

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

Yina Julieth Onofre Ramirez

*Síntese e caracterização de filmes do sistema  
 $Zn_{(1-x)}Co_xO$  obtidos por spray pirólise*

São Carlos - SP  
Março - 2016

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

**Yina Julieth Onofre Ramirez**

*Síntese e caracterização de filmes do sistema  
 $Zn_{(1-x)}Co_xO$  obtidos por spray pirólise*

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  
Março - 2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O589s Onofre Ramirez, Yina Julieth  
Síntese e caracterização de filmes do sistema  
Zn(1-x)Co<sub>x</sub>O obtidos por spray pirólise / Yina  
Julieth Onofre Ramirez. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
80 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Semicondutor magnético diluído. 2. Óxido de  
Zinco. 3. Spintrônica. 4. Spray pirólise. I. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

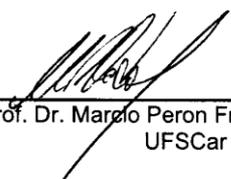
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

**Folha de Aprovação**

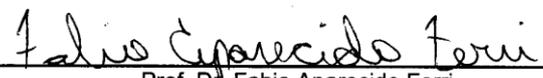
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Yina Julieth Onofre Ramirez, realizada em 09/03/2016:



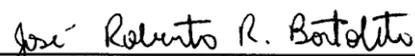
---

Prof. Dr. Marcelo Peron Franco de Godoy  
UFSCar



---

Prof. Dr. Fabio Aparecido Ferri  
UFSCar



---

Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto  
UNESP

*Em memória de minha mãe*

# Agradecimentos

Ao professor Marcio Peron Franco de Godoy, pela orientação, ensinamentos, paciência e ajuda durante esses dois anos, sem você não haveria essa dissertação.

Ao professor Ariano Rodrigues, do DF-UFSCar, pela colaboração com as medidas de transmitância e absorbância óptica.

Ao professor Francisco das Chagas, do IFGW-UNICAMP, pelas medidas de espessura dos filmes.

A Natália pela colaboração com as medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Aos integrantes do grupo GOMA, professores e estudantes. Em especial à Suelen, pela amizade e grande ajuda no laboratório.

A Deus por fazer possível tudo na minha vida.

Aos integrantes da gaiola por me ajudar e aguentar durante esse tempo. Em especial à Andrea por ser minha irmã aqui no Brasil.

Aos amigos que fiz em São Carlos, Cesar, Erika e Felipe, pelas conversas e ajuda. Em especial à Diana por fazer-me rir e distrair sempre.

Ao Nelson, por todo seu apoio e acreditar sempre em mim.

A minha irmã por sempre me ajudar e apoiar.

Aos amigos de Campinas por todas as loucuras e grandes momentos que vivemos juntos. Em especial à Tamires por todos os ensinamentos.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro e aos membros da Banca Examinadora que aceitaram de imediato contribuir para este trabalho.

Por fim, a todos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*"Vivir es la cosa más rara del mundo,  
la mayoría de la gente sólo existe"  
(Oscar Wilde)*

# Resumo

Apresentamos um estudo sistemático sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes  $Zn_{1-x}Co_xO$  com concentrações nominais de Co até 15% obtidos por spray pirólise. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro entre 220 - 300 °C, utilizando como precursores acetato de zinco e acetato de cobalto em solução aquosa. Os efeitos da dopagem com Co nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas foram estudados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), transmitância e absorbância óptica, e fotoluminescência (PL). Os resultados de DRX indicaram que todos os filmes são policristalinos, com estrutura cristalina do tipo wurtzita e direção de crescimento preferencial no eixo c, com ausência de fases secundárias. As imagens do MEV, em geral, mostraram que as superfícies são uniformes, com irregularidades em algumas regiões devido aos efeitos da inserção de Cobalto e da temperatura de deposição do substrato.

Nos espectros de transmitância e absorbância, observaram-se a presença das transições d-d do íon de  $Co^{2+}$ , o deslocamento da borda de absorção para baixas energias, e a variação da intensidade da banda de absorção das transições d-d com o aumento da dopagem nominal de Co. Estas observações revelaram a substituição dos íons de  $Zn^{2+}$  e a presença de Co no estado +2 na coordenação tetraédrica na rede do ZnO. Além disso, houve uma redução da energia do *bandgap* de 28 meV por porcentagem de Co inserido na rede. Os espectros de PL das amostras de ZnO dopado com Co apresentaram três bandas associadas à emissão próxima à borda de absorção óptica, defeitos estruturais e emissão intratômica do  $Co^{2+}$ . A emissão óptica dos filmes foi caracterizada pela presença de armadilhas que localizam os portadores de carga e afetam significativamente as bandas de emissão no intervalo de temperatura estudado. Através de um modelo qualitativo interpretamos estas armadilhas como flutuações de potencial com profundidades de até 17 meV. Discutimos também o tratamento térmico em amostras selecionadas.

**Palavras-chave:** Semicondutor magnético diluído, Óxido de Zinco, Spintrônica, Spray pirólise.

# Abstract

We report a systematic study on the structural, morphological and optical properties of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films grown by spray pyrolysis. The employed nominal concentrations were up to 15 Co %. The films were deposited on glass substrates between 220-300 ° C using precursors such as zinc acetate and cobalt acetate in aqueous solutions. The effects of Co-doping on structural, morphological and optical properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), optical transmittance and absorbance as well as photoluminescence (PL). The XRD results indicated that all films are polycrystalline with wurtzite crystal structure, a preferential growth direction in c-axis, and no secondary phases. SEM images generally showed uniform surface, and few regions have irregularities due to effects of the inclusion of cobalt as well as substrate deposition temperature.

The spectra of transmittance and absorbance exhibited the transitions d-d due to  $Co^{2+}$  ion, a redshift of the absorption-edge and changes in the absorption band intensity with increasing of nominal Co-doping. These observations revealed the substitution of Zn ions  $Zn^{2+}$  and the presence of Co in the state 2+ in tetrahedral coordination in the ZnO lattice. Furthermore, there was a narrowing in band gap of 28 meV by percentage of Co inserted into the lattice. The PL spectra of ZnCoO samples presented three bands associated to near-band-edge absorption (NBE), structural defects and intratomic emissions of  $Co^{2+}$ . Their optical emissions were characterized by the presence of traps which capture carriers and affect significantly the emissions. Through a qualitative model in a temperature range we interpreted these traps as potential fluctuations up to 17 meV. We also discussed the annealing in selected samples.

**Key-words:** Diluted magnetic semiconductor, Zinc oxide, Spintronic, Spray pyrolysis.

# Lista de ilustrações

Figura 0.0.1 – Gráfico das temperaturas de Curie calculadas por Dietl <i>et. al.</i> para diferentes semicondutores dopados com 5 % Mn. . . . .	18
Figura 1.2.1 – Estrutura de bandas do ZnO como calculada por Fan <i>et. al.</i> utilizando o método do pseudopotencial empírico ( <i>EPM</i> ). O valor do gap de energia calculado é 3,4 eV. . . . .	21
Figura 1.2.2 – Estrutura cristalina do ZnO. a) estrutura tipo Wurtzita com célula unitária (linhas pretas). b) vista superior. c) célula unitária com 4 átomos, dos átomos de cada elemento. . . . .	22
Figura 1.3.1 – Esquema das interações de troca. a) troca direta, ocorre pela superposição dos orbitais dos íons magnéticos. b) troca indireta, ocorre entre o íon magnético e os elétrons livres. c) supertroca, ocorre entre dois íons magnéticos através de um íon não magnético. . . . .	23
Figura 1.4.1 – Geometria octaédrica: 6 ligantes ao redor de um íon metálico central. Geometria tetraédrica: 4 ligantes ao redor de um íon metálico central. . . . .	24
Figura 1.4.2 – Diagrama do desdobramento dos orbitais 3d num campo cristalino tetraédrico e octaédrico. As energias dos orbitais $t_{2g}$ e $e_g$ são $0,4\Delta$ e $0,6\Delta$ em relação ao baricentro, respectivamente. . . . .	25
Figura 1.4.3 – Diagrama do campo cristalino de spin <i>down</i> e <i>up</i> . No caso spin <i>down</i> , $\Delta >$ energia de emparelhamento do $e^-$ , e spin <i>up</i> $\Delta <$ energia de emparelhamento do $e^-$ . . . . .	26
Figura 1.4.4 – Esquema do desdobramento dos orbitais <i>d</i> do metal de transição devido às interações eletrônicas e ao campo cristalino. . . . .	26
Figura 1.5.1 – Representação da estrutura de bandas de um semicondutor de gap direto. Fótons de energia $h\nu > E_g$ excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os portadores de carga relaxam-se para os mínimos de suas respectivas bandas pela emissão de fônons (setas) e finalmente elétrons e buracos recombina-se emitindo um fóton com energia característica da transição. . . . .	27
Figura 1.5.2 – Representação da transição banda a banda em um semicondutor envolvendo um elétron e um buraco livres. . . . .	28
Figura 1.5.3 – Representação da transição excitônica em um semicondutor. . . . .	28
Figura 1.5.4 – Representação da transição banda-impureza. a) entre a banda de condução e o nível aceitador. b) entre o nível de doador e a banda de valência. . . . .	29

