ramirez16]. Como já mencionado, o óxido de zinco apresenta *gap* direto permitido, logo $n = 0,5$.

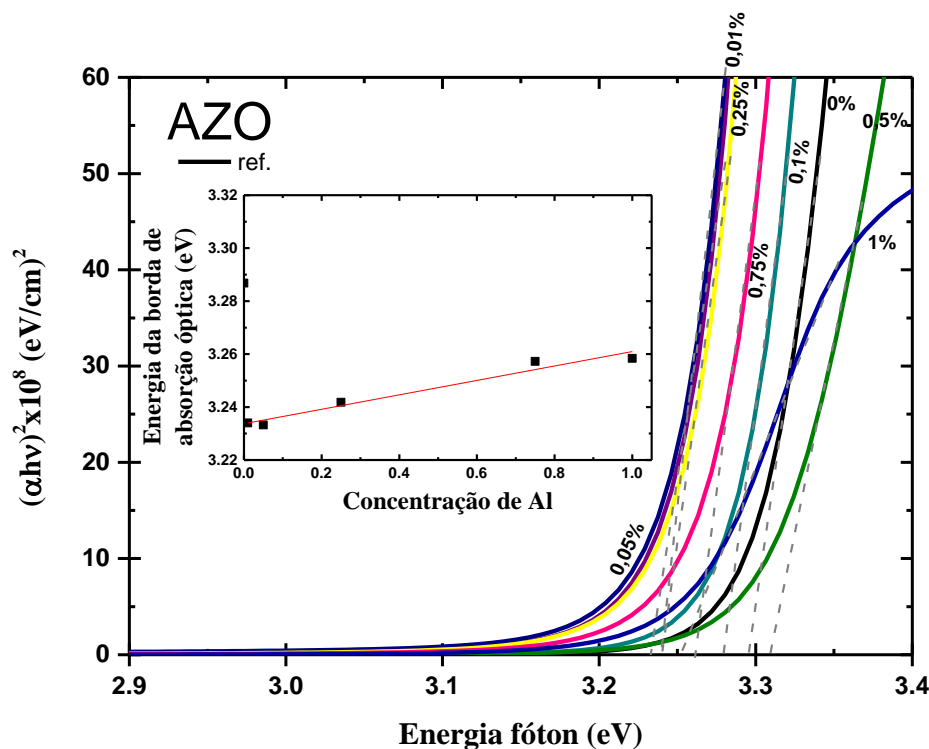


Figura 4.2: Ajuste pela Equação de Tauc para extração da energia da borda de absorção óptica das amostras de ZnO: Al em função da temperatura.

Com relação à energia da borda de absorção óptica nota-se claramente um aumento de energia para todas as concentrações de Al. O alargamento para maiores energias é conhecido na literatura como efeito de Burstein-Moss [**Burstein54**]. Isto ocorre quando o nível de Fermi desloca-se para dentro da banda de condução, o que indica um aumento da concentração de portadores devido à ionização das impurezas doadoras. Em um material intrínseco de *gap* direto como o ZnO, esta absorção ocorre em torno de $k = 0$ no espaço recíproco. Porém, como os níveis mais baixos da banda de condução estão ocupados, para que haja absorção de um fóton é necessário que ela ocorra entre elétrons com $k > 0$, o que, em um aproximação de bandas parabólicas significa que este fóton possui energia maior que o *bandgap* e pode ser considerado consistente com o que observamos.

Em um certo intervalo é possível notarmos que há um aumento linear no valor da energia da borda de absorção óptica conforme aumenta a concentração da Al, optamos por consideramos esse intervalo em questão e realizar um ajuste linear para estimar o valor desta energia para o ZnO puro (figura 4.2), com a finalidade de posteriormente calcular a concentração de portadores N através da equação:

$$\Delta E = \left(\frac{h^2}{8 m^*} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} N^{2/3} \quad (4.3)$$

Tal equação foi extraída do trabalho de *Roth et al* [**Roth81**], onde ΔE se trata da variação de energia da borda de absorção óptica entre o valor da amostra que se deseja obter N e do ZnO puro, h é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s), m^* se trata da massa efetiva do ZnO ($0,38m_e$) e N , como já mencionado, indica a concentração de portadores. O valor utilizado para o ZnO puro é proveniente da aproximação por um ajuste linear realizado na Figura 4.2, resultando no valor de 3,2 eV. Os resultados obtidos estão indicados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores estimados da concentração de portadores para diferentes concentrações de Al:

Concentração (%)	ΔE (meV)	N (cm ⁻³)
0,01	0,3	$5,5 \cdot 10^{15}$
0,10	40,2	$8,6 \cdot 10^{18}$
0,25	8,1	$7,8 \cdot 10^{17}$
0,50	76,0	$2,2 \cdot 10^{19}$
0,75	23,5	$3,8 \cdot 10^{18}$
1,00	24,7	$4,1 \cdot 10^{18}$

O comportamento do coeficiente de absorção α em função da energia do fóton incidente permite investigar a influência de defeitos nos processos de absorção óptica. Em um gráfico de α em escala logarítmica (Figura 4.3), podemos observar além da região linear em torno de 3,2 eV associada à absorção em torno do *bandgap*, uma segunda região de absorção linear em mais baixas energias. Esta região é conhecida como cauda de Urbach cuja natureza atribui-se à absorção de bandas de defeitos relativamente próximas das bandas de condução ou valência. Uma expressão semi-empírica permite a obtenção desta cauda em energia, conhecida como energia de Urbach E_U :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right), \quad (4.4)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica, α_0 é o fator pré-exponencial, hv é a energia do fóton incidente e E_U é a energia de Urbach.

Podemos notar que esta cauda é fortemente pronunciada para a concentração nominal de Al de $x=0,05\%$ enquanto para o ZnO puro ela é praticamente ausente.

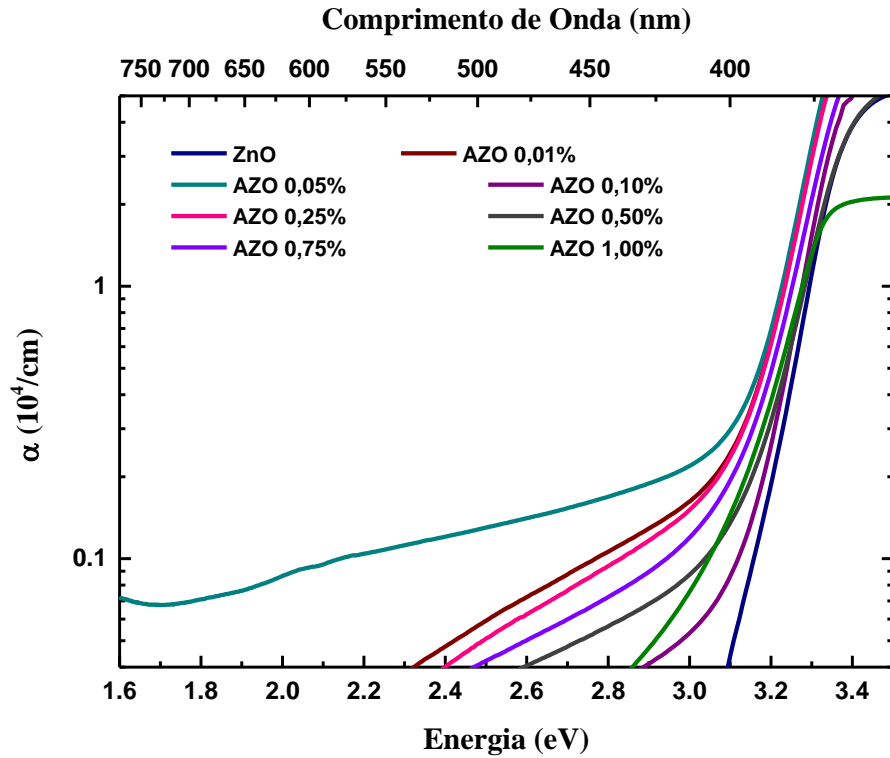


Figura 4.3: Coeficiente de absorção óptica em temperatura ambiente para diferentes dopagens de alumínio.

Através do ajuste da equação 4.4 na região linear entre $\sim 2,4 - 3,0$ eV, como ilustrado nas figuras 4.4a e 4.4b, obteve-se as energias de Urbach E_U e α_0 (Tabela 4.2). Com exceção da amostra com $x=0,05\%$, que apresenta uma cauda elevada, notamos que os valores de E_U estão situados situados entre 300 e 600 meV, que são valores típicos encontrados na literatura.

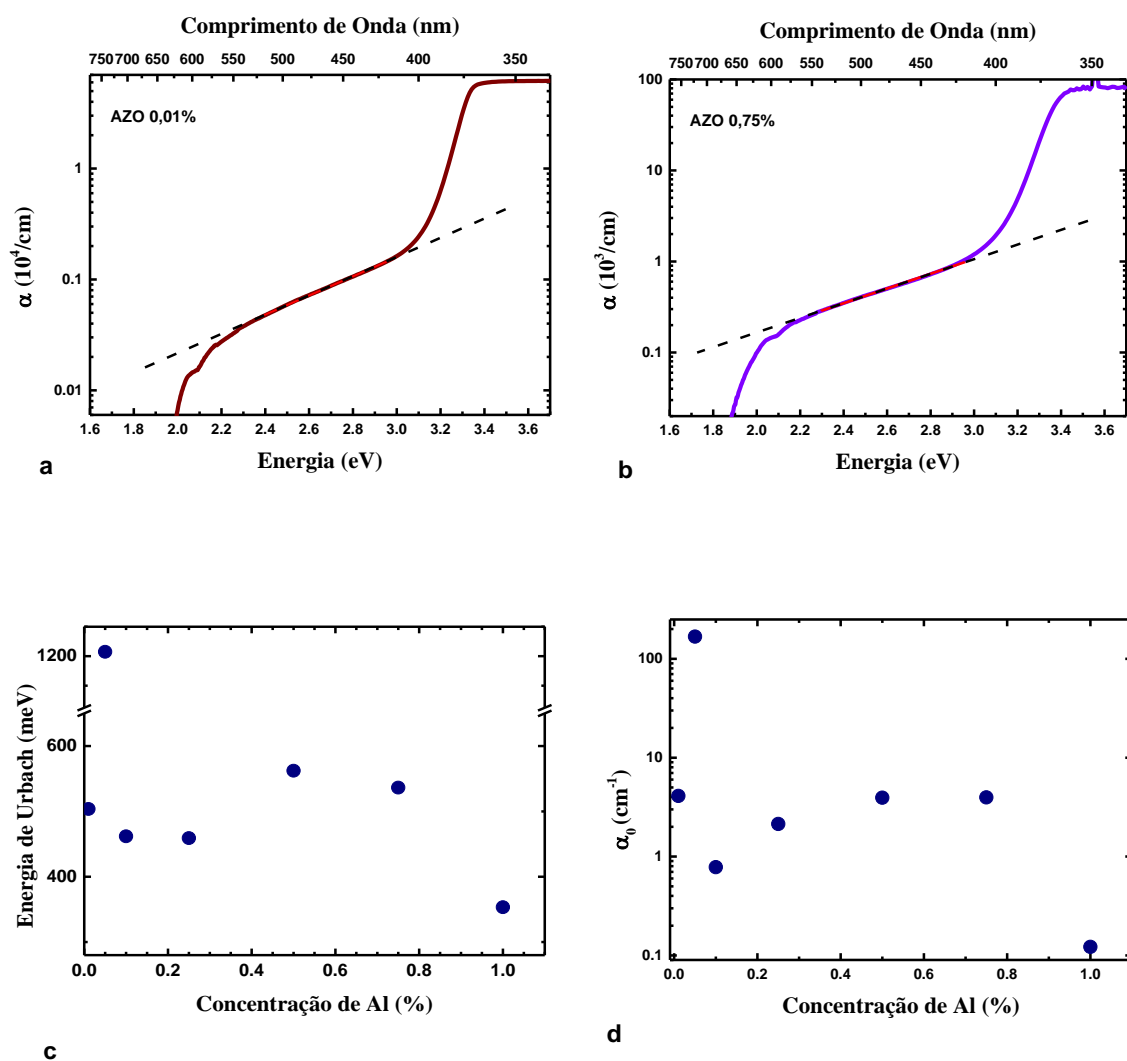


Figura 4.4: Ajuste da equação 4.4 para dados representativos dos filmes de ZnO:Al para concentrações de Al de (a) 0,01% e (b) 0,75 %. Comportamento da (c) Energia de Urbach e de (d) α_0 em função da concentração de Al.

Tabela 4.2: Valores da Energia da borda de absorção óptica ($E_{b. \text{abs.}}$), Energia de Urbach (E_U) e α_0 para as diferentes dopagens de Al.

Amostra	$E_{b. \text{abs.}}$ (eV)	E_U (meV)	α_0 (cm^{-1})
ZnO 0,05% Al	3,23	1215,1	167,6
ZnO 0,10% Al	3,27	461,9	0,8
ZnO 0,25% Al	3,24	459,1	2,1
ZnO 0,50% Al	3,31	562,3	3,9
ZnO 0,75% Al	3,26	536,4	4,0
ZnO 1,00% Al	3,26	353,4	0,1

Segundo Belahssen *et al* [Belahssen15], a energia de Urbach é influenciada pelas condições de síntese, que em nosso caso está associada à energia da borda de absorção óptica e o efeito da molaridade da solução precursora utilizada no crescimento dos filmes. A figura 4.5 resume os resultados obtidos e mostram que à medida em que a concentração de Al aumenta, há uma tendência de aumento da borda de absorção óptica associada ao *bandgap* e alterações na energia de Urbach, com um máximo em torno de 0,5% e consequente queda na dopagem de 1 % de Al.