Figura 1.5.5 – Representação dos níveis de energia de éxcitons ligados às impurezas em um semiconductor. Os níveis de energia são: éxciton ligado a doador neutro ( $D^0X$ ), éxciton ligado ao doador ionizado ( $D^+X$ ), éxciton ligado ao aceitador neutro ( $A^0X$ ) e éxciton ligado ao aceitador ionizado ( $A^+X$ ). . . . .	29
Figura 1.5.6 – Representação da transição de um elétron do nível de doador para o nível de aceitador. . . . .	30
Figura 2.1.1 – Descrição do processo de deposição das gotículas no substrato com o aumento da temperatura de substrato. A) baixas temperaturas: as gotículas são espirradas e decompostas. B) temperaturas moderadas: o solvente evapora-se completamente no ar e o precipitado seco atinge o substrato ocorrendo a decomposição. C) em temperaturas elevadas: o solvente evapora-se no ar, sem alcançar o substrato, o precipitado se funde e vaporiza sem decomposição difundindo-se ao substrato onde decompõe-se. D) temperaturas muito elevadas: o precursor vaporiza-se antes de atingir o substrato, ocorrendo a decomposição, e partículas sólidas do material esperado alcançam o substrato. . . . .	32
Figura 2.2.1 – Esquema da interação dos raios-X com uma família de planos da amostra cristalina. . . . .	33
Figura 2.4.1 – Esquema do espectrofotômetro de absorção de duplo feixe. O feixe da fonte de luz passa por um monocromador, depois é dividido em dois caminhos ópticos para atravessar a amostra e a referência, e finalmente os sinais são coletados pelo detector. . . . .	35
Figura 2.5.1 – Esquema da montagem experimental de fotoluminescência. O laser passa por um arranjo de espelhos e lentes para excitar a amostra, então a radiação de emissão desta é focalizada por um conjunto de lentes para ser coletada pelo espectrômetro, e finalmente obter o espectro de PL. . . . .	36
Figura 3.1.1 – Montagem experimental de spray pirólise para a deposição dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	39
Figura 3.1.2 – Imagens dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	39
Figura 3.2.1 – Difractogramas de raios-X dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ , para diferentes porcentagens nominais de Co 0 – 15%, e $Co_3O_4$ com solução de molaridade 0,004 M. . . . .	41
Figura 3.2.2 – Difractogramas de raios-X dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ , para diferentes porcentagens nominais de Co 0 – 15%, e $Co_3O_4$ com solução de molaridade 0,01 M. . . . .	42
Figura 3.2.3 – Parâmetro de rede $c$ dos filmes $Zn_{1-x}Co_xO$ em função da porcentagem nominal de Co para as molaridades 0,01 M e 0,004 M. . . . .	43

Figura 3.2.4 – Tamanho de cristalito dos filmes $Zn_{1-x}Co_xO$ em função da porcentagem nominal de Co para as molaridades 0,01 M e 0,004 M. . . . .	44
Figura 3.2.5 – Tamanho de cristalito de filmes de ZnO puro em função da molaridade.	45
Figura 3.2.6 – Difractogramas de raios-X dos filmes ZnO puro e ZnO dopado com 7% de Co de molaridade 0,01 M antes e depois do <i>annealing</i> , realizado à temperatura de 500 °C, em uma atmosfera no controlada, durante 1 h.	46
Figura 3.3.1 – Imagens de <i>MEV</i> no modo <i>SEI</i> de resolução de 10 $\mu m$ e 1 $\mu m$ dos filmes depositados de ZnO puro e ZnO dopado 3-7% Co com solução M = 0,01 M, que apresentam irregularidades pontuais devidas a efeitos da dopagem. . . . .	47
Figura 3.3.2 – Imagens de <i>MEV</i> no modo <i>SEI</i> de resolução de resolução de 10 $\mu m$ e 1 $\mu m$ dos filmes depositados de ZnO dopado 10-15% Co e $Co_3O_4$ com solução M = 0,01 M, que apresentam irregularidades pontuais devidas a efeitos do crescimento. . . . .	48
Figura 3.3.3 – Imagens de <i>MEV</i> no modo <i>SEI</i> de resolução de 10 $\mu m$ e 1 $\mu m$ dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ e $Co_3O_4$ com solução M = 0,004 M, que apresentam irregularidades pontuais como porosidade e rugosidade.	48
Figura 3.3.4 – Imagens de <i>MEV</i> no modo <i>SEI</i> de resolução de 10 $\mu m$ e 1 $\mu m$ dos filmes ZnO e CZO7% como crescidas e após o <i>annealing</i> . . . . .	49
Figura 4.1.1 – Espectros de transmitância dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ para 0 – 15% Co e $Co_3O_4$ . As absorções em 567 nm, 612 nm e 654 nm correspondem às transições do íon de $Co^{2+}$ do estado fundamental $^4A_2(F)$ aos estados excitados $^2A_1(G)$ , $^4T_1(P)$ e $^2E(G)$ . . . . .	50
Figura 4.1.2 – Transições do íon $Co^{2+}$ na coordenação tetraédrica. . . . .	51
Figura 4.1.3 – Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia, para os filmes depositados de ZnO puro, $Zn_{1-x}Co_xO$ e $Co_3O_4$ . . . . .	52
Figura 4.1.4 – Variação de $(\alpha h\nu)^2$ em função da porcentagem nominal de Co dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ para 3 - 15 %. A taxa de aumento, calculada do ajuste linear (linha vermelha), é 0,015 $(eV/cm)^2$ por porcentagem nominal de Co inserido na rede. . . . .	53
Figura 4.1.5 – Variação do <i>bandgap</i> com a porcentagem nominal de Co dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ para 0% – 15%. A taxa de decréscimo, calculada do ajuste linear (linha vermelha), é 28 meV por porcentagem nominal de Co inserido na rede. . . . .	54
Figura 4.2.1 – a) Espectros de PL do filme ZnO à temperatura de 12 K, sem <i>annealing</i> (linha azul) e após <i>annealing</i> (linha cinza). Apresenta-se, dois grupos de emissão relacionados com os defeitos e <i>NBE</i> . b) Tabela com os valores das emissões do ZnO sem e após <i>annealing</i> . . . . .	55