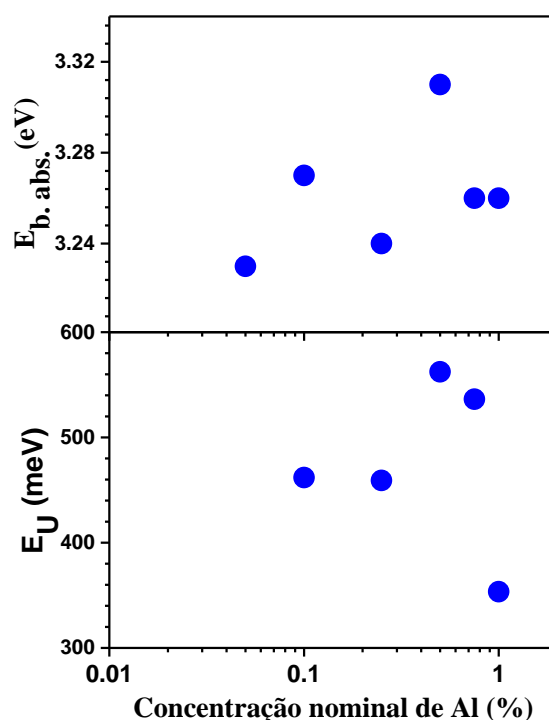


Figura 4.5: Valores da Energia da borda de absorção óptica e da Energia de Urbach em função da concentração de dopagem de alumínio extraídos por meio de ajustes.

4.1.2 Fotoluminescência PL

Nesta seção, a amostra de ZnO puro foi utilizada como referência nos dados de PL pois se trata de uma amostra de outro integrante do grupo de pesquisa, crescida nas mesmas condições que nossos filmes. A figura 4.6 apresenta os espectros de fotoluminescência para as amostras com diferentes concentrações nominais de alumínio. Comparamos em cada amostra a emissão em baixa temperatura com a emissão em temperatura ambiente, em todas podemos notar mais de um grupo de

emissão. A emissão no ultravioleta ($> 3,0$ eV) se refere à região próxima da absorção óptica observada nos espectros de absorção/transmissão. Ela está associada às recombinações banda-banda e complexos excitônicos que não podem ser resolvidos. Assim, convencionou-se denominá-la como NBE. As emissões abaixo do *bandgap*, na região do visível, são atribuídas à presença de níveis de defeitos dentro do *bandgap*.

Quando comparamos os espectros em baixa temperatura e temperatura ambiente, podemos notar que o pico de NBE sofre um *red-shift* (deslocamento para menor energia) enquanto que a banda de defeitos sofre um *blue-shift* (deslocamento para maior energia), além de uma diminuição na sua intensidade conforme se eleva a temperatura. Quanto à banda de defeitos, temos que na concentração de 0,05% é possível identificar duas regiões de emissões: uma em torno de 1,73 eV e outra à 2,27 eV, enquanto que nas demais amostras, nota-se apenas uma região de emissão no visível (entre 1,92 - 2,37 eV). Outro ponto a ser destacado diz respeito à emissão na faixa do visível das amostras de 0,25 e 1,00%, tais emissões são intensas em 10K e já a 300K sofre uma grande redução, a amostra de 1,00% também apresenta intensidade de emissão da banda de defeito superior à da banda de NBE em baixas temperaturas, indicado na figura 4.6-e. Com relação a banda de defeitos, a emissão se relaciona com defeitos cristalinos (vacâncias, interstícios, impurezas extrínsecas, etc.). No entanto, para o ZnO, as origens das emissões na região do visível não são bem compreendidas e não há um consenso a respeito [Trindade15].

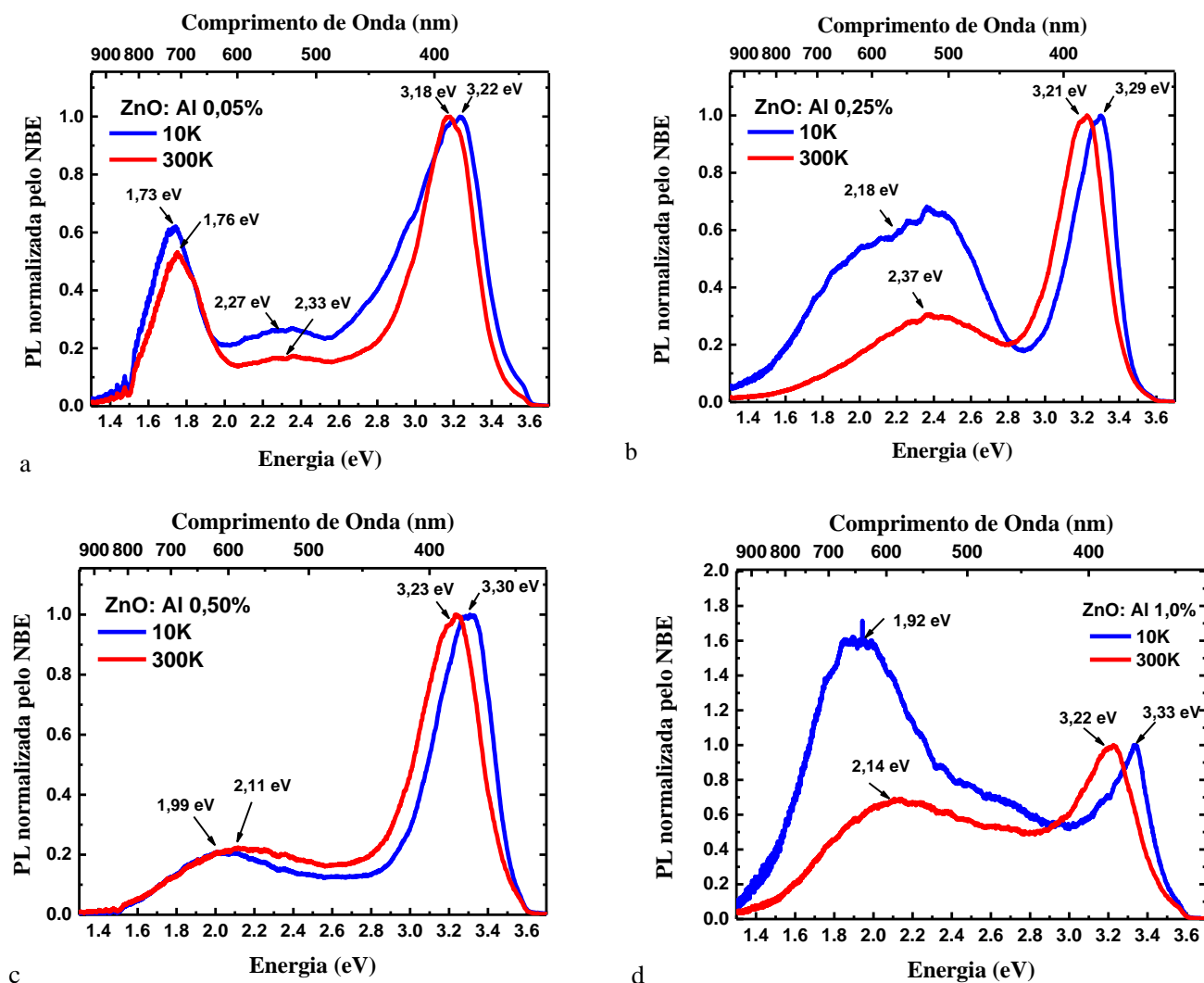


Figura 4.6: Espectros normalizados de PL de ZnO à 10 e 300K com diferentes concentrações de dopagem de Al.

Independente da temperatura em questão, verifica-se que, com o acréscimo de alumínio, o pico máximo de NBE sofre um deslocamento para maiores energias, como ilustrado na figura 4.7 para as diferentes concentrações de Al. A região do espectro equivalente ao NBE é destacada para melhor visualização. Na figura 4.8 apresentamos o comportamento observado com relação ao pico máximo do NBE em função da concentração de alumínio, onde vemos claramente que o *red shift* dependente da temperatura para cada concentração aumenta conforme a concentração de alumínio é aumentada. Nota-se ainda que, com o aumento de Al, há um aumento da intensidade nas bandas de emissão na região visível, que são relacionadas a níveis de defeitos no meio do *bandgap*. Entretanto, uma análise mais detalhada foge do escopo deste trabalho.

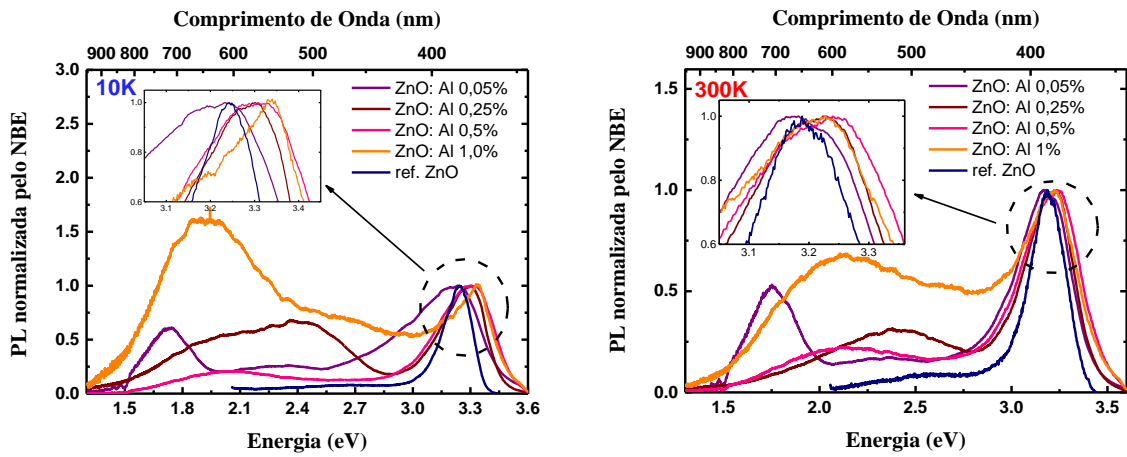


Figura 4.7: Espectros normalizados de PL em função de diferentes concentrações de Al.

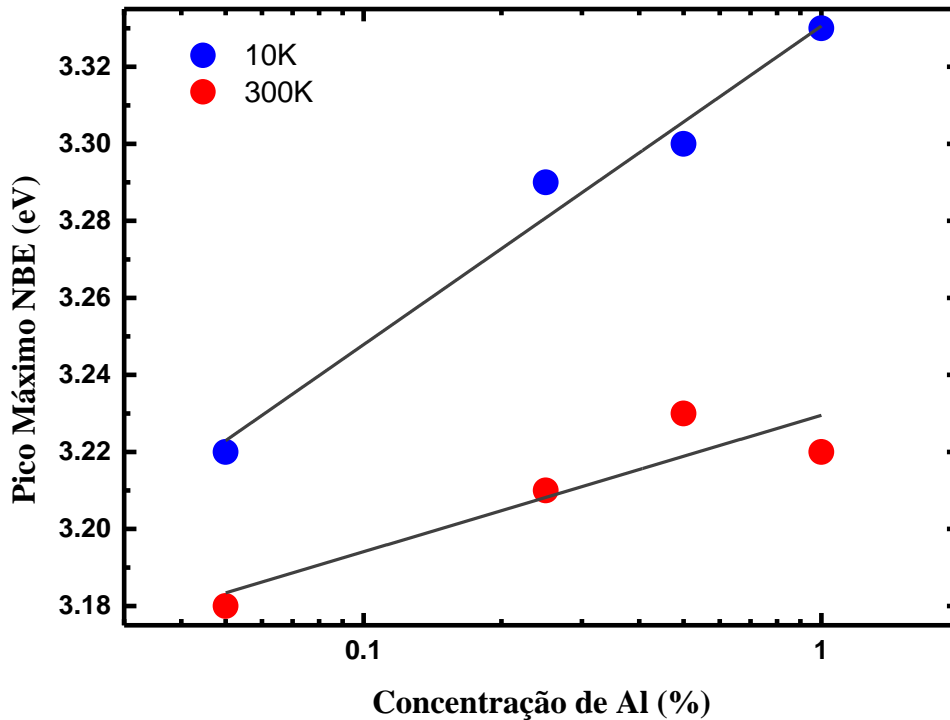


Figura 4.8: Posição de pico máximo do NBE à 10 e 300 K em função da concentração de Al.

Vários parâmetros físicos dos semicondutores podem ser alterados em função da variação da temperatura e observados na forma de alterações nos espectros de PL. Em decorrência deste fato, foi realizada uma análise quantitativa em relação ao pico de energia e a intensidade integrada na região NBE (figura 4.9). Verificamos que o comportamento é descrito segundo a equação de Varshni:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{aT^2}{T + B}, \quad (4.5)$$

onde $E_g(T)$ e E_0 correspondem, respectivamente, aos valores do *gap* na temperatura T e na temperatura 0 K, os termos a e B são constantes do modelo. A constante a se relaciona com $\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{dE}{dT} \right)$ ($0,67$ meV/K para o ZnO puro) e B associa-se com a temperatura de Debye (416 K para o ZnO) [Ramirez16]. Para ajustar segundo a equação de Varshni foi necessário fixar o valor de B em 416 K. Os valores obtidos para a e E_0 segundo este ajuste se encontram na tabela 4.3, eles também são ilustrados na Figura 4.10 em função da concentração de Al.