Figura 4.2.2 – Esquema do mecanismo de emissão para o pico 2,126 eV. Após a excitação com luz um buraco é criado na BV, o qual pode ser capturado por uma armadilha de superfície e tunelar ao nível $V_O$ . Finalmente o elétron recombina-se com o buraco emitindo um fóton de energia de 2 eV. . . . .	56
Figura 4.2.3 – Espectros de PL do filme ZnO puro para temperaturas na faixa 12 - 300 K. a) antes e b) após o <i>annealing</i> . . . . .	57
Figura 4.2.4 – Posição do pico de energia em função da temperatura da banda de NBE da amostra de ZnO puro antes e após o <i>annealing</i> segue o comportamento descrito pela equação de Varshni (linha). . . . .	58
Figura 4.2.5 – Posição do pico de energia em função da temperatura da banda de defeitos da amostra de ZnO puro antes e depois do <i>annealing</i> . . . . .	59
Figura 4.2.6 – Intensidade de PL integrada em função do inverso da temperatura da banda de NBE, para a amostra de ZnO puro antes e depois do <i>annealing</i> . Após o tratamento térmico, acima de 100 K, a amostra segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (linha) com $E_a = 54\text{meV}$ . . . . .	59
Figura 4.2.7 – Intensidade de PL integrada em função do inverso da temperatura da banda de defeitos, para a amostra de ZnO puro antes e depois do <i>annealing</i> . Após o tratamento térmico a amostra segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (linha) com $E_a = 43\text{meV}$ . . . . .	60
Figura 4.2.8 – Diagrama de flutuação de potencial. a) em baixas temperaturas um número considerável de portadores é aprisionado pelas flutuações de potencial. b) com o aumento de temperatura os portadores podem vencer as flutuações de potencial e ocupar níveis/bandas opticamente ativos ou serem aprisionados por flutuações de potencial mais profundas. . . . .	61
Figura 4.2.9 – a) Espectros de PL dos filmes de ZnO dopado com Co para a temperatura de 12 K, apresentam três bandas relacionadas com as emissões do íon $Co^{2+}$ , os defeitos e NBE. Pode-se observar a diminuição da banda de defeitos e NBE com o aumento da porcentagem nominal Co. b) A tabela com os valores das emissões dos filmes $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,03 - 0,15$ . . . . .	62
Figura 4.2.10 – Posição do pico de energia em função da concentração nominal de Co. a) para a banda de defeitos das emissões de $V_{Zn}$ (bolinha), $V_O$ (losângulo) e $Zn_i, h$ (quadrado). b) A ampliação da emissão de $V_O$ da banda de defeitos. c) para a banda associada às emissões do íon de $Co^{2+}$ , transição ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ . . . . .	63

Figura 4.2.11–Modelo esquemático do processo de recombinação das emissões de Co. Os portadores de carga são aprisionados nos estados de transferência de carga situados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência, e logo são transferidos não radioativamente aos centros de Co, onde recombina-se radioativamente. . . . .	64
Figura 4.2.12–Espectros de PL dos filmes CZO3% e CZO5% para as temperaturas de 12 - 300 K com suas respectivas emissões. . . . .	64
Figura 4.2.13–Espectros de PL dos filmes CZO7% e CZO10% para as temperaturas de 12 - 300 K com suas respectivas emissões. . . . .	65
Figura 4.2.14–Espectros de PL dos filmes CZO12% e CZO15% para as temperaturas de 12 - 300 K com suas respectivas emissões. . . . .	65
Figura 4.2.15–Posição de energia do pico da banda dos defeitos em função da temperatura dos filmes de ZnO dopado com Co para as dopagens nominais de 3 - 15 %. . . . .	66
Figura 4.2.16–Intensidade de PL integrada em função do inverso de temperatura da banda de defeitos dos filmes de ZnO dopado com Co para as porcentagens nominais de 3 - 15%. . . . .	67
Figura 4.2.17–Posição de energia do pico da banda do íon $Co^{2+}$ em função da temperatura dos filmes de ZnO dopado com Co para as porcentagens nominais de 3 - 15%. . . . .	68
Figura 4.2.18–Intensidade de PL integrada da banda do íon de $Co^{2+}$ em função do inverso de temperatura dos filmes de ZnO dopado com Co para as porcentagens de 3 - 15%. . . . .	69
Figura 4.2.19–Temperatura crítica ( $T_C$ ) em função da porcentagem nominal de Co. $T_C$ da banda de defeitos flutua ao redor de 200 K (vermelho) e da banda do íon de $Co^{2+}$ desce com o aumento da dopagem para as concentrações maiores (10%, 12% e 15%). . . . .	70
Figura 4.2.20–a) Espectros de PL do filme de CZO7% à temperatura de 12 K, sem <i>annealing</i> (linha verde) e após <i>annealing</i> (linha roxa). b) Tabela com os valores das emissões do CZO7% como crescido e após o <i>annealing</i> . . . . .	71
Figura 4.2.21–Espectros de PL do filme de CZO7% após o <i>annealing</i> para temperaturas na faixa 12 - 300 K. . . . .	71
Figura 4.2.22–Posição de energia do pico da banda de defeitos em função de temperatura da amostra de CZO7% antes e depois do <i>annealing</i> . A linha corresponde ao ajuste de Varshni. . . . .	72
Figura 4.2.23–Posição de energia do pico da banda do íon $Co^{2+}$ em função de temperatura da amostra de CZO7% antes e depois do <i>annealing</i> . A linha corresponde ao ajuste de Varshni. . . . .	72

Figura 4.2.24–Intensidade de PL integrada em função do inverso de temperatura da banda de defeitos da amostra de CZO7% antes e depois do <i>annealing</i> . A linha corresponde ao ajuste de Arrhenius. . . . .	73
Figura 4.2.25–Intensidade de PL integrada em função do inverso de temperatura da banda do íon de $Co^{2+}$ da amostra de CZO7% antes e depois do <i>annealing</i> . A linha corresponde ao ajuste de Arrhenius. . . . .	73

# Lista de tabelas

Tabela 3.1.1 – Valores das massas dos precursores. . . . .	38
Tabela 3.1.2 – Espessura dos filmes depositados de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	40
Tabela 3.2.1 – Valores do tamanho de cristalito, parâmetro de rede $c$ e $FWHM$ para o pico (002). . . . .	43
Tabela 3.2.2 – Valores do tamanho de cristalito, parâmetro de rede $c$ e $FWHM$ para o pico (002) das amostras com <i>annealing</i> . . . . .	45
Tabela 4.1.1 – Valores do <i>bandgap</i> óptico. . . . .	53
Tabela 4.2.1 – Parâmetros de ajuste Varshni ZnO <i>NBE</i> . . . . .	58
Tabela 4.2.2 – Parâmetros do ajuste de Varshni do ZnO dopado com Co (defeitos). . . . .	67
Tabela 4.2.3 – Parâmetros de ajuste Varshni ZnO dopado com Co ( $Co^{2+}$ ). . . . .	69
Tabela 4.2.4 – Energia de ativação ZnO dopado com Co ( $Co^{2+}$ ). . . . .	70
Tabela 4.2.5 – Parâmetros de ajuste de Varshni CZO7% ( $Co^{2+}$ - <i>annealing</i> ). . . . .	73

# Sumário

	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>1</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> . . . . .	<b>20</b>
<b>1.1</b>	<b>Semicondutores</b> . . . . .	<b>20</b>
1.1.1	Semicondutores magnéticos diluídos ( <i>DMS</i> ) . . . . .	20
<b>1.2</b>	<b>Óxido de Zinco (ZnO)</b> . . . . .	<b>21</b>
<b>1.3</b>	<b>Interações de troca</b> . . . . .	<b>22</b>
<b>1.4</b>	<b>Campo cristalino</b> . . . . .	<b>24</b>
<b>1.5</b>	<b>Transições ópticas envolvidas na fotoluminescência</b> . . . . .	<b>27</b>
1.5.1	Banda-a-banda . . . . .	27
1.5.2	Éxcitons livres . . . . .	28
1.5.3	Transição banda - impureza . . . . .	28
1.5.4	Éxcitons ligados . . . . .	29
1.5.5	Transição doador - aceitador . . . . .	30
<b>2</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>2.1</b>	<b>Spray Pirólise</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>2.2</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> . . . . .	<b>32</b>
<b>2.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> . . . . .	<b>33</b>
<b>2.4</b>	<b>Transmitância e absorbância</b> . . . . .	<b>34</b>
<b>2.5</b>	<b>Fotoluminescência PL</b> . . . . .	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA</b> . . . . .	<b>37</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação de amostras</b> . . . . .	<b>37</b>
<b>3.2</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> . . . . .	<b>40</b>
<b>3.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> . . . . .	<b>46</b>
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA</b> . . . . .	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Transmitância e absorbância</b> . . . . .	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>Fotoluminescência PL</b> . . . . .	<b>54</b>
4.2.1	ZnO puro . . . . .	54
4.2.2	ZnO dopado com Co . . . . .	61
	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>77</b>

# Introdução

A spintrônica, cuja motivação é a utilização do grau de liberdade de spin além do habitual transporte de carga eletrônica para realizar dispositivos funcionais, é um campo de pesquisa que desenvolveu-se rapidamente nas últimas décadas. Em relação aos dispositivos semicondutores convencionais, em que apenas a carga do elétron é usada, e os dispositivos magnéticos atuais que baseiam-se principalmente em metais ferromagnéticos, algumas vantagens previstas da spintrônica são: o aumento da velocidade de processamento de dados, o armazenamento de dados de alta densidade, a não volatilidade do armazenamento de dados, e o baixo consumo de energia. Assim a motivação é desenvolver novos semicondutores magnéticos diluídos, materiais que misturam propriedades semicondutoras e ferromagnéticas, que sejam compatíveis com as técnicas de preparação na indústria moderna [1].

Os primeiros estudos realizados concentraram-se no GaAs e InAs, dopados com Mn, mas as temperaturas de Curie (temperatura até a qual se apresenta comportamento ferromagnético) mais altas reportadas estão ao redor de 170 K e 35 K para os dois sistemas, respectivamente, as quais estão abaixo da temperatura ambiente e fora do alcance da maioria das aplicações [2]. Em estudos posteriores, Dietl *et. al.* [3] calcularam a temperatura de Curie para diversos semicondutores dopados com 5% de Mn utilizando o modelo Zener, e reportaram que os semicondutores que apresentam temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente foram, o GaN e o ZnO (figura 0.0.1). Particularmente, este resultado despertou um forte interesse no sistema de ZnO dopado com metais de transição devido que pode ser um candidato promissor como semicondutor magnético diluído (*DMS*). Sato *et. al.* [4] reportaram que o ZnO dopado com os metais de transição V, Cr, Fe, Co, e Ni apresentam comportamento ferromagnético, o que levou a estudos do sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Neste sistema Yang *et. al.* [5] e Bacaksiz *et. al.* [6], reportaram ferromagnetismo, mas Belghazi *et. al.* [7] e Xu *et. al.* [8] reportaram comportamento paramagnético.

Apesar de muitos estudos realizados, nem todos reportam ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM), gerando dúvidas sobre a natureza ferromagnética dos *DMS*. Aparentemente, as discrepâncias nos resultados dependem do método de obtenção do material e, portanto, são realizados estudos com diferentes técnicas de crescimento. Até agora, a literatura reporta a deposição de ZnO dopado com Co por diferentes técnicas de sínteses de filmes, tais como: epitaxia de feixe molecular (*MBE*) [5], deposição química de vapores (*CVD*) [9], sol-gel [10], *sputtering* [11], deposição de laser pulsada (*PLD*) [12], e spray pirólise [7].

Neste trabalho, a síntese das amostras é realizada usando a técnica de spray pirólise.

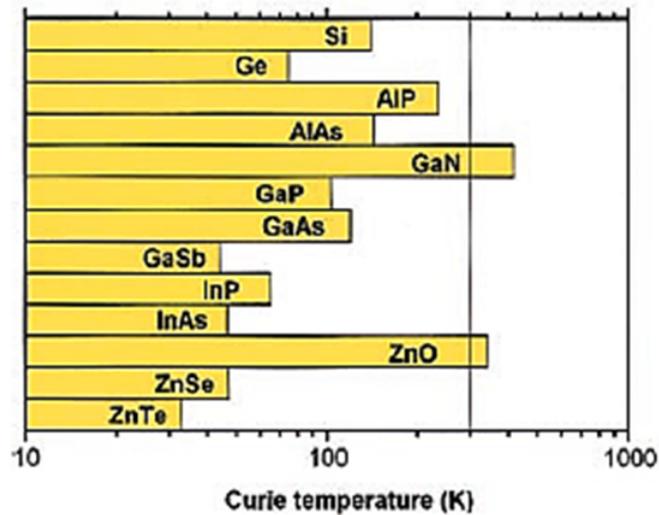


Figura 0.0.1 – Gráfico das temperaturas de Curie calculadas por Dietl *et. al.* para diferentes semicondutores dopados com 5 % Mn.

Ao contrário de outras técnicas de deposição de filmes, a spray pirólise representa um método relativamente simples e de baixo custo, especialmente com respeito aos equipamentos utilizados. Ela oferece preparação de filmes de qualquer composição e não necessita de substratos de alta qualidade, pelo que já foi empregado para a deposição de filmes densos e filmes porosos. Também é possível a preparação de filmes de multicamadas através desta técnica [13].

Desta maneira, nosso trabalho focou-se no desenvolvimento do processo de dopagem de cobalto em uma matriz de ZnO através da técnica de spray pirólise. Apesar da nomenclatura "dopagem" ser utilizada amplamente na literatura, temos na realidade a formação de uma liga ternária  $Zn_{1-x}Co_xO$ , que pode ser usada como material no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos. Em estudos anteriores utilizando-se amostras obtidas por reação de estado sólido [14, 15] mostra-se que o ferromagnetismo está associado aos defeitos existentes na rede. Uma vez que os defeitos estruturais apresentam uma resposta na emissão óptica em semicondutores de gap largo, neste trabalho também privilegia-se a fenomenologia associada à captura de portadores por defeitos não radiativos (armadilhas) e traça-se um panorama de sua influência na emissão óptica dos defeitos em função da temperatura para as amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

No capítulo 1 apresentam-se os fundamentos teóricos necessários dos fenômenos físicos envolvidos em semicondutores magnéticos diluídos, as características estruturais de nossa matriz semicondutora ZnO e as transições ópticas para a análise deste trabalho.

O capítulo 2 descreve as técnicas experimentais empregadas para a síntese de nossos filmes, com uma descrição objetiva do processo de deposição e das técnicas experimentais

utilizadas na caracterização.

No capítulo 3 apresentam-se as amostras crescidas e suas caracterizações estrutural e morfológica. Nossos dados mostram a identificação da estrutura cristalina, as fases presentes e as irregularidades superficiais dos filmes.

As propriedades ópticas dos filmes crescidos são apresentadas no capítulo 4. É realizado um estudo sistemático de fotoluminescência em função da temperatura para concentrações de Co entre 0 - 15 % assim como em filmes selecionados sujeitos a tratamento térmico.

Finalmente, no capítulo 5 conclui-se o trabalho com suas perspectivas futuras.

# 1 Fundamentos teóricos

## 1.1 Semicondutores

Os semicondutores são definidos, comumente, como materiais com condutividade muito maior que a dos isolantes e muito menor que a dos metais em temperatura ambiente. Porém, o que realmente distingue os metais dos semicondutores é a dependência da condutividade elétrica com a temperatura. Enquanto metais retêm sua condutividade metálica mesmo em baixas temperaturas, os semicondutores se transformam em isolantes em temperaturas muito baixas ( $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ). Essa propriedade pode ser explicada pela estrutura de bandas. Em particular, as propriedades elétricas de materiais semicondutores puros podem ser explicadas pela existência de um gap de energia ( $E_g$ ) entre os estados ocupados e desocupados na estrutura de bandas. Um semicondutor pode também ser definido como um sólido com  $E_g$  abaixo de 5 eV aproximadamente, que resulta em condutividade moderada em temperatura ambiente [16].

Os semicondutores classificam-se em intrínsecos e extrínsecos. O semicondutor intrínseco é puro, ou seja, não há nenhum processo de dopagem intencional na sua obtenção. Em geral, para aplicações em dispositivos, é interessante utilizar semicondutores extrínsecos. Nesses, a concentração de elétrons, ou de buracos, é controlada pela adição de impurezas, também chamadas de dopantes pelo fato de serem introduzidas de forma controlada no cristal [17].