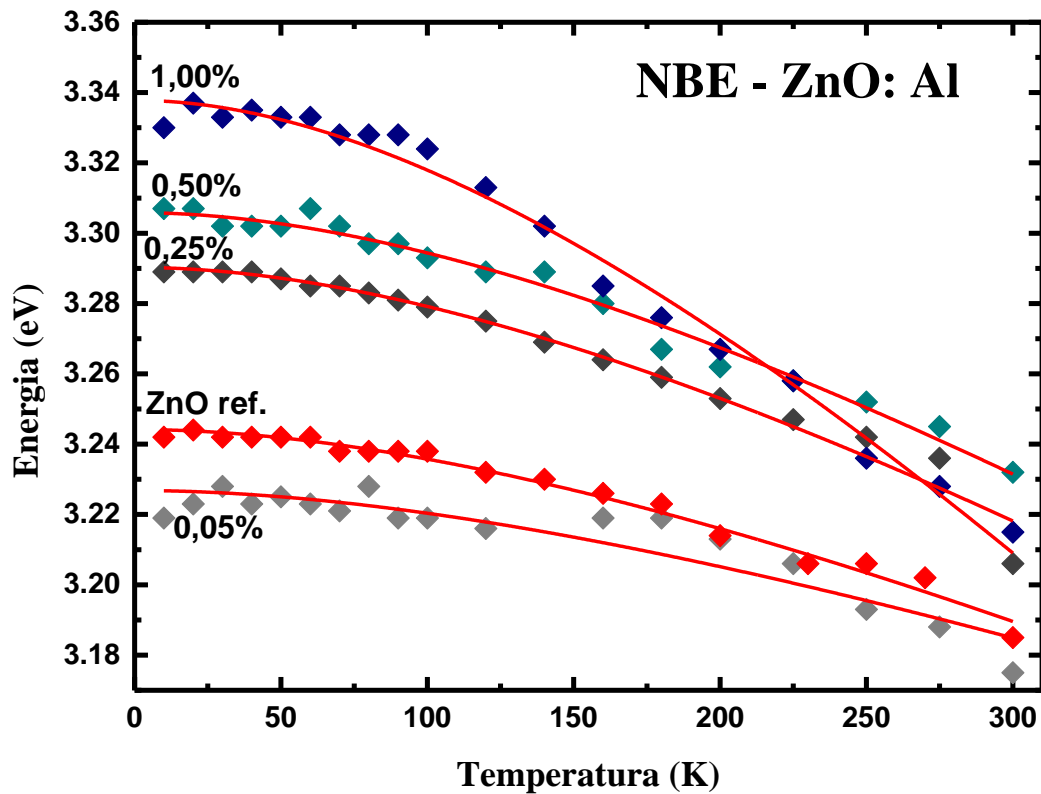


Figura 4.9: Posição do pico de energia da banda de NBE das amostras de ZnO: Al em função da temperatura.

Tabela 4.3: Parâmetros de ajuste de Varshni da banda de NBE das amostras com Al.

Amostra	a (meV/K)	E_0 (eV)
ZnO ref.	0,43	3,24
ZnO 0,05% Al	0,33	3,23
ZnO 0,25% Al	0,57	3,29
ZnO 0,50% Al	0,59	3,30
ZnO 1,00% Al	1,02	3,34

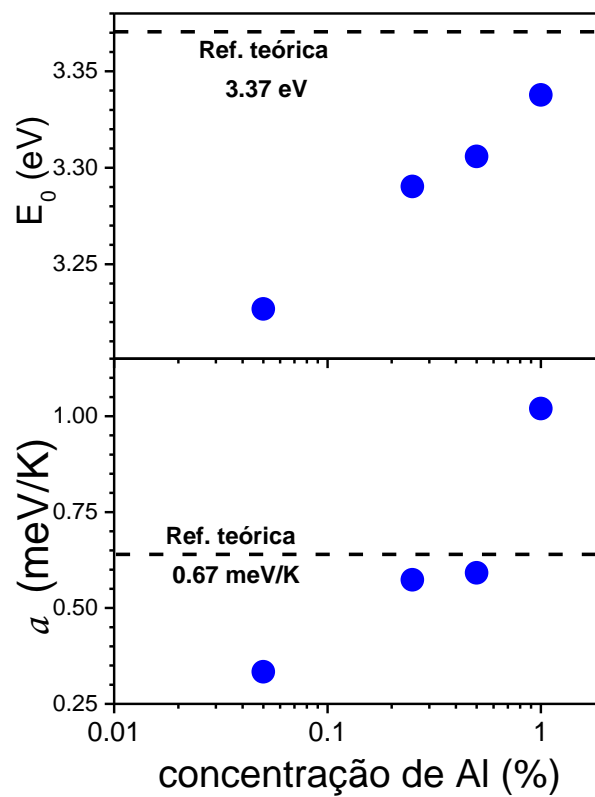


Figura 4.10: Parâmetros de ajuste das amostras de ZnO: Al em comparação com valores teóricos para o ZnO. Em ambos nota-se um aumento conforme a concentração de alumínio evolui. Vemos E_0 se aproximar do valor de referência teórica enquanto a constante a chega ultrapassar o valor de referência pela amostra com concentração nominal de 1%.

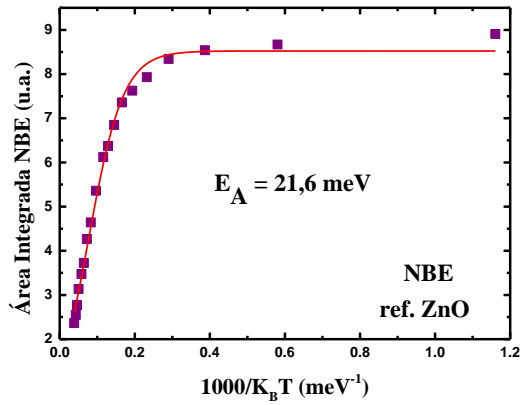
É interessante notar que há um crescimento no valor de E_0 à medida que se eleva a concentração de Al. A amostra de maior concentração nominal apresentou um aumento de cerca de 100 meV em relação à amostra de referência, próximo ao valor teórico de ZnO puro.

Devido a efeitos de espalhamento da rede cristalina com o aumento da temperatura, espera-se um decaimento na intensidade de emissão óptica. Tal comportamento pode ser descrito conforme a equação de Arrhenius:

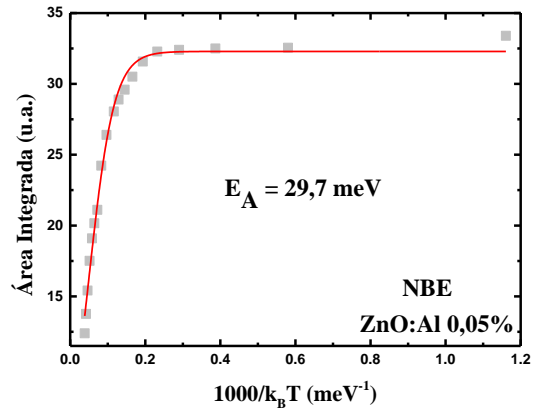
$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C e^{-\frac{E_a}{k_B T}}}, \quad (4.6)$$

onde $I(T)$ é a intensidade em função da temperatura T , I_0 é a intensidade quando $T = 0$ K, E_a é a energia de ativação, C é uma constante independente de T e K_B é a constante de Boltzmann ($K_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

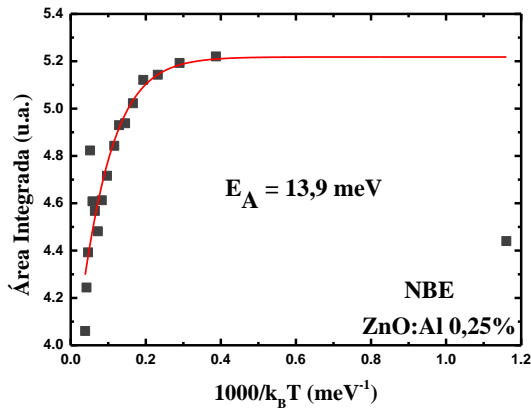
Para as amostras de concentrações 0,05, 0,25 e 0,5% de alumínio nota-se que seguem o comportamento descrito pela equação de Arrhenius. Quanto aos valores da energia de ativação, encontram-se abaixo da energia de ligação excitônica do ZnO (60 meV), que pode ser considerado como uma contribuição de estados de energia próximos ao *bandgap*. Não há uma tendência no comportamento conforme a concentração de dopagem. Já a amostra de concentração nominal de 1% de alumínio apresenta um decaimento na intensidade de emissão óptica diferente do esperado pelo ajuste de Arrhenius. Esse desvio da amostra é conhecido como efeito de localização de portadores, ocorre devido ao aprisionamento de portadores devido a *traps* (armadilhas) e/ou irregularidades de superfície, dentre outros fatores [Ramirez16].



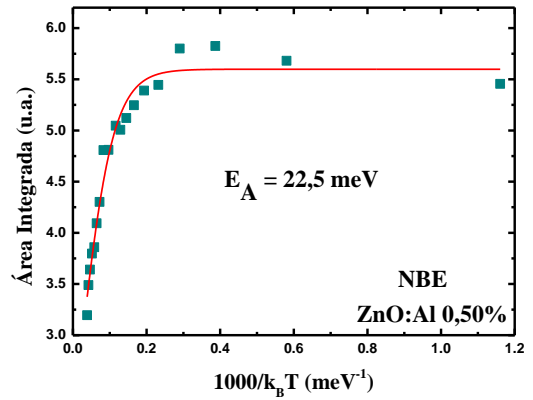
a



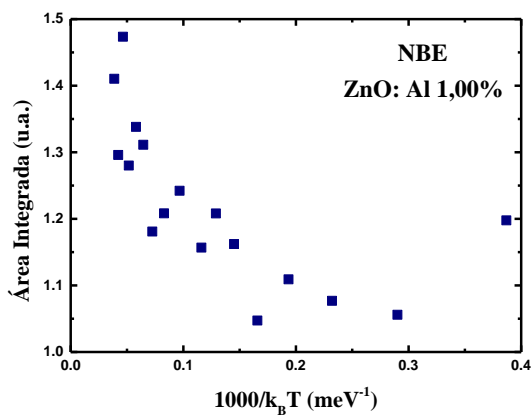
b



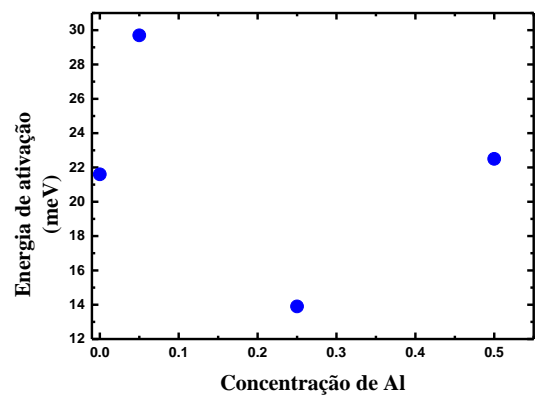
c



d



e



f

Figura 4.11: Área integrada da banda de NBE das amostras de ZnO: Al em função do inverso da temperatura. Ajuste conforme equação de Arrhenius (linha vermelha).

4.1.3 - Correlações

Nesta seção, o intuito é apontar algumas observações e breves conclusões embasadas nos resultados apresentados sobre a caracterização óptica realizada nos filmes de ZnO dopados com Al.

Na figura 4.12, exibimos os espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente (300 K) com o objetivo de correlacionar a emissão e a absorção óptica considerando a banda de NBE e a banda de defeitos no visível. Essa região do visível no gráfico é correspondente a área da cauda de Urbach.

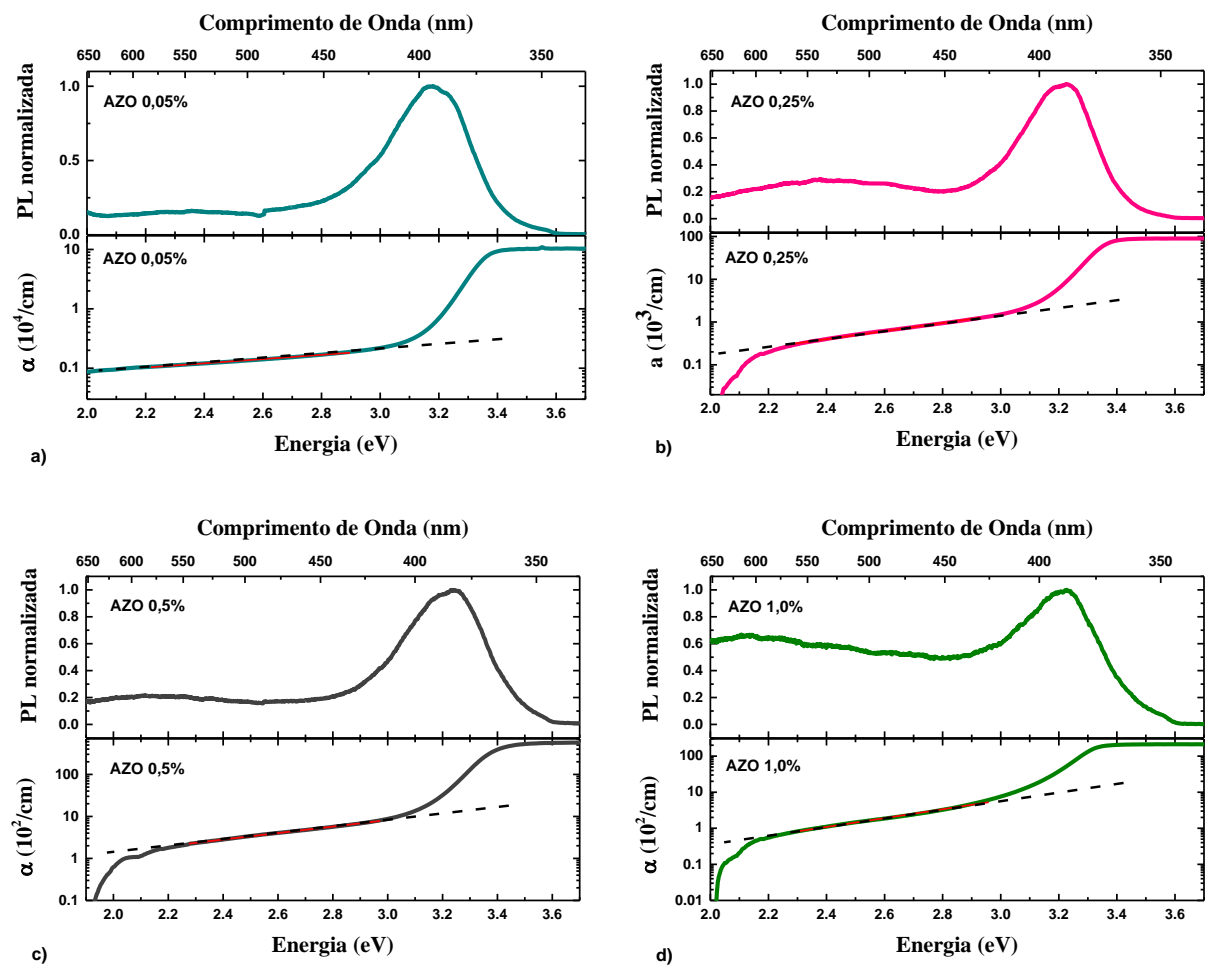


Figura 4.12 Ajuste da cauda de Urbach para as diferentes concentrações de Al.