O material pode ser dopado com impurezas isovalentes. Nesse caso, os átomos da impureza e os átomos que eles substituirão na matriz semicondutora pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica [18]. Uma impureza isovalente sempre cria uma perturbação na estrutura de banda da rede da matriz, normalmente pequena. Entretanto, se a impureza isovalente e o átomo que ela substitui têm propriedades muito distintas, a impureza isovalente pode criar uma perturbação significativa na distribuição eletrônica de carga. Se esta perturbação for forte o suficiente pode aprisionar um portador de carga, o que acarreta alterações na condutividade elétrica e emissões ópticas [19].

### 1.1.1 Semicondutores magnéticos diluídos (*DMS*)

Os semicondutores magnéticos diluídos surgem da necessidade de criar um material que, além das características semicondutoras, tenha características magnéticas para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos. No início de 1970, óxidos dopados com  $Eu^{2+}$  e estrutura cristalina tipo espinélio foram estudados como semicondutores magnéticos. Contudo, as estruturas destes compostos são diferentes do Si ou GaAs, os cristais são

muito difíceis de produzir experimentalmente, além da sua baixa temperatura de Curie (menores que 50 K), isolamento forte e propriedades de transporte semicondutoras pobres, que dificultam ainda mais sua aplicação.

Os semicondutores magnéticos diluídos são ligas semicondutoras nas quais a rede cristalina é preenchida por uma quantidade de átomos magnéticos substitucionais [20]. Estes átomos magnéticos são metais de transição principalmente Mn, Fe, Co, e Cr. Durante muito tempo, devido à baixa solubilidade de íons magnéticos em semicondutores III-V, juntamente com a sua fraca estabilidade, a maioria dos estudos foram feitos em *DMS* II-VI. Na maioria destes estudos a temperatura de Curie observada está longe da temperatura ambiente (temperatura ideal para a maioria das aplicações), e os mecanismos que originam o ferromagnetismo ainda são inconclusos e controversos.

## 1.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor de gap largo e direto  $E_g = 3.37$  eV e energia de ligação excitônica de 60 meV. Nos últimos anos aumentou-se o interesse neste material, pelas suas aplicações em optoeletrônica e nanotecnologia devido a suas propriedades ópticas, semicondutoras, e piezoelétricas. Na figura 1.2.1 apresenta-se a estrutura de bandas do ZnO calculada por Fan *et. al.* utilizando o método do pseudopotencial empírico (*EPM*) [21]. O método estima o gap em 3,4 eV. O máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução se encontram no centro da primeira zona de Brillouin, no ponto  $\Gamma$  em  $k=0$ .

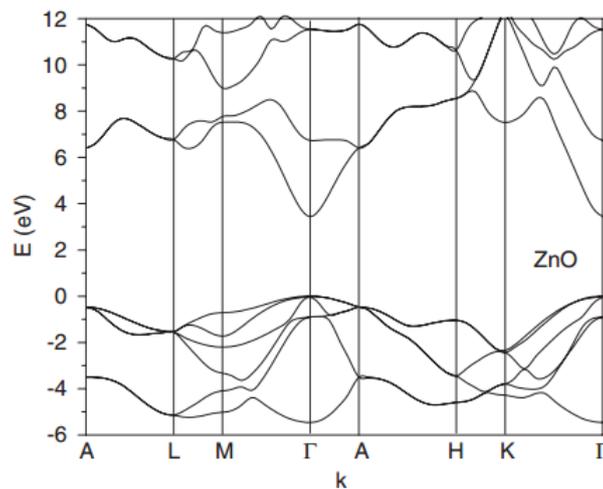


Figura 1.2.1 – Estrutura de bandas do ZnO como calculada por Fan *et. al.* utilizando o método do pseudopotencial empírico (*EPM*). O valor do gap de energia calculado é 3,4 eV.

Em condições normais de temperatura e pressão, a fase termodinamicamente

estável do ZnO apresenta estrutura cristalina hexagonal wurtzita, porém sob pressão ou em crescimento com substrato cúbico pode exibir estrutura cristalina *rock-salt* ou estrutura cristalina blenda de zinco. A estrutura wurtzita possui uma célula unitária hexagonal com os parâmetros de rede,  $a = 3.250 \text{ \AA}$  e  $c = 5.207 \text{ \AA}$  compõe-se por duas sub-redes hexagonais compactas (hcp), a hexagonal de átomos de Zn esta deslocada com respeito à hexagonal de átomos de O no eixo c. Cada sub-rede inclui quatro átomos por célula unitária, então ambos Zn e O estão coordenados tetraedralmente um com respeito ao outro (Figura 1.2.2) [22].

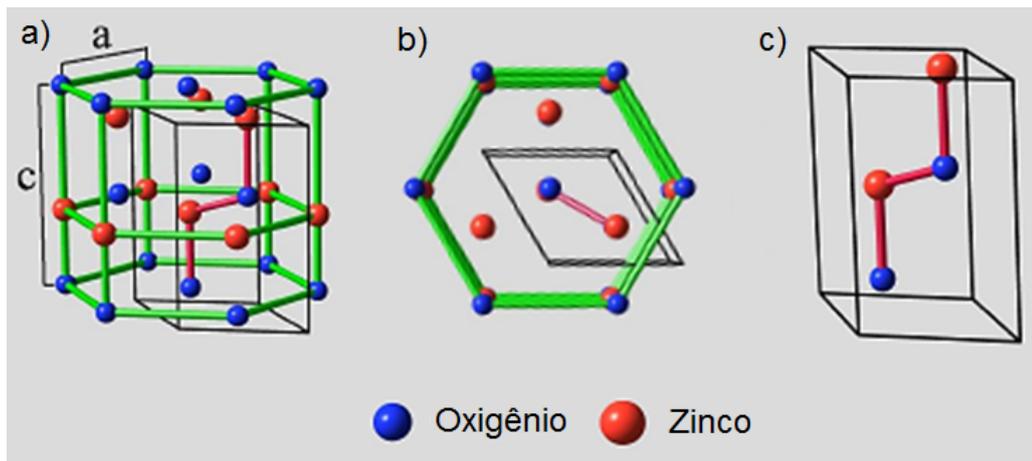


Figura 1.2.2 – Estrutura cristalina do ZnO. a) estrutura tipo Wurtzita com célula unitária (linhas pretas). b) vista superior. c) célula unitária com 4 átomos, dos átomos de cada elemento.

### 1.3 Interações de troca

A interação de troca origina-se na natureza fermiônica do elétron baseado no princípio de exclusão Pauli: dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico ao mesmo tempo. A função de onda de um sistema de dois elétrons tem que ser anti-simétrica para a troca de dois elétrons. Isto leva a dois possíveis estados de spin, um antissimétrico singleto e outro simétrico tripleto.

Nos sistemas em que os elétrons estão localizados em átomos magnéticos vizinhos ocorre interação de troca direta (Figura 1.3.1a), devido à sobreposição dos orbitais que geram uma polarização de spin. Como os orbitais eletrônicos frequentemente se estendem menos de um décimo do espaçamento interatômico, raramente é uma interação magnética dominante. Até em Fe, Co e Ni, que tem orbitais 3d magnéticos que se estendem muito longe do núcleo, a interação não é suficientemente forte para explicar as propriedades magnéticas observadas [23].

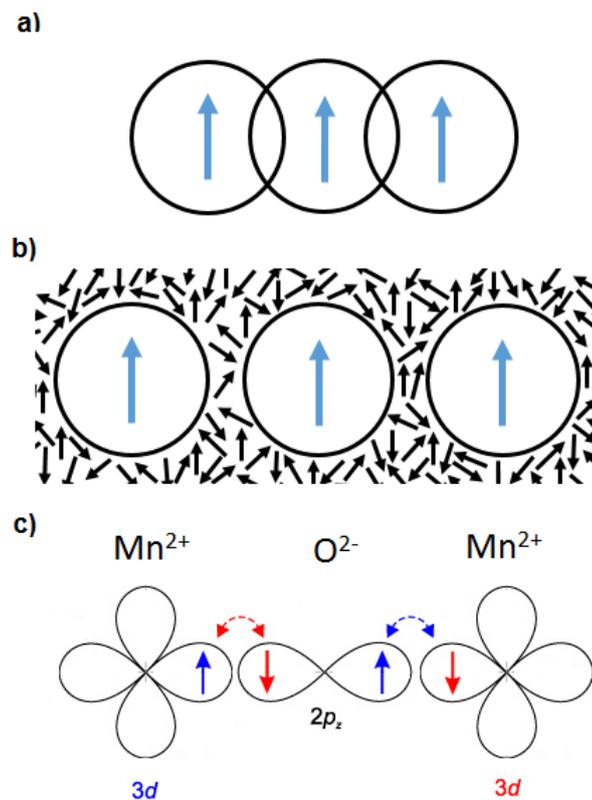


Figura 1.3.1 – Esquema das interações de troca. a) troca direta, ocorre pela superposição dos orbitais dos íons magnéticos. b) troca indireta, ocorre entre o íon magnético e os elétrons livres. c) supertroca, ocorre entre dois íons magnéticos através de um íon não magnético.

A troca indireta ocorre entre o íon magnético e os elétrons deslocalizados da banda de condução (Figura 1.3.1b). Devido a esta interação, o elétron da banda de condução próximo ao íon magnético é magnetizado e age como um campo efetivo para influenciar a polarização dos íons magnéticos nas proximidades. Este tipo de troca é eficiente quando há uma alta concentração de portadores deslocalizados.

A supertroca ocorre entre dois íons magnéticos através de um íon não magnético (Figura 1.3.1c). Esta é de grande importância em isolantes, sistemas onde não existem elétrons livres, ou seja, em sistemas onde os processos da banda sejam improváveis [23]. A teoria da supertroca foi desenvolvida por Kramers e Anderson. Anderson desenvolveu um esquema simples, para explicar a interação do sistema  $Mn^{2+} - O^{2-} - Mn^{2+}$ . Ele assumiu que não há sobreposição direta entre as duas funções de onda  $d$ . Além disso, assumiu que  $O^{2-}$  entra na interação com 2 elétrons, no mesmo estado  $p$ . O spin dos elétrons  $p$  são necessariamente antiparalelos devido ao princípio de exclusão de Pauli, então a polarização dos íons magnéticos são opostas [23].

## 1.4 Campo cristalino

A interação entre um metal de transição e um grupo de ligantes ocorre pela atração entre o cátion metálico e a carga negativa dos pares de elétrons compartilhados dos ligantes. Estes elétrons dos ligantes produzem repulsões sobre os elétrons nos orbitais d do cátion que eventualmente deformam os cinco orbitais d degenerados, alterando a sua energia.

O orbital deformado tem uma energia maior do que um orbital não deformado. Se o campo repulsivo é perfeitamente esférico os cinco orbitais d devem deformar-se na mesma proporção, portanto serão degenerados, mas se os ligantes são assumidos como cargas pontuais repulsivas, localizadas em posições específicas no espaço, então as repulsões sobre os elétrons dos orbitais d são assimétricas, fazendo que os cinco orbitais d, de igual energia, sejam separados em grupos de energia diferente. Esta separação depende do arranjo geométrico dos ligantes ao redor do íon metálico.

A geometria mais comum nos complexos dos metais de transição é a octaédrica. Nesta geometria, seis ligantes localizam-se nos seis vértices de um octaedro ao redor do íon metálico. Se o octaedro está no sistema cartesiano com o íon metálico na origem de coordenadas, os ligantes estarão nos eixos como ilustra a figura 1.4.1. Portanto, os orbitais que sofrem a maior repulsão são aqueles com componentes majoritários nos eixos x, y, z,  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , enquanto os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  sofrem uma menor repulsão e isso faz que os orbitais originalmente degenerados sejam separados em dois grupos com uma diferença de energia, geralmente, chamada  $\Delta$ . Os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  são degenerados e estão no grupo  $e_g$  de maior energia, e  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  também são degenerados e formam o grupo  $t_{2g}$  de menor energia (Figura 1.4.2) [24].

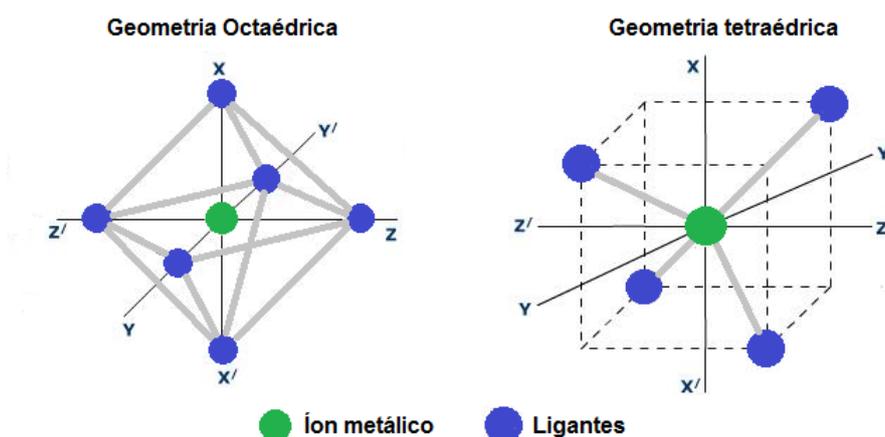


Figura 1.4.1 – Geometria octaédrica: 6 ligantes ao redor de um íon metálico central. Geometria tetraédrica: 4 ligantes ao redor de um íon metálico central.

A geometria tetraédrica é a segunda mais comum nos complexos dos metais de transição. Nesta, os quatro ligantes ao redor do íon metálico estão localizados nos vértices

de um tetraedro. Os ligantes ficam localizados entre os eixos  $x$ ,  $y$ , e  $z$  (Figura ??), portanto os orbitais que sofrem maior repulsão são os que têm componentes majoritárias entre os eixos,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , que formam o grupo  $t_{2g}$  de maior energia, enquanto  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  formam o grupo  $e_g$  de baixa energia, situação que é inversa ao campo octaédrico. A diferença de energia  $\Delta$  nesta geometria é menor que na octaédrica (Figura 1.4.2). Isto ocorre pois a geometria tetraédrica tem menos ligantes e eles têm um menor efeito direto sobre os orbitais  $d$ .

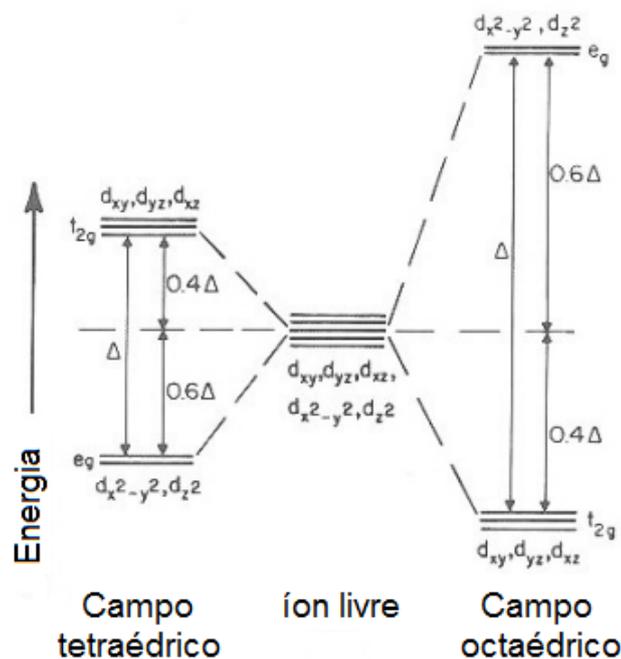


Figura 1.4.2 – Diagrama do desdobramento dos orbitais  $3d$  num campo cristalino tetraédrico e octaédrico. As energias dos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  são  $0,4\Delta$  e  $0,6\Delta$  em relação ao baricentro, respectivamente.

A distribuição dos elétrons nos orbitais  $d$  depende da energia necessária para colocar dois elétrons no mesmo orbital, da energia de emparelhamento e da separação  $\Delta$  do campo cristalino. No caso onde campo cristalino é menor do que a energia de emparelhamento (campo fraco), os elétrons ocupam cada orbital antes de qualquer orbital torna-se duplamente ocupado levando a uma configuração de spin *up*, pois o momento angular de spin total é o maior possível. No caso que o campo cristalino é maior do que a energia de emparelhamento (campo - forte), os elétrons ocupam duplamente os orbitais de menor energia antes de ocupar os de maior energia, levando a uma configuração de spin *down*, porque o momento angular de spin total é a menor possível (Figura 1.4.3).