A figura 4.13 resume nossa análise considerando que, em 300 K, os fótons absorvidos possuem energias maiores do que os fótons emitidos na PL. Isto é um indicativo de ativação da dopagem tipo-n à medida em que aumenta-se a concentração de Al. Por outro lado, a energia de emissão diminui para maiores concentrações de Al, o que pode estar associado a níveis doadores próximos à banda de condução. Adicionalmente, o ajuste de Varshni nos mostra que E_0 também aumenta e, que pode estar associado ao valor de *bandgap*.

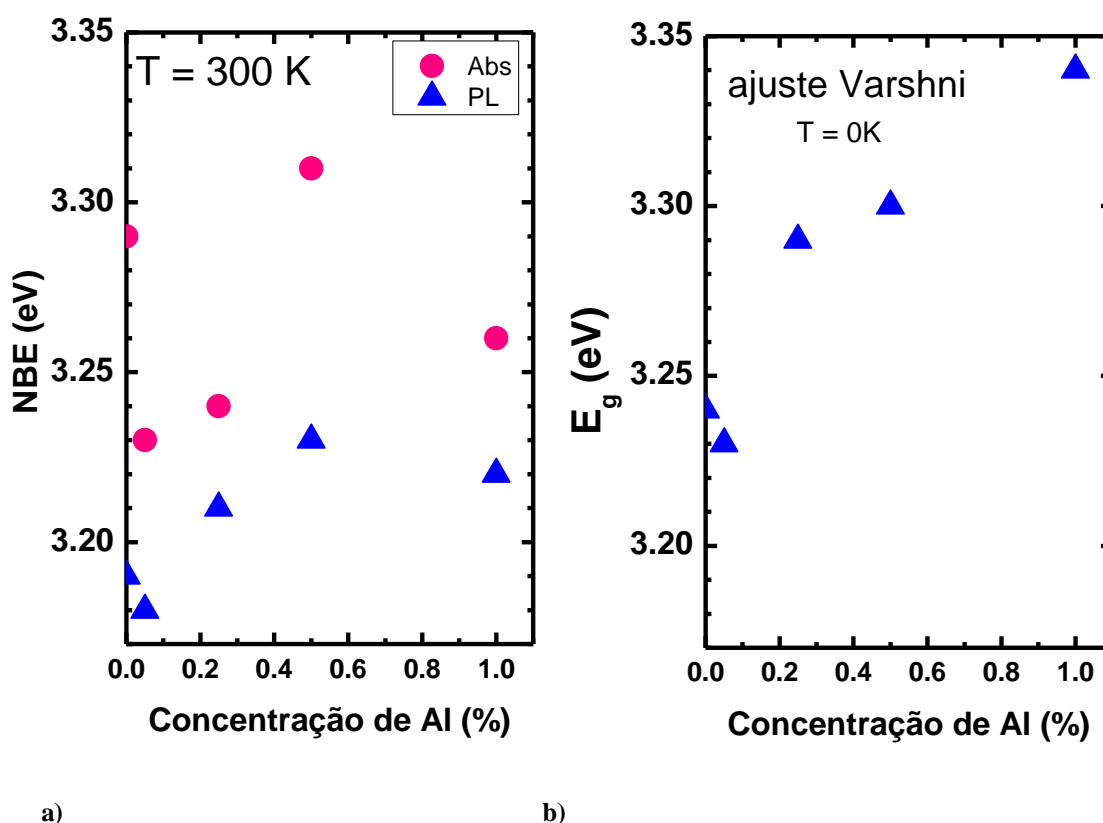


Figura 4.13: (a) valores da energia dos fótons absorvidos e emitidos à 300 K em função da concentração de Al. (b) valor estimado para a energia de *bandgap* por meio da equação de Varshni nos dados de PL.

Em comparação com outros trabalhos, *Wang et al.* [Wang06] concluem que suas amostras de nanofios de AlZnO tem a posição de pico UV alteradas para maiores energias em decorrência da incorporação de alumínio, fato observado para nosso conjunto de amostras. Essa característica e, conseqüentemente, os resultados obtidos pela equação de Burstein-Moss na seção 4.1.1, indicam que nossos filmes de ZnO ao serem dopados com Al têm um aumento na concentrações de portadores, característico de quando há decréscimo na resistividade do filme.

4.2 Caracterização Óptica dos filmes de ZnO dopados com Sn

Nesta seção, apresentamos os resultados das investigações ópticas realizadas nas amostras de óxido de zinco dopadas com estanho. Como informado na seção com Al, nossa amostra de ZnO puro utilizada nos dados de transmitância e absorbância pertence ao nosso conjunto de amostras, e a amostra de referência de ZnO puro na seção de PL é uma amostra de outro integrante do grupo de pesquisa, crescida nas mesmas condições que nossos filmes.

4.2.1 Transmitância e Absorbância

Os espectros de transmissão dos filmes de óxido de zinco dopados com estanho são apresentados na figura 4.14. Assim como na dopagem com Al, podemos notar o caráter transparente dos filmes, com transmitância superior à 90%, em todas as amostras. A amostra dopada com 0,1% de estanho apresenta transmitância reduzida e um espectro fora do padrão das demais concentrações, em comparação com o resultado geral e se tratando da amostra de concentração mais baixa, não se refere a um comportamento justificado pelo adição de Sn. Quanto as bandas de absorção das amostras, assim como as amostra dopadas com Al, a banda observada é correspondente ao *bandgap* do ZnO (~3,3 eV).

Algumas franjas de interferência na região do visível ao infravermelho podem ser observadas no espectro de transmitância, tal interferência ocorre devido à uma parcela de luz que não é nem transmitida e nem absorvida, e sim refletida pelas interfaces ar-filme e filme-substrato [Trindade15].

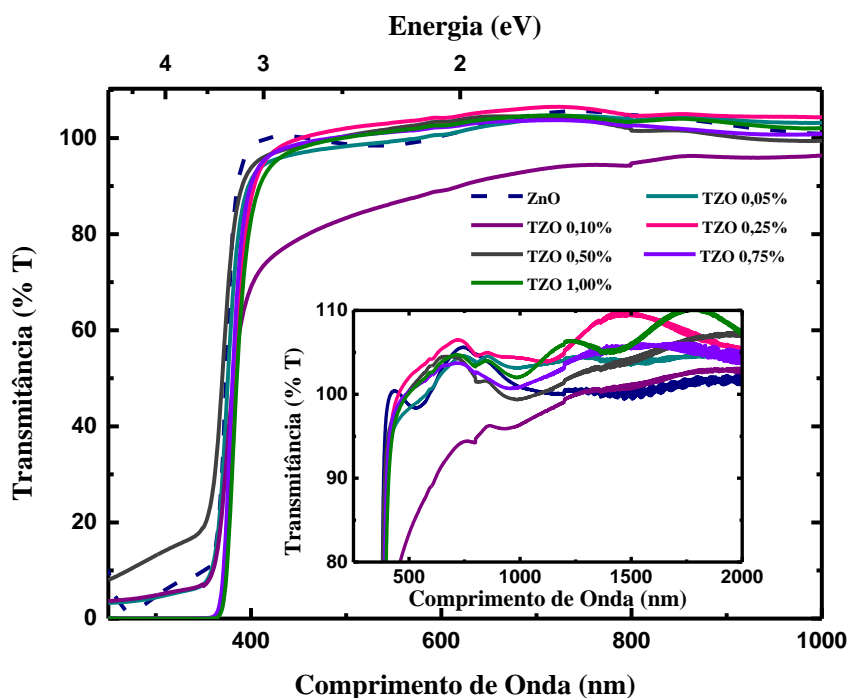


Figura 4.14: Espectros de Transmissão óptica das amostras de ZnO dopadas com Sn

A partir da equação 4.1, extraímos o coeficiente de absorção óptica α das amostras e por meio da equação de Tauc (equação 4.2), citadas anteriormente, realizamos a extrapolação do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ (figura 4.15) para extrair o valor de energia da borda de absorção óptica. No gráfico que apresenta a energia da borda de absorção óptica em função da concentração de Sn (figura 4.15) podemos notar que as amostras dopadas com estanho exibem o efeito de Burstein-Moss (aumento de energia) assim como o conjunto de amostras dopadas com Al apresentaram. Devido à divergência encontrada na literatura quanto ao tipo de condutividade de amostras de ZnO dopadas com Sn, e como não avaliamos nossos filmes quanto ao tipo de condutividade, não foi possível estimar a concentração de portadores por meio da equação de Burstein-Moss.

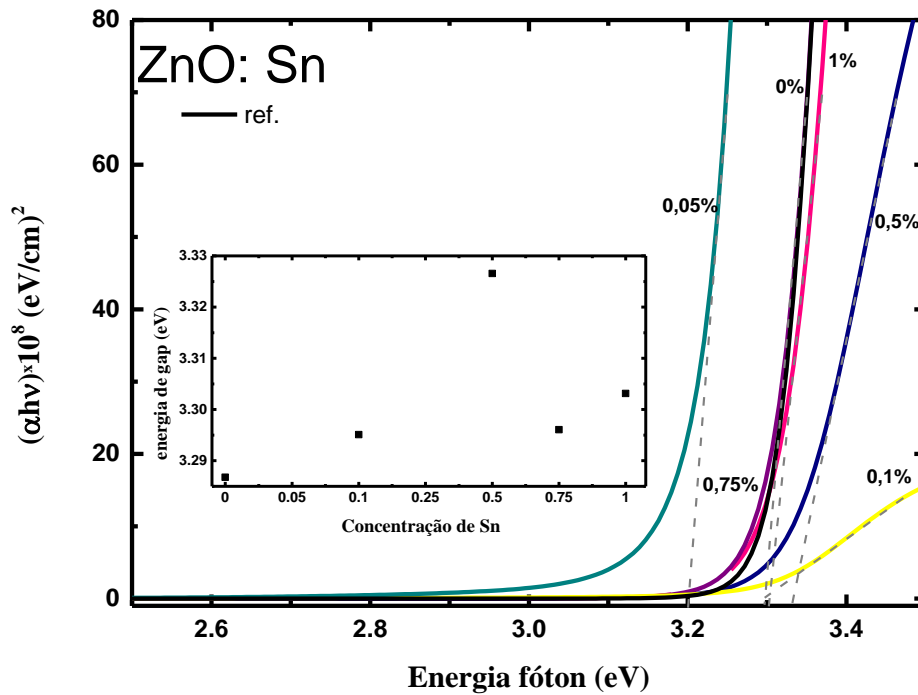


Figura 4.15: Ajuste pela Equação de Tauc para extração da energia da borda de absorção óptica das amostras ZnO: Sn

Na figura 4.16 temos um gráfico em escala logarítmica do coeficiente de absorção α em função da energia do fóton incidente. Identifica-se um região linear associada à absorção do *bandgap* ($\sim 3,2$ eV) em todas as amostras, além disso, a cauda de Urbach é evidentemente pronunciada na amostra com concentração nominal de 0,10% de Sn e discreta para as demais concentrações. Por meio do ajuste da equação 4.4 na região linear entre 2,3 – 3 eV (figura 4.17) extraímos os valores das energias de Urbach (E_U) e α_0 (tabela 4.4).

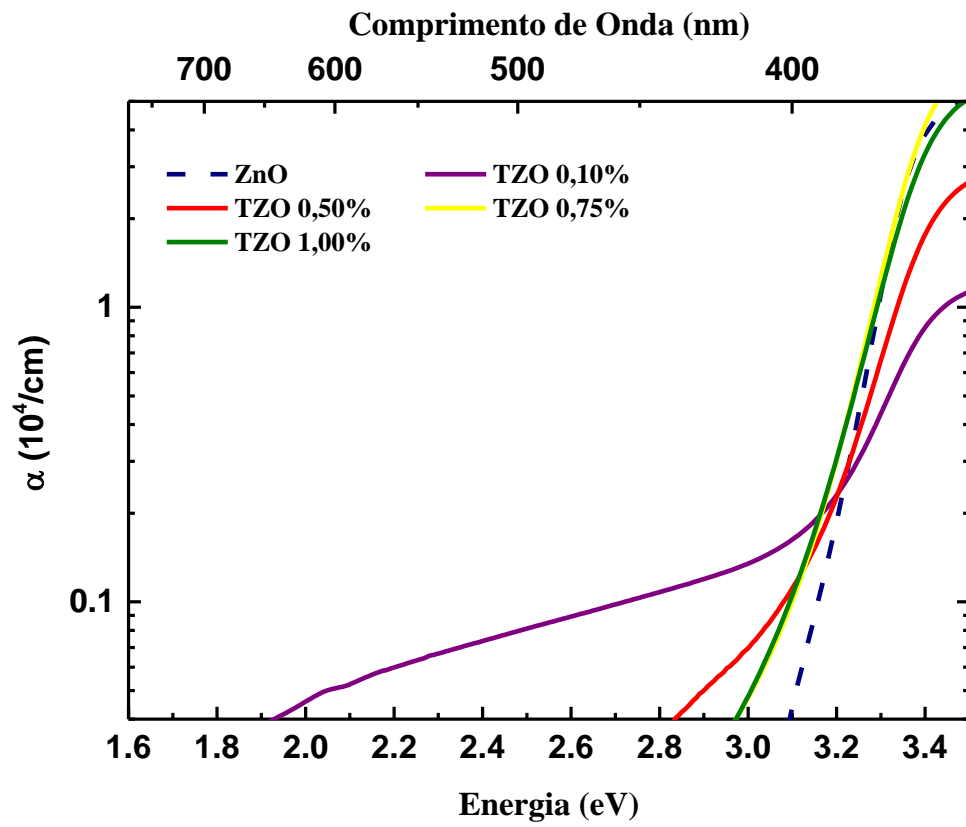


Figura 4.16: Coeficiente de absorção óptico em temperatura ambiente para diferentes dopagens de estanho.

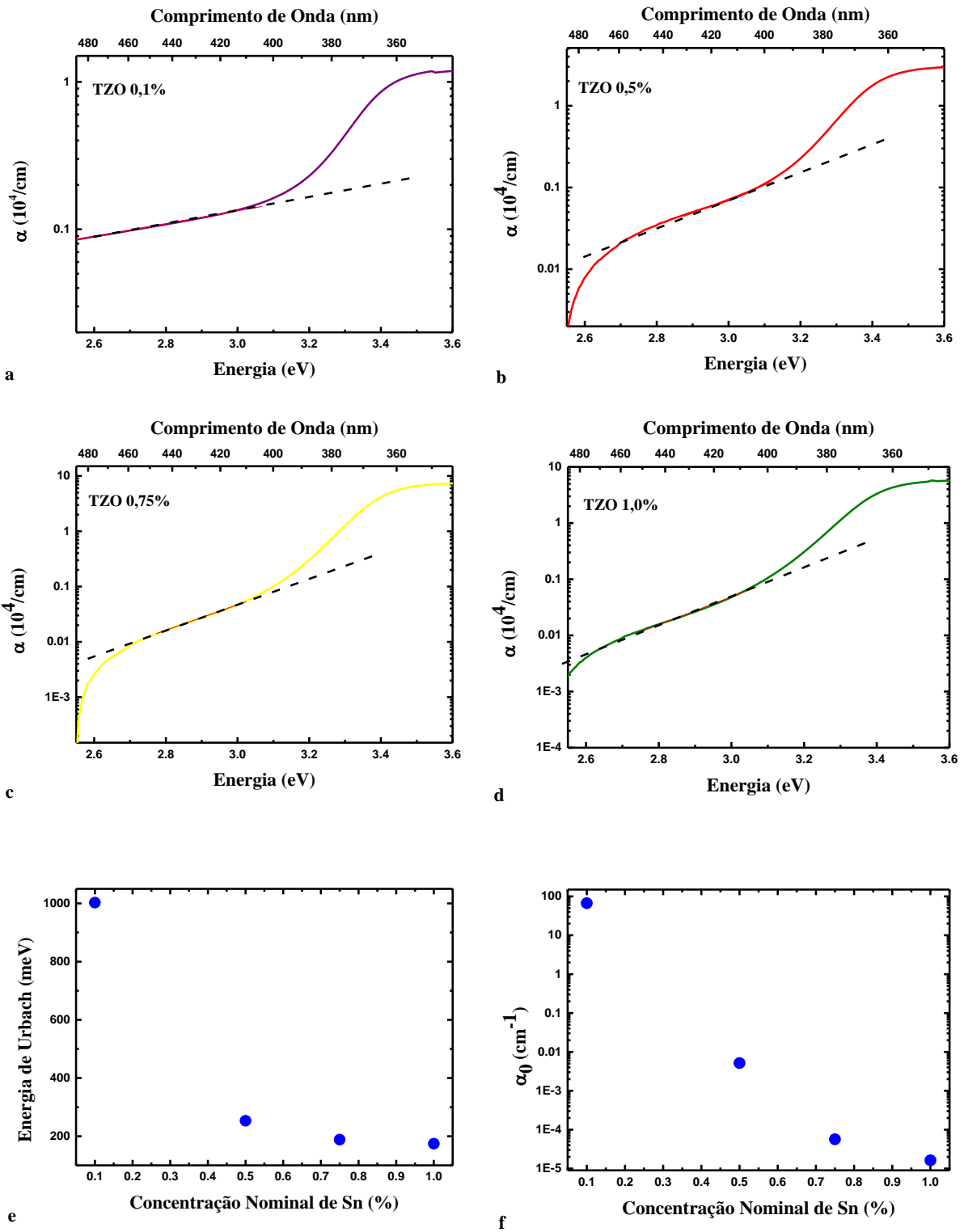


Figura 4.17: Ajuste da equação 4.4 para dados representativos dos filmes ZnO:Sn para concentrações de Sn de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 0,75% e (d) 1,0%. Comportamento da Energia de Urbach (e) e de α_0 (f) em função da concentração de Sn.

Tabela 4.4: Valores da Energia da borda de absorção óptica ($E_{b. abs.}$), Energia e Urbach (E_U) e α_0 para as diferentes dopagens de Sn.

Amostra	$E_{b. abs.}$ (eV)	E_U (meV)	α_0 (cm ⁻¹)
ZnO 0,10% Sn	3,29	1002,8	67,0
ZnO 0,50% Sn	3,33	253,1	0,01
ZnO 0,75% Sn	3,30	188,4	$5,7 \cdot 10^{-5}$
ZnO 1,00% Sn	3,30	174,3	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Na figura 4.18 ilustramos graficamente o comportamento da energia de Urbach e da borda de absorção óptica em função da concentração de Sn. A diminuição de E_U é um indicativo de que pode haver menos estados de defeitos/impurezas populados próximos à banda de condução/valência que poderiam contribuir para a condutividade no ZnO.

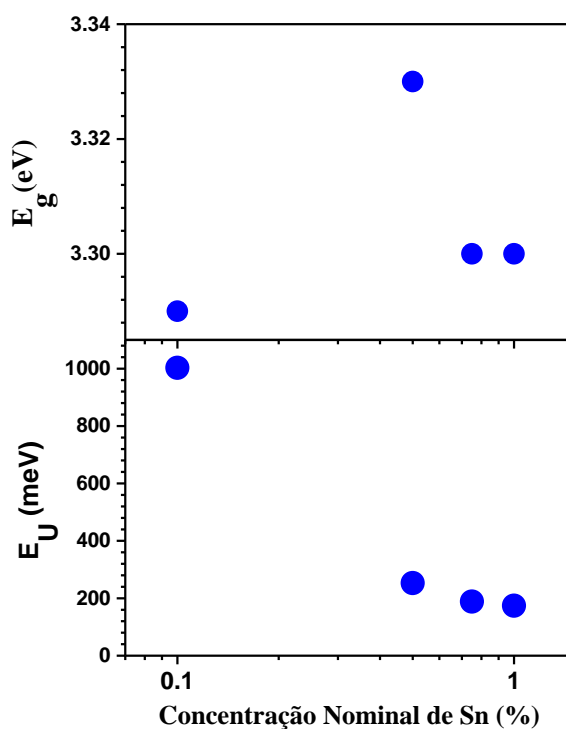


Figura 4.18: Valores da Energia da borda de absorção óptica e da Energia de Urbach em função da concentração de dopagem de estanho extraídos por meio de ajustes.

4.2.2 Fotoluminescência PL

Na figura 4.19, são exibidos os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com estanho a 10 K e temperatura ambiente (300 K). Podemos verificar que com a adição de estanho torna-se evidente uma banda de emissão na região do visível, atribuída a níveis de defeitos dentro da região de *bandgap*. Comparando os espectros à 10 e 300K, com exceção da amostra de 2% de Sn que apresenta um espectro de emissão com bandas largas, é evidente um deslocamento do pico de emissão do NBE para baixas energias (*red shift*).

Ao comparar o comportamento dessas amostras com as dopadas com alumínio percebemos que, em ambos os conjuntos, uma das amostras de baixas concentrações de dopagens, apresenta duas regiões de emissão no visível. Além disso, em concentrações mais elevadas a banda de defeitos é intensificada em baixas temperaturas e sutil em temperatura ambiente. O comportamento desta banda de defeitos e de sua acentuação conforme há acréscimo de estanho é observável na figura 4.20. Identifica-se também, em 10 K, um deslocamento para o azul da banda de NBE de cerca de 100 meV em relação à amostra de referência, e na faixa de 60 e 100 meV à 300 K. É interessante notar que não há influência na posição da banda de NBE quando a concentração de Sn aumenta, diferentemente das amostras que contém Al, fato realçado na figura 4.21 que também mostra a variação de energia da banda de NBE com relação à variação de temperatura para as diferentes concentrações de Sn.

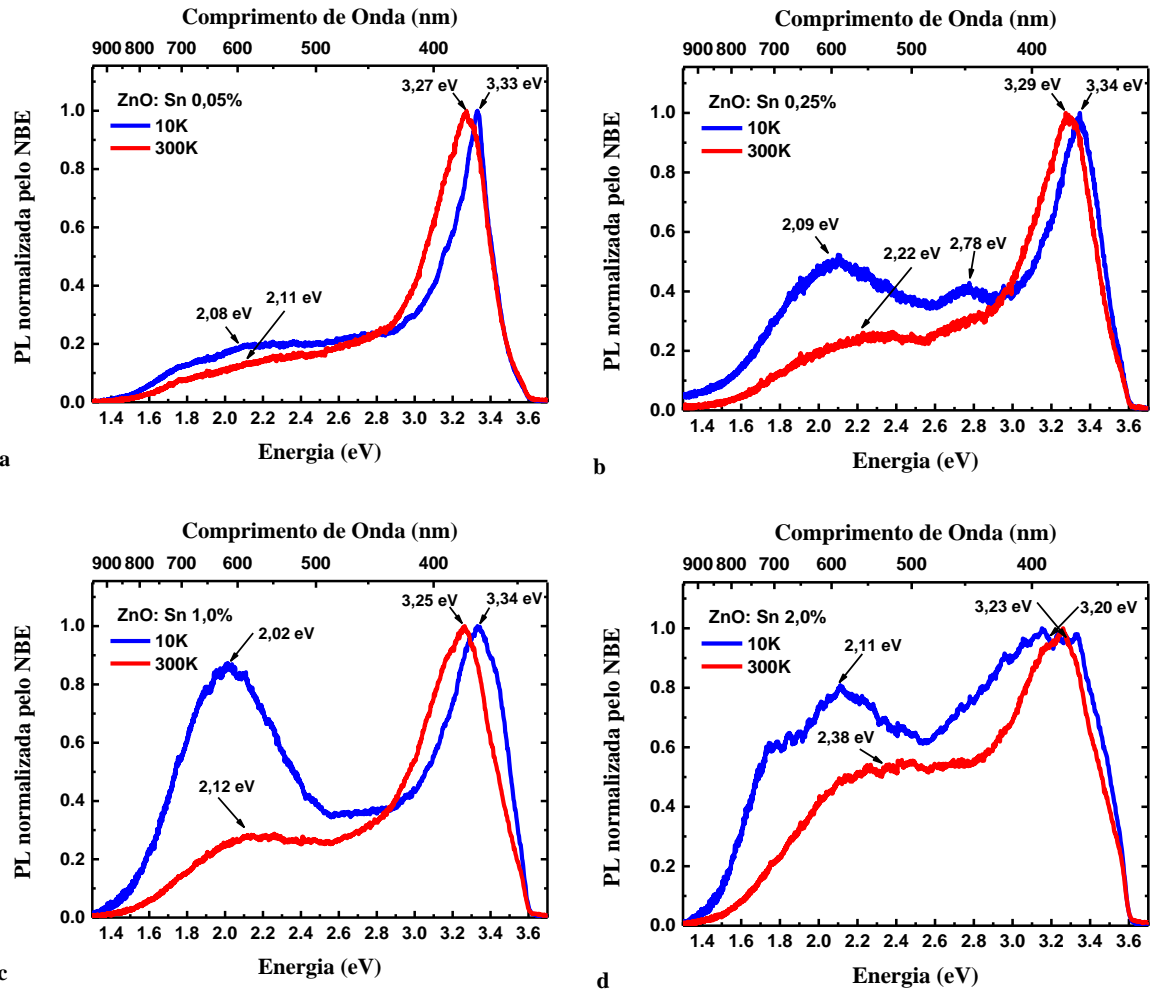


Figura 4.19: Espectros normalizados de PL de ZnO com diferentes concentrações de dopagem de Sn.

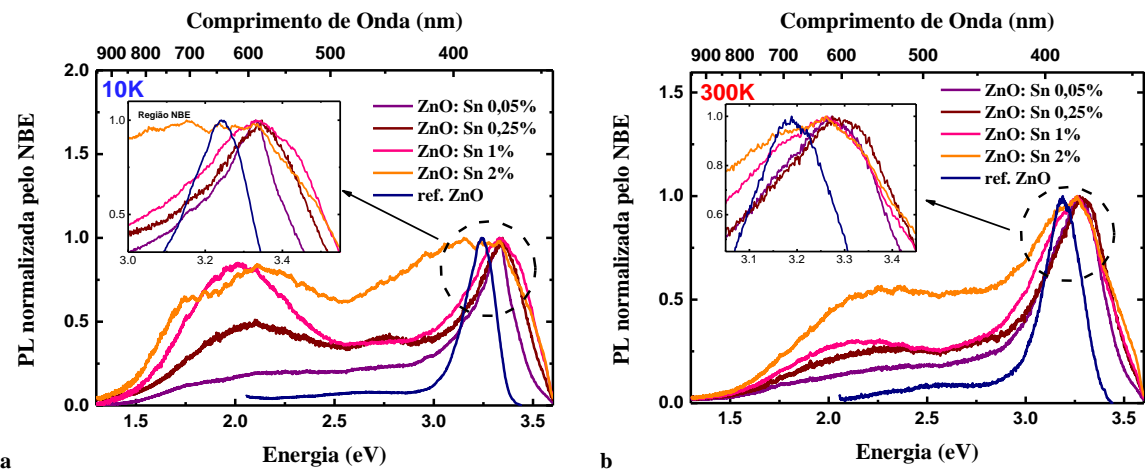


Figura 4.20: Comportamento dos espectros de PL para diferentes concentrações de Sn. Em (a) à 10K e em (b) à 300K.