Além do desdobramento devido ao campo cristalino, os orbitais  $3d$  sofrem outros desdobramentos devido às interações eletrônicas do íon isolado. Quando o íon isolado forma o complexo, seus níveis de energia eletrônicos são novamente desdobrados pelo efeito

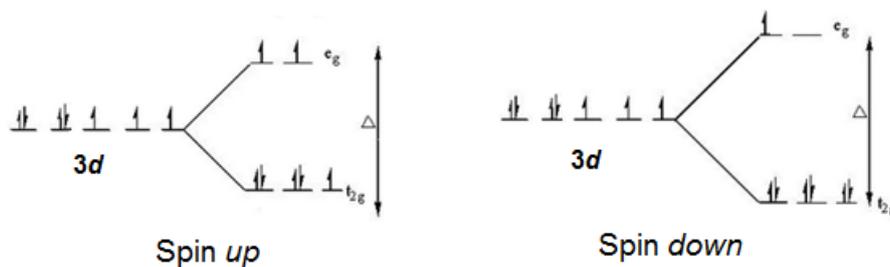


Figura 1.4.3 – Diagrama do campo cristalino de spin *down* e *up*. No caso spin *down*,  $\Delta >$  energia de emparelhamento do  $e^-$ , e spin *up*  $\Delta <$  energia de emparelhamento do  $e^-$ .

do campo cristalino como é ilustrado na figura 1.4.4.

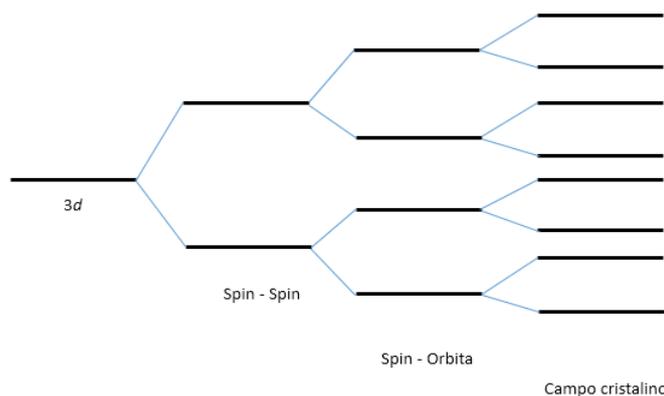


Figura 1.4.4 – Esquema do desdobramento dos orbitais  $d$  do metal de transição devido às interações eletrônicas e ao campo cristalino.

As transições eletrônicas entre estes níveis dependem das regras de seleção:

- Primeira regra: As transições são mono-eletrônicas, cada transição envolve apenas um elétron.
- Segunda regra: Regra de seleção de spin. Não podem ser modificadas as orientações de spin ( $\Delta S = 0$ ).
- Terceira regra: regra de seleção de Laporte. Numa molécula ou íon centrossimétrico as únicas transições permitidas são aquelas que envolvem uma mudança de paridade  $g \longleftrightarrow u$ . Os orbitais  $p$  são antissimétricos ( $u$ ) e os orbitais  $d$  são simétricos ( $g$ ) em relação ao centro de simetria, então as transições  $p$ - $p$  e  $d$ - $d$  são proibidas em complexos octaédricos (centrossimétricos)

## 1.5 Transições ópticas envolvidas na fotoluminescência

Um semiconductor à temperatura de 0 K tem todos seus elétrons na banda de valência (BV) e todos os estados disponíveis na banda de condução (BC). Quando uma radiação eletromagnética incidente tem energia maior que a energia de gap, um elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução, criando assim um par elétron-buraco. O elétron e o buraco com excesso de energia em relação ao estado fundamental de suas respectivas bandas decaem intrabanda através de transições não-radiativas (emitindo fônons) até o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, respectivamente. Finalmente, o elétron e o buraco recombinam-se emitindo um fóton com energia característica da transição (Figura 1.5.1)

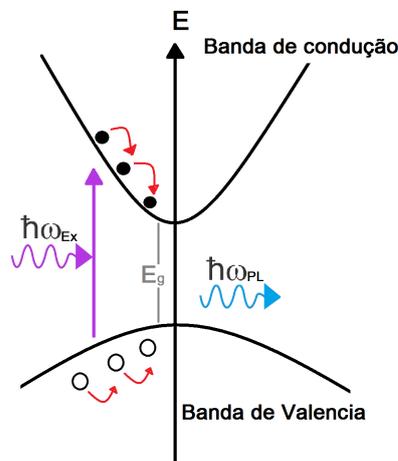


Figura 1.5.1 – Representação da estrutura de bandas de um semiconductor de gap direto. Fótons de energia  $h\nu > E_g$  excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os portadores de carga relaxam-se para os mínimos de suas respectivas bandas pela emissão de fônons (setas) e finalmente elétrons e buracos recombinam-se emitindo um fóton com energia característica da transição.

### 1.5.1 Banda-a-banda

A transição banda-a-banda ocorre entre portadores livres, um elétron da BC e um buraco da BV. A figura 1.5.2 representa a transição.

As transições banda a banda podem ser observadas para temperaturas cuja energia térmica seja maior que a energia de ligação excitônica do material.

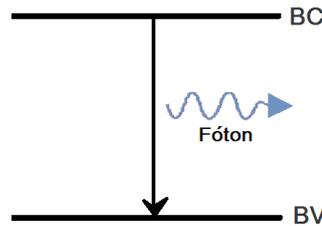


Figura 1.5.2 – Representação da transição banda a banda em um semicondutor envolvendo um elétron e um buraco livres.

### 1.5.2 Éxcitons livres

Quando um elétron e um buraco são criados pela absorção de um fóton e relaxam-se até suas respectivas bandas, a interação coulombiana entre eles pode levar a formação de um estado ligado. Este estado ligado é denominado éxciton livre. Ao ocorrer a recombinação excitônica, um fóton é emitido com a energia:

$$h\nu = E_g - E_X \quad (1.5.1)$$

onde  $E_g$  é o gap de energia do material bulk e  $E_X$  é a energia de ligação do éxciton. A transição excitônica é representada na figura 1.5.3.

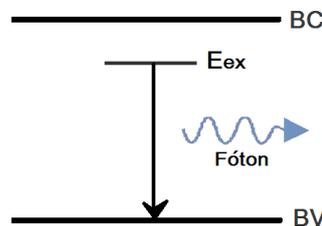


Figura 1.5.3 – Representação da transição excitônica em um semicondutor.

### 1.5.3 Transição banda - impureza

Durante o processo de crescimento da amostra impurezas podem ser incorporadas, intencionalmente ou não, gerando os níveis de impurezas doadora e aceitadora na estrutura de bandas do semicondutor. O nível perto da BC é para as impurezas tipo doadoras (excesso de elétrons), e o nível perto da BV é para as impurezas tipo aceitadoras (excesso de buracos).

A transição banda - impureza ocorre entre um portador livre e um nível de impureza, por exemplo a transição (figura 1.5.4a) de um elétron da banda de condução para um nível

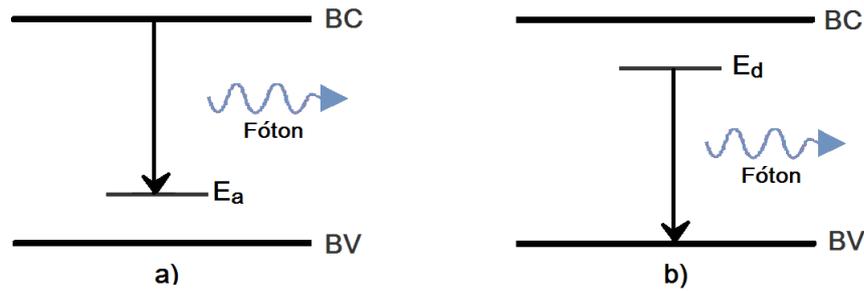


Figura 1.5.4 – Representação da transição banda-impureza. a) entre a banda de condução e o nível aceitador. b) entre o nível de doador e a banda de valência.

aceitador ( $E_A$ ), ou entre um elétron de um nível doador ( $E_D$ ) e um buraco da banda de valência (figura 1.5.4b). Os fótons emitidos nos processo têm energia igual a:

$$h\nu = E_g - E_A \tag{1.5.2}$$

$$h\nu = E_g - E_D \tag{1.5.3}$$

Onde  $E_A$  é a energia de ligação da impureza aceitadora neutra e  $E_D$  é a energia de ligação da impureza doadora neutra.