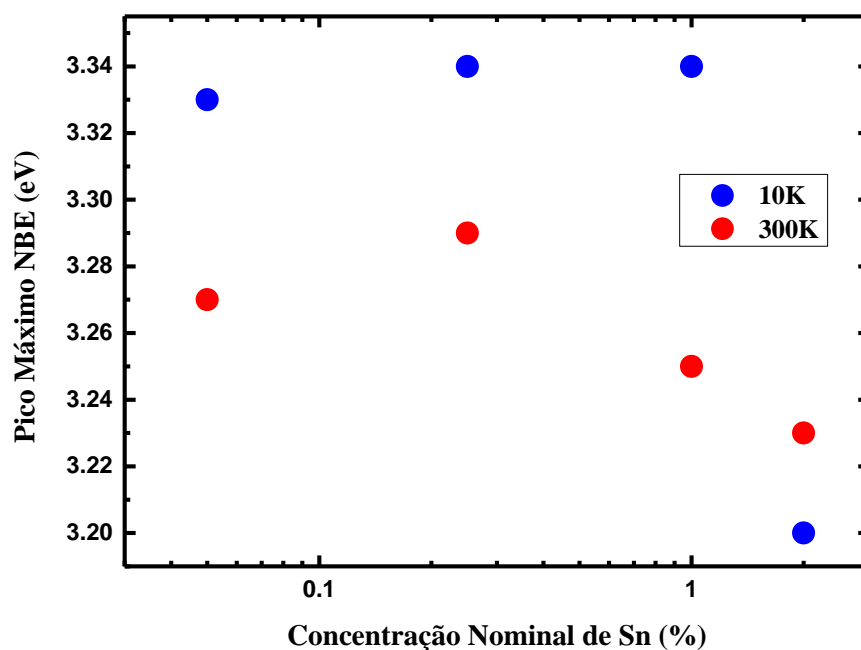
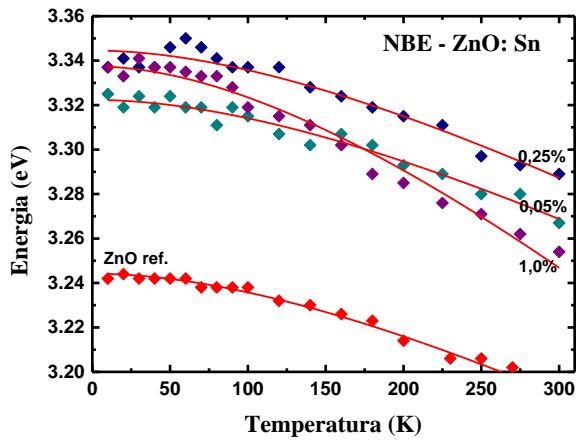


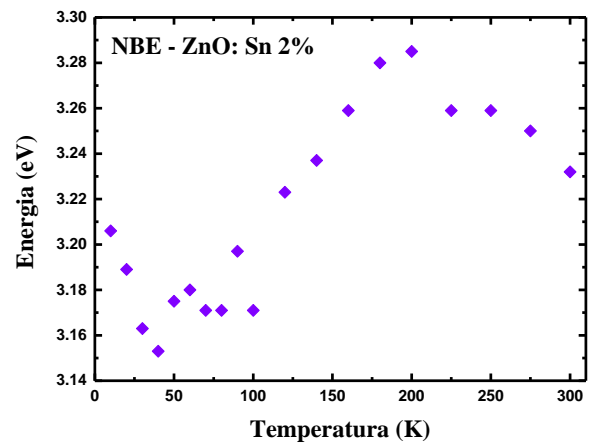
Figura 4.21: Posição de pico máximo do NBE à 10 e 300K em função da concentração de Sn.

Na análise em relação ao pico de energia e a intensidade integrada da região de NBE (figura 4.22-a), temos que o conjunto em análise apresenta comportamento descrito conforme a equação de Varshni (equação 4.5), exceto a amostra ZnO:Sn 2% (figura 4.22-b). Assim como no caso do Al, fixamos o valor de B em 416 K para o ajuste.

É interessante notar que, para esse conjunto de amostras em análise, o valor de E_0 é no mínimo 80 meV superior ao valor da amostra de referência. A figura 4.23 ilustra os parâmetros obtidos a partir do ajuste com os valores de referência teóricos com finalidade de avaliar o comportamento para a coleção conforme adicionamos estanho na solução. Na tabela 4.5 consta os valores de E_0 e da constante a de acordo com ajuste realizado conforme a equação de Varshni.



a



b

Figura 4.22: Posição do pico de energia da banda de NBE em função da temperatura a) das amostras que apresentaram comportamento segundo Varshni e b) da amostra de 2% de concentração nominal de Sn no ZnO.

Tabela 4.5: Parâmetros de ajuste de Varshni da banda de NBE das amostras com Sn.

Amostra	a (meV/K)	E_0 (eV)
ZnO ref.	0,43	3,24
ZnO 0,05% Sn	0,43	3,32
ZnO 0,25% Sn	0,46	3,34
ZnO 1,00% Sn	0,72	3,34

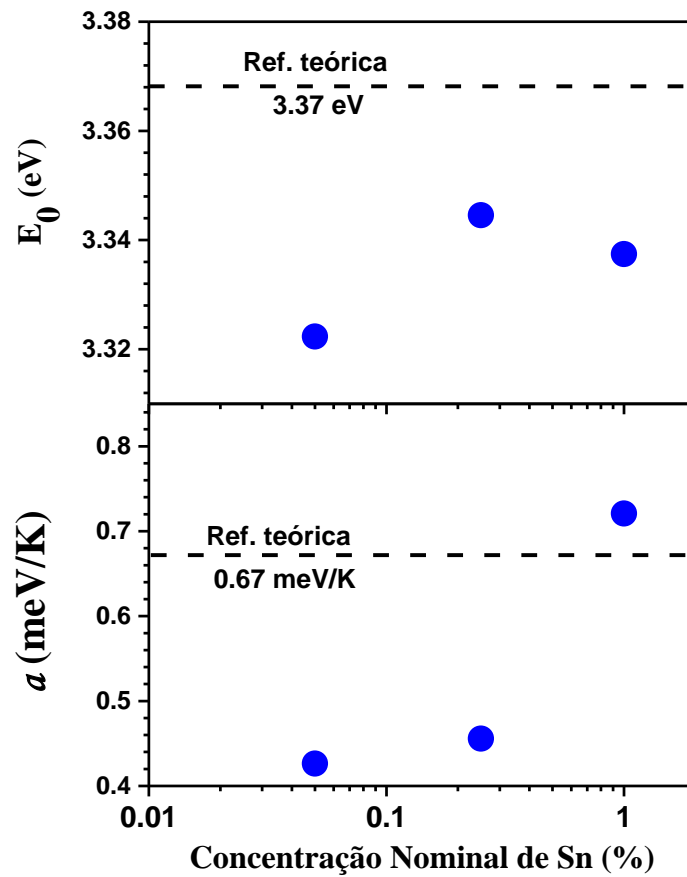


Figura 4.23: Parâmetros de ajuste das amostras ZnO: Sn em comparação com valores teóricos. Em ambos percebemos que ao adicionar estanho os valores dos parâmetros de ajuste se aproximam dos valores de referência.

A seguir, na figura 4.24, ilustramos a área integrada em função do inverso da temperatura, para averiguarmos se há um comportamento em concordância com a equação de Arrhenius e, para os casos positivos, extrairmos o valor da energia de ativação.

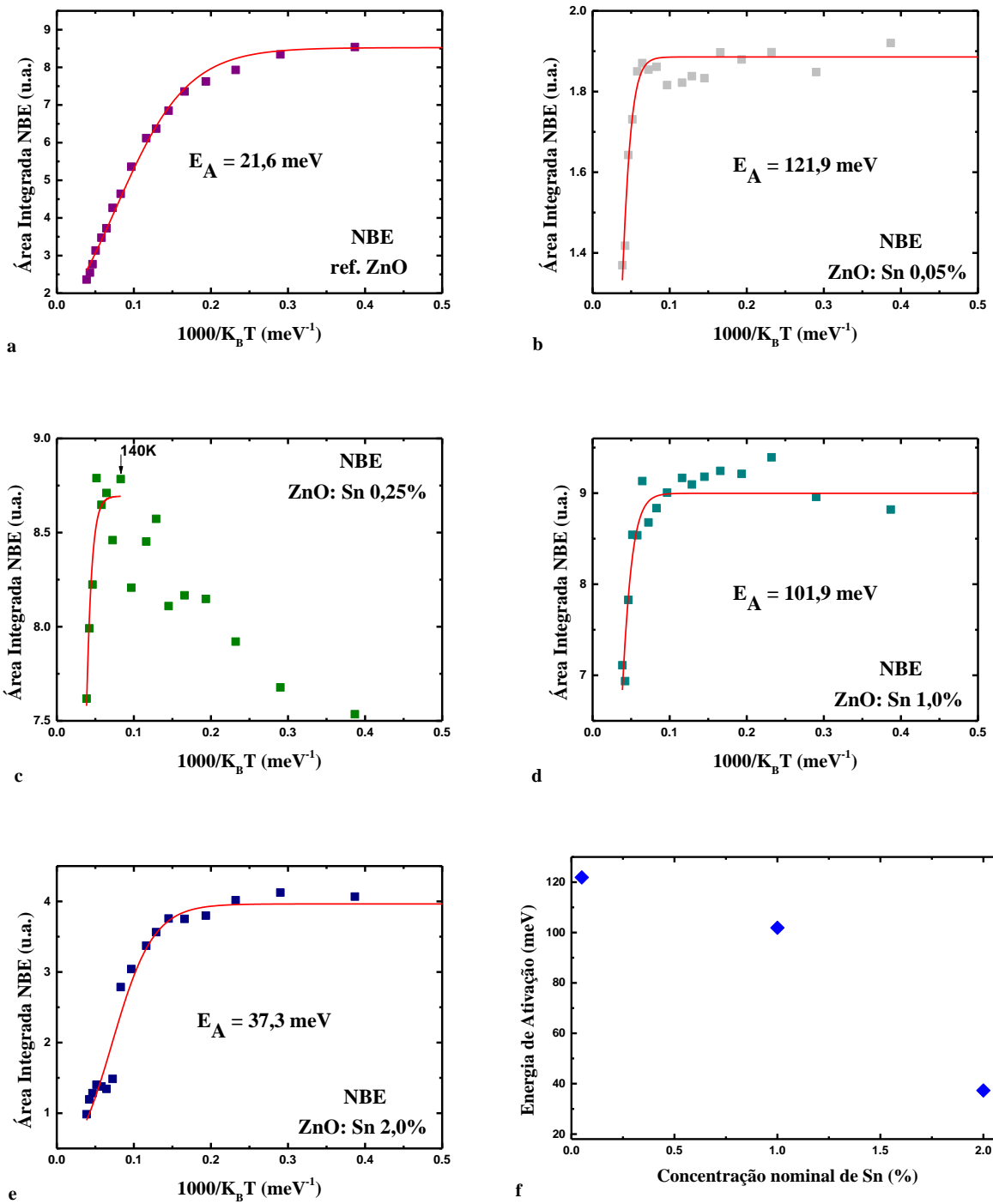


Figura 4.24: Área integrada dos filmes ZnO: Sn em função do inverso da temperatura da banda de NBE. Ajuste conforme equação de Arrhenius (linha vermelha).

A amostra de 0,25% de estanho apresenta comportamento que pode ser descrito pela equação de Arrhenius a partir de 140K, provavelmente até chegar a esse valor a amostra apresenta portadores aprisionamento devido a *traps*. As demais são descritas totalmente pela equação de Arrhenius e podemos notar um decréscimo no valor da

energia de ativação conforme a concentração de dopagem evolui, sendo que as amostras de concentrações nominais de 0,05 e 1,00% de Sn apresentam valores superiores à energia de ligação excitônica do ZnO (60 meV) e a de 2,00% apresenta valor inferior à 60 meV.

4.2.3 - Correlações

Para as medidas de fotoluminescência que realizamos, apenas algumas das amostras foram selecionadas e a escolha foi feita de modo que permitisse investigar algum comportamento conforme houvesse acréscimo na concentração de dopagem. Este fato, aliado ao de que não temos os valores das espessuras das amostras de 0,05, 0,25 e 2,0% de Sn, conforme indicamos na tabela 3.2, nos impedem de fazer algumas comparações entre os resultados obtidos pelas duas técnicas que foram utilizadas na caracterização óptica.

Na figura 4.25 apresentamos os valores estimados para (a) o valor da energia da borda de absorção óptica e emissão em 300 K, e (b) o *bandgap* em 0 K obtido através do ajuste de Varshni. Como no caso do Al, os fótons absorvidos possuem energias maiores do que os fótons emitidos na PL, indicando um possível mecanismo de dopagem à medida em que aumenta-se a concentração de Sn. Entretanto, a energia de emissão diminui a partir do aumento da concentrações de Sn em 300K. O *bandgap* estimado para 0 K aumenta, aproximando do valor teórico previsto para o ZnO.

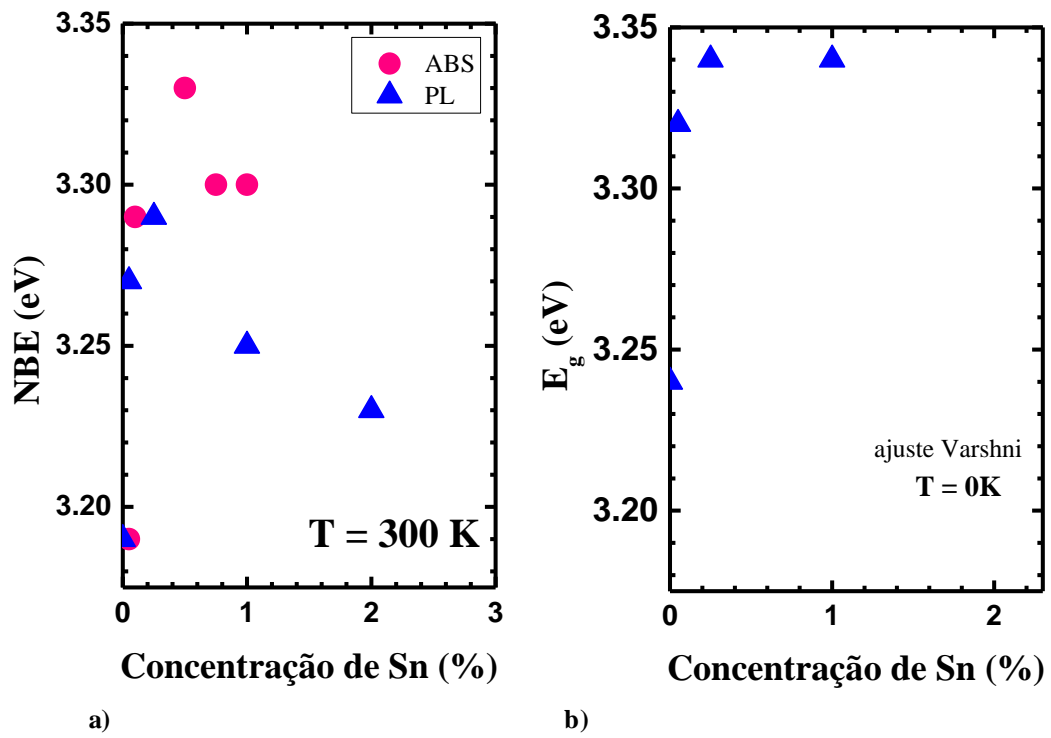


Figura 4.25: (a) valores da energia dos fótons absorvidos e emitidos à 300 K em função da concentração de Sn. (b) valor estimado para a energia de *bandgap* por meio da equação de Varshni nos dados de PL.

Capítulo 5

Investigação Elétrica Preliminar

A partir da motivação e perspectiva futura em constituir uma homojunção pn de ZnO por meio do processo de dopagem, é fundamental a caracterização elétrica dos nossos filmes. Neste capítulo apresentamos alguns resultados preliminares nesta direção.

5.1 Curvas I-V

Trata-se do gráfico da corrente elétrica medida em função da tensão que é aplicada à amostra. Uma característica quanto a polarização de diodos é que em polarização direta o diodo conduz corrente elétrica e com polarização reversa praticamente não conduz, a este comportamento é dado o nome de retificador. Através de um diodo Schottky, podemos estimar a densidade de impurezas ionizadas e compensadas ($N_D^+ - N_A^-$).

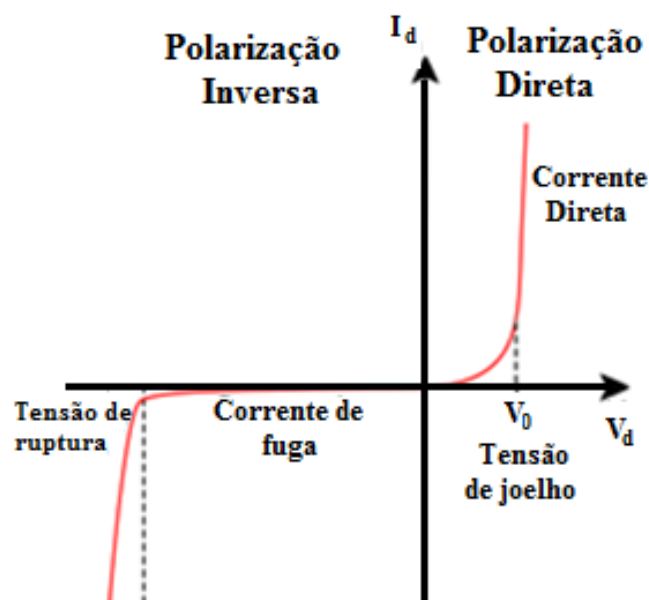


Figura 5.1: Curva característica de um diodo no escuro.

Para a realização dessa análise preliminar, contamos com a colaboração e uso do laboratório NanoLab, com a orientação do Professor Adenilson José Chiquito do Departamento de Física da UFSCar. As junções metal-semicondutor (contato Schottky) foram feitas entre nossas amostras (semicondutor) e o ouro (metal que usamos como contato Schottky) para investigar o comportamento da junção.

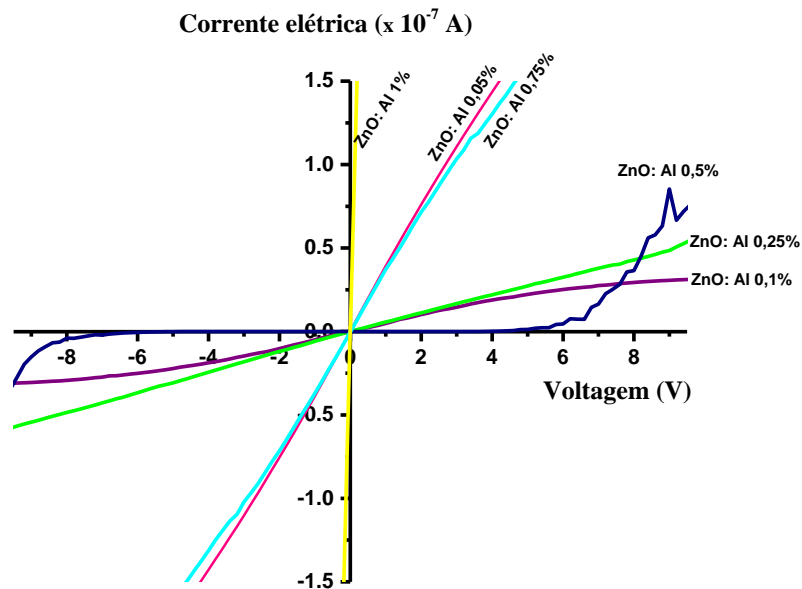


Figura 5.2: Curva IV das amostras de ZnO dopada com Al.

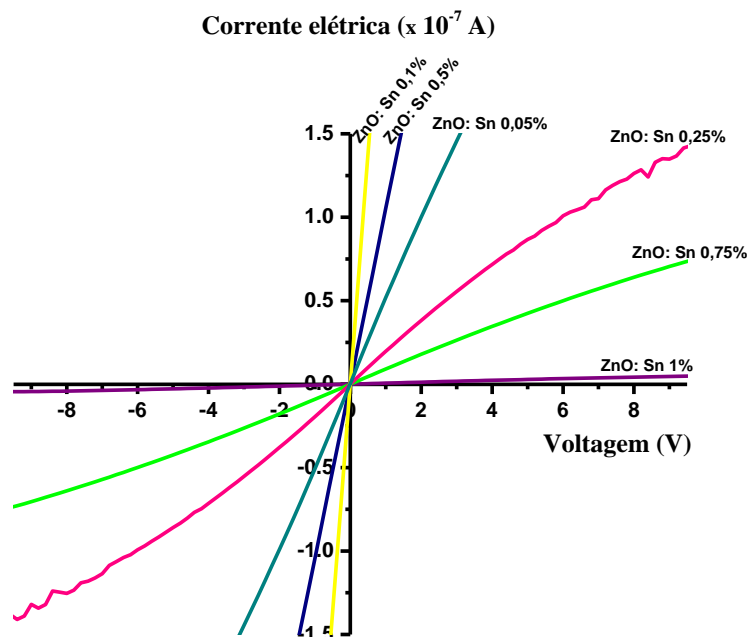


Figura 5.3: Curva IV das amostras de ZnO dopada com Sn.

O comportamento interessante para nossa proposta é um comportamento retificador, nota-se que apenas o contato Schottky constituído pela amostra de óxido de zinco dopada com 0,5% de Al (porcentagem nominal) apresentou tal comportamento, sendo assim, extraímos o valor de 6,3V para a tensão de joelho deste contato. O comportamento quase que ôhmico para as outras amostras é atribuído a causas que ainda devem ser melhor investigadas, mas que possivelmente estão associadas às propriedades de superfície das amostras tal como preparadas.

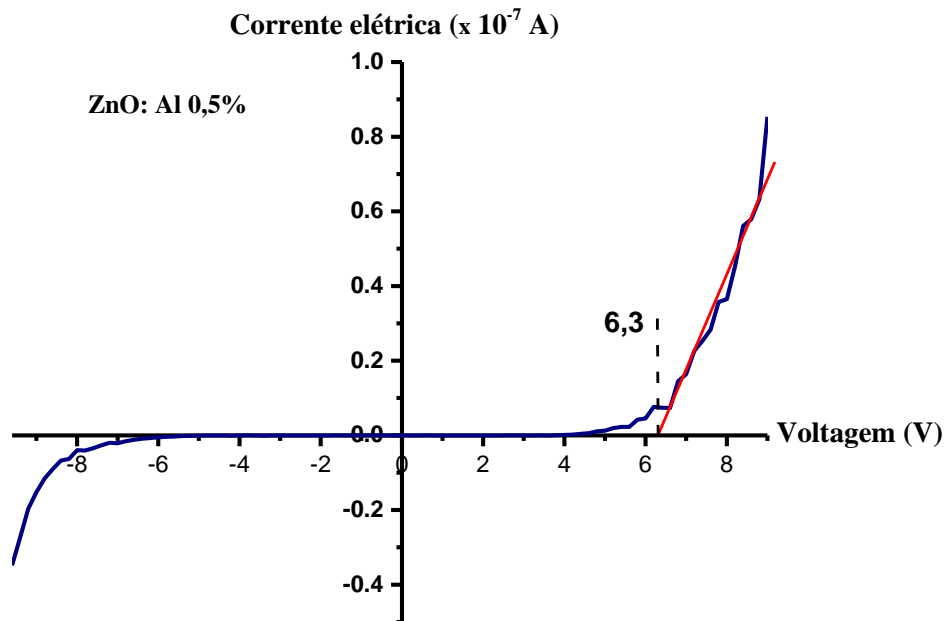


Figura 5.4: Curva corrente-tensão para a amostra que apresentou comportamento retificador com contato Schottky de Au.

5.2 Capacitância Elétrica

Com a amostra cujo contato Schottky apresentou comportamento retificador, seguimos a investigação elétrica por meio de medida de capacitância elétrica, a fim de estimar a densidade (N) de impurezas ionizadas e compensadas ($N_D^+ - N_A^-$). Na figura 5.5 apresentamos o comportamento do inverso da capacitância ao quadrado em função da tensão aplicada e a sua derivada por área.

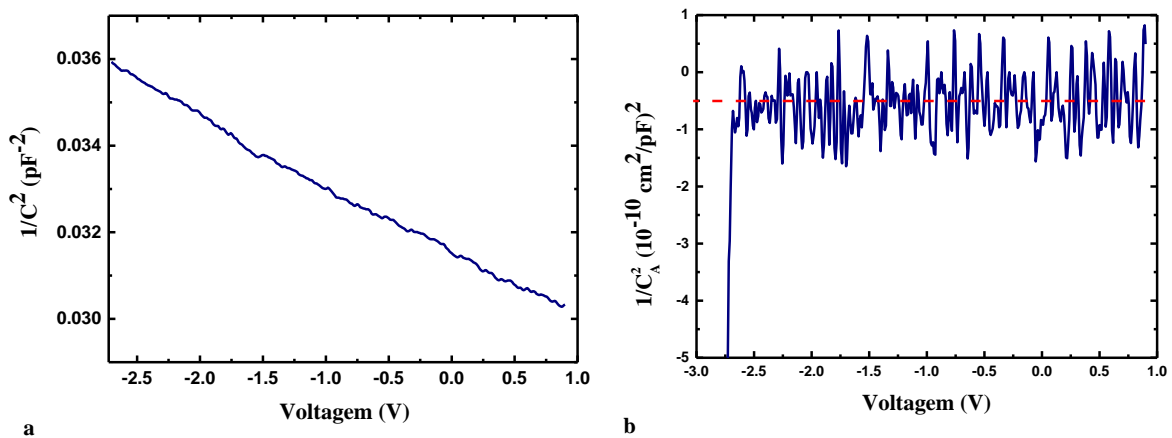


Figura 5.5: (a) Inverso da Capacitância elétrica ao quadrado e (b) derivada do inverso da capacitância por área ao quadrado.

A relação existente entre a derivada do inverso da capacitância por área e a concentração de dopagem a partir da expressão (5.1), extraída de [Sze07]

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{1}{C_A^2} \right) = \frac{-2}{q \epsilon_s N} \quad (5.1)$$

Sendo:

C_A : capacitância por área

q : carga eletrônica = $1,6 \times 10^{-19}$ C

ϵ_s : permissividade elétrica do semicondutor (para o ZnO = $8,854 \cdot 10^{-2}$ pF/cm)

N : concentração de dopagem

Permite obter a concentração de impurezas ionizadas na superfície, que no caso do tipo-n, equivale a $(N_D^+ - N_A^-) > 0$. Em nosso caso, obtivemos o valor de $2,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para a amostra de óxido de zinco dopada nominalmente com 0,5% de alumínio.

Conclusões

Neste trabalho, realizamos um estudo de filmes finos de óxido de zinco, dopado com alumínio (ZnO: Al) e estanho (ZnO: Sn) desde sua síntese, dada pela técnica de spray pirólise, até a investigação de suas propriedades estruturais, ópticas e elétricas. Os filmes foram produzidos com concentração nominal de dopantes entre 0,01 e 2,0 %. A molaridade empregada para a deposição dos filmes foi de $4 \cdot 10^{-3}$ M e, utilizando soluções precursoras aquosas com solutos a base de acetato de zinco, cloreto de alumínio e cloreto de estanho.

A caracterização estrutural foi realizada a partir dos dados extraídos pela técnica de Difração de Raios-X, os resultados mostram que independente da concentração nominal de dopagem nossos filmes apresentam estrutura cristalina do tipo hexagonal wurtzita com orientação preferencial no plano (002) de acordo com o coeficiente de textura. As amostras de ZnO: Al exibem volume abaixo da referência para o ZnO puro, e também, uma redução no valor do parâmetro de rede c à medida que a concentração de Al supera 0,25%, situações estas, que indicam um decréscimo no tamanho da célula unitária do ZnO, fato consequente de uma substituição bem sucedida do zinco pelo alumínio na rede cristalina. O raio iônico do átomo de Sn é superior ao raio iônico de Al, e os valores do volume e parâmetros de rede das amostras dopadas com Sn aproximam aos valores teóricos reportados para o ZnO, o que nos faz pressupor que átomos de Sn substituíram com sucesso os átomos de Zn na rede. Quanto a qualidade cristalina das amostras estão em conformidade com os resultados dos trabalhos de outros membros do grupo de pesquisa.

Os resultados de absorção exibem uma banda de absorção em torno de 3,2 eV correspondente à absorção fundamental do ZnO e uma em mais baixas energias, entre 2,4 e 3,0 eV. Em um gráfico de escala logarítmica do coeficiente de absorção óptica (α) em função da energia do fóton ($h\nu$), essa região é conhecida como cauda de Urbach e sua absorção é correspondente à bandas de defeitos próximas da banda de condução ou valência. Essa cauda é fortemente pronunciada na amostra de 0,05% de Al, apresentando valor superior aos encontrados na literatura. Nossas amostras com Al apresentam um aumento na energia da borda de absorção óptica à medida que a concentração de Al aumenta, fato que nos possibilitou estimar a concentração de portadores utilizando a equação de Burstein-Moss. A energia da borda de absorção

óptica obtida para a menor concentração é de 3,23 eV e de 3,26 eV para a de maior concentração, porém a amostra que apresenta maior energia de borda de absorção extraída pela equação de Tauc é a de 0,5% de Al, apresentando valor de 3,31 eV. A amostra de 0,5% de Al apresentou como estimativa de concentração de portadores o valor de $2,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. O efeito de Burstein-Moss observado sugere que o Al está sendo bem incorporado pela rede cristalina e também que está diminuindo a resistividade dos nossos filmes.

As medidas de fotoluminescência exibem emissões na região ultravioleta e no visível. A emissão que ocorre no ultravioleta corresponde à região de NBE e está em concordância com os dados dos espectros de absorção, já as emissões no visível são atribuídas à defeitos dentro do *bandgap*. Nos espectros de PL notamos que o pico do UV sofre desvio para mais baixas energias com o aumento da temperatura e que os picos da região visível se desviam para valores mais altos de energia. A dependência do pico máximo de energia da banda de NBE obedece o modelo de Varshni, apresentando um crescimento no valor de *bandgap* à medida que o Al é adicionado. Para a amostra de maior concentração de Al foi estimado $E_g = 3,34 \text{ eV}$, cerca de 100 meV acima do valor da amostra de ZnO puro.

A caracterização óptica realizada com as amostras dopadas com Sn mostram que nossos filmes apresentam caráter transparente, com transmitância superior à 90% e banda de absorção correspondente à absorção fundamental do ZnO. A cauda de Urbach é evidentemente pronunciada na amostra de 0,10% de Sn, apresentando o valor de 1002,8 meV. Nas demais amostras, essa cauda é sutil, e os valores de E_U estão compreendidos entre 170 à 260 meV. A estimativa da energia da borda de absorção óptica pela equação de Tauc aponta que o conjunto das amostras dopadas com Sn exibem o efeito de Burstein-Moss. No entanto, o fato de não termos caracterizado nossos filmes quanto ao tipo de condutividade, nos impede de estimar a concentração de portadores devido à divergência quanto o tipo de condutividade encontrado na literatura para ZnO: Sn.

Os espectros de PL para o sistema ZnO: Sn revelam que as emissões na região visível (defeitos) se tornam mais evidentes conforme a concentração de Sn se eleva. Também observamos o deslocamento do pico de NBE para baixas energias com o aumento da temperatura, com exceção da amostra de 2,0% de Sn. Não há indícios de que a concentração de Sn influencie na posição da banda de NBE nas nossas amostras pelos resultados analisados.

Junções metal-semicondutor (contato Schottky) foram realizadas utilizando nossas amostras e ouro para uma investigação elétrica preliminar. A junção resultante da amostra ZnO: Al 0,5% foi a única que apresentou comportamento retificador da corrente elétrica em função da tensão aplicada, o que nos levou a realizar medida de capacitância elétrica. Da curva IV da amostra em questão, extraímos o valor de 6,3 V como tensão de joelho do contato, e da análise do resultado da medida de capacitância elétrica estimamos uma concentração de dopagem da ordem de 10^{17} cm^{-3} .

Quanto as características pretendidas inicialmente, nossos filmes apresentam alta transparência óptica e a dopagem exibe uma redução da resistividade dos nossos filmes. Para efeitos de aplicações como TCO alguns pontos deverão ser mais investigados e permanecem como perspectivas futuras. Dentre as perspectivas futuras destacam-se o estudo da diminuição da resistividade nos filmes para concentrações de Al superiores à 1,0%, realizar caracterizações que permitam aferir o tipo de condutividade das nossas amostras. Também pode ser considerado um estudo das consequências que o tratamento térmico pode produzir nas amostras que compõe este trabalho e a produção de dispositivos protótipos.

Referências

- [**Ayouchi03**] Ayouchi, R.; Martin, F.; Leinen, D.; Ramos-Barrado, J. R. – *Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon* – Journal of Crystal Growth 247 (2003) 497–504.
- [**Bäedeker07**] Bäedeker, K. – *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen* – Annalen der Physik 327, (1907) 749-766.
- [**Belahssen15**] Belahssen, O.; Temam, H. B.; Lakel, S.; Benhaoua, B.; Benramache, S.; Gareh, S. – *Effect of optical gap energy on the Urbach energy in the undoped ZnO thin films* - Optik 126 (2015) 1487–1490.
- [**Burstein54**] Burstein, E. – *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb* – Physical Review, v. 93, n. 3, p. 632-633, 1954.
- [**Campos10**] Campos, L. C. – *Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte opto(eletrônico)* – Tese pela Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [**Castro13**] e Castro, T. J. – *Estudo das propriedades estruturais do nanocompósito $(CoFe_2O_4)_x+(ZnO)_{1-x}$* – Dissertação pela Universidade de Brasília, 2013.
- [**Clatot11**] Clatot, J.; Campet, G.; Zeinert, A.; Labrugere, C.; Rougier, A. – *Room temperature transparent conducting oxides based on zinc oxide thin films* – Applied Surface Science 257 (2011) 5181–5184.
- [**Chahmat14**] Chahmat, N.; Souier, T.; Mokri, A.; Bououdina, M.; Aida, M. S.; Ghers, M. – *Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin Films* – Journal of Alloys and Compounds 593 (2014) 148–153
- [**Chopra83**] Chopra, K. L., Major S.; Pandya, D. K. – *Transparent conductors – a status review* – Thin Solid Films, 102 (1983) 1 – 46
- [**Chouchene17**] Chouchene, B.; Chaabane, T. B.; Mozet, K.; Girot, E.; Corbel, S.; Balan, L.; Medjahdi, G.; Schneider, R. – *Porous Al-doped ZnO rods with selective adsorption properties* – Applied Surface Science 409 (2017) 102–110
- [**de Castro16**] de Castro, S.; dos Reis, S. L.; Rodrigues, A. D.; de Godoy, M. P. – *Defects-related optical properties of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films* - Materials Science and Engineering B 212 (2016) 96–100.

- [**da Silva17**] da Silva, D. S. – *Filmes Finos do sistema $Zn_{1-x}Cu_xO$ crescidos por Spray Pirólise* – Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- [**Djurisic06**] Djurisic, A. B. e Leung, Y. H. – *Optical Properties of ZnO Nanostructures* – small, 2, No. 8-9 (2006) 944 – 961
- [**Dong09**] Dong, G.; Zhang, M.; Zhao, X., Li, Y.; Yan, H. – *Influence of working gas pressure on structure and properties of CuAlO₂ films* – Journal of Crystal Growth 311 (2009) 1256–1259
- [**Fan06**] Fan, W. J.; Abiyasa, A. P.; Tan, S. T.; Yu, S. F.; Sun, X. W.; Xia, J. B.; Yeo, Y. C.; Li, M. F.; Chong, T. C. – *Electronic structures of wurtzite ZnO and ZnO/MgZnO quantum well* - Journal of Crystal Growth 287 (2006) 28–33
- [**Fortunato07**] Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H. e Paine, D. C. – *Transparent Conducting Oxides for Photo voltaics* – MRS BULLETIN v. 32 – Março/2007.
- [**Golshahi09**] Golshahi, S.; Rozati, S. M.; Martins, R.; Fortunato, E. – *P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration* – Thin Solid Films 518 (2009) 1149–1152
- [**Kheirandish13**] Kheirandish, N. e Mortezaali, A. – *Ultraviolet/visible photodiode of nanostructure Sn-doped ZnO/Si heterojunction* – Appl. Phys. 113, 183103 (2013)
- [**Kim12**] Kim, S.; Seok, H.; Lee, H.; Lee, M.; Choi, D.; Chai, K. – *Fabrication of transparent p-n junction diode based on oxide semiconductors deposited by RF magnetron sputtering* – Ceramics International 38S (2012) S623–S626.
- [**Kim18**] Kim, J. H.; Seong, T. Y.; Ahn, K. J.; Chung, K. B.; Seok, H. J.; Seo, H. J.; Kin, H. K. – *The effects of film thickness on the electrical, optical, and structural properties of cylindrical, rotating, magnetron-sputtered ITO films* – Applied Surface Science 440 (2018) 1211–1218.
- [**Kittel78**] Kittel, C. – *Introdução à Física do Estado Sólido* – 5ª edição – Editora Guanabara Dois S. A. – Rio de Janeiro, 1978.
- [**Kumar18**] Kumar, K. D. A.; Ganesh V.; Mohd, S.; AlFaify, S. – *Effect of different solvents on the key structural, optical and electronic properties of sol-gel dip coated AZO nanostructured thin films for optoelectronic applications* – J Mater Sci: Mater Electron (2018) 29:887–897
- [**Liu18**] Liu, Z. e Yang, P. – *Optoelectronic performances on different structures of Al-doped ZnO* - J Am Ceram Soc. (2018); 101:5615–5626.

- [**Mallick18**] Mallick, A. e Basak D. – *Revisiting the electrical and optical transmission properties of co-doped ZnO thin films as n-type TCOs* – Progress in Materials Science 96 (2018) 86–110
- [**Ni09**] Ni, J.; Zhao, X.; Zheng J.; Zhoa J.; Liu, B. – *Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films* – Acta Materialia 57 (2009) 278–285.
- [**Nripasrre16**] Nripasrre, N.; Deepak, N. K. – *Structural, optical and electrical properties of Sn-N codoped p type ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique for diode applications* – Materials Science and Engineering B 211 (2016) 121–127.
- [**Özgür05**] Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. – *A comprehensive review of ZnO materials and devices* – Journal of Applied Physics 98, 041301 – 2005.
- [**Papadopoulou08**] Papadopoulou, E. L.; Viskadourakis, Z. A.; Pennos, A. V.; Huyberechts, G.; Aperathitis, E. – *The effect of deposition parameters on the properties of SrCu₂O₂ films fabricated by pulsed laser deposition* – Thin Solid Films 516 (2008) 1449–1452
- [**Ramirez16**] Ramirez, Y. J. O. – *Síntese e caracterização de filmes do sistema Zn_(1-x)Co_xO obtidos por spray pirólise* – Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [**Romero06**] Romero R.; Leinen D.; Dalchiele, J. ;R. Ramos-Barrado Martín, F. – *The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis* - Thin Solid Films 515 (2006) 1942–1949.
- [**Roth81**] Roth, A. P.; Webb, J. B.; Williams, D. F. – *ABSORPTION EDGE SHIFT IN ZnO THIN FIL~ AT HIGH CARRIER DENISITIES* – Solid State Communications, Vol.39 (1981) pp.1269-1271.
- [**Sanal13**] Sanal, K. C. e Jayaraj, M. K. – *Growth and characterization of tin oxide thin films and fabrication of transparent p-SnO/n-ZnO p-n hetero junction* – Materials Science and Engineering B 178 (2013) 816– 821.
- [**Shannon76**] Shannon, R. D. – *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* A32, 751 (1976).
- [**Sun17**] Sun, J. e Jasieniak, J. J. – *Semi-transparent solar cells* – J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (2017).

[Sze07] Sze, S. M. e Kwok, K. Ng – *Physics of Semiconductor Devices* – 3ª edição – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.

[Trindade15] Trindade, N. M. – *INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ZnO e ZnO:Al* – Tese pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2015.

[Wang06] Wang, R. C.; Liu, C. P.; Huang, J. L.; Chen, S. J. – *Single-crystalline AlZnO nanowires/nanotubes synthesized at low temperature* – Appl. Phys. Lett. 88, 023111 (2006).

[Zhang96] Zhang, D. H. e Ma, H. L. – *Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide flms* – Appl. Phys. A 62 (1996) 487-492.