### 1.5.4 Éxcitons ligados

As impurezas, doadoras ou aceitadoras, podem ser neutras ou ionizadas de modo que os éxcitons livres liguem-se a elas. A energia da emissão do éxciton ligado é menor que a energia do éxciton livre. Os possíveis níveis de energia de éxcitons ligados às impurezas são ilustrados na figura 1.5.5.

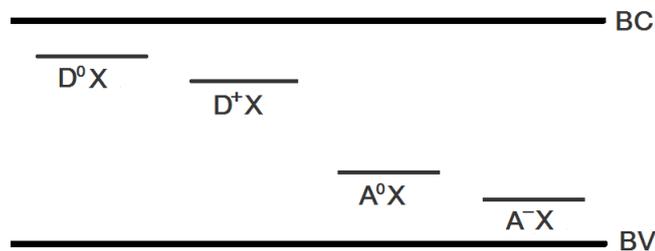


Figura 1.5.5 – Representação dos níveis de energia de éxcitons ligados às impurezas em um semiconductor. Os níveis de energia são: éxciton ligado ao doador neutro ( $D^0X$ ), éxciton ligado ao doador ionizado ( $D^+X$ ), éxciton ligado ao aceitador neutro ( $A^0X$ ) e éxciton ligado ao aceitador ionizado ( $A^+X$ ).

### 1.5.5 Transição doador - aceitador

Corresponde à transição entre um elétron do nível doador para o nível aceitador, como mostrado na Figura 1.5.6. O fóton emitido tem energia igual a:

$$h\nu = E_g - E_D - E_A - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (1.5.4)$$

Onde  $e^2/4\pi\epsilon r$  é o termo associado à energia de emparelhamento entre o par ligado;  $r$  é a distância média entre o par ligado e  $\epsilon$  é a constante dielétrica relativa do material [25].

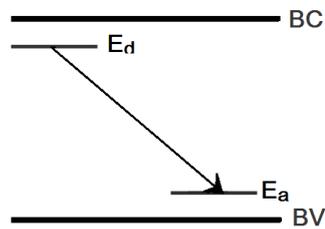


Figura 1.5.6 – Representação da transição de um elétron do nível de doador para o nível de aceitador.

## 2 Técnicas experimentais

### 2.1 Spray Pirólise

A spray pirólise é uma técnica de deposição química que utiliza uma solução precursora (fase líquida), que é considerada como uma variante dos processos de deposição de vapor químico (CVD), cujos precursores se encontram na fase gás. Consiste em incidir um grande número de gotas da solução precursora, extremamente pequenas, impulsionadas por um gás de arraste contra um substrato aquecido. Ao entrar em contato com o substrato a solução sofre decomposição, que ocorre devido à ruptura da estrutura molecular do material precursor pela temperatura do substrato dando origem ao composto esperado.

Durante a formação do filme, ocorrem processos sequenciais ou simultâneos que incluem a atomização da solução precursora, o transporte e a evaporação da gota, o espalhamento sobre o substrato, a secagem e a decomposição do precursor. Assim o processo de deposição do filme divide-se em três passos principais: a) a atomização da solução precursora, b) o transporte do aerossol, e c) a decomposição do precursor sobre o substrato [13]. Portanto, para garantir a qualidade dos filmes, deve-se controlar diferentes parâmetros que influenciam a deposição tais como: temperatura do substrato, tempo de deposição, fluxo da solução, pressão do gás de arraste e a distância do spray ao substrato.

Um dos parâmetros de controle de maior relevância é a temperatura do substrato. Esta temperatura depende basicamente dos materiais precursores e do solvente empregados devido aos processos simultâneos do substrato: evaporação do solvente, espalhamento da gota e decomposição do precursor. Assim com o aumento da temperatura do substrato têm-se diferentes processos que foram propostos por Viguie and Spitz [26] e são esquematizados na figura 2.1.1; no regime de baixas temperaturas (processo A), as gotículas são espirradas e decompostas. Em mais elevadas temperaturas (processo B), o solvente evapora-se completamente no ar e o precipitado seco atinge o substrato, ocorrendo a decomposição. Em temperaturas ainda mais elevadas (processo C), o solvente também evapora-se no ar, sem alcançar o substrato. O precipitado se funde e vaporiza sem decomposição, e o vapor se difunde ao substrato onde decompõe-se. A temperaturas muito mais altas (processo D), o precursor vaporiza-se antes de atingir o substrato, ocorrendo a decomposição, e partículas sólidas resultantes (material esperado) alcançam o substrato.

Portanto, no processo A, os filmes formados apresentam formação de zonas de elevada tensão térmica, ocasionando o aparecimento de trincas e fissuras devido à contínua chegada de gotículas de spray ricas em solvente. No processo B, apresentam-se zonas porosas devido às múltiplas camadas de precipitado. No processo C, os filmes são uniformes.

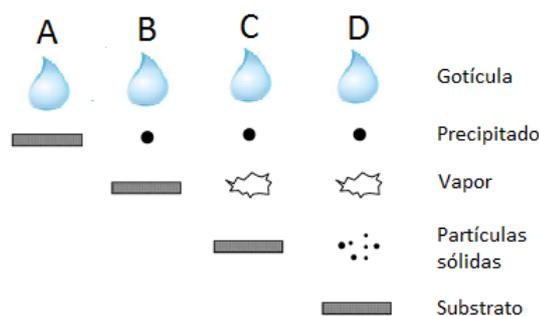


Figura 2.1.1 – Descrição do processo de deposição das gotículas no substrato com o aumento da temperatura de substrato. A) baixas temperaturas: as gotículas são espirradas e decompostas. B) temperaturas moderadas: o solvente evapora-se completamente no ar e o precipitado seco atinge o substrato ocorrendo a decomposição. C) em temperaturas elevadas: o solvente evapora-se no ar, sem alcançar o substrato, o precipitado se funde e vaporiza sem decomposição difundindo-se ao substrato onde decompõe-se. D) temperaturas muito elevadas: o precursor vaporiza-se antes de atingir o substrato, ocorrendo a decomposição, e partículas sólidas do material esperado alcançam o substrato.

E no processo D apresentam-se zonas com rugosidades devido ao excesso de partículas de material na superfície. Raramente ocorre o processo C na maioria das deposições por spray pirólise, porque a temperatura de deposição é tão baixa para a vaporização de um precursor ou o sal precursor decompõe-se sem fusão e vaporização [13]. Logo os filmes apresentarão, em geral, irregularidades superficiais.

Outros parâmetros, tais como o tempo de deposição, que regula a quantidade de material que é depositado, ou seja o filme apresentará camadas mais ou menos densas e espessura maior ou menor de acordo com o período de exposição; o fluxo da solução regula a secagem das camadas depositadas; a pressão do gás de arraste regula o tamanho de formação da gotícula; e a distância do spray ao substrato, regula o tamanho da área de deposição no substrato.

## 2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica baseia-se na interação dos raios-X com a amostra. Quando um feixe de raios-X incide numa amostra, estes são difratados pelos planos cristalinos da amostra que encontram-se espaçados uma distância  $d$  no arranjo cristalino e detectados em diferentes ângulos.

A condição de difração é caracterizada pela existência de interferência construtiva entre o feixe de raios-X incidente e o feixe difratado, isto é a diferença de caminhos ópticos  $2d\sin\theta$ , como mostra-se na figura 2.2.1, deve ser igual a um número inteiro  $n$  de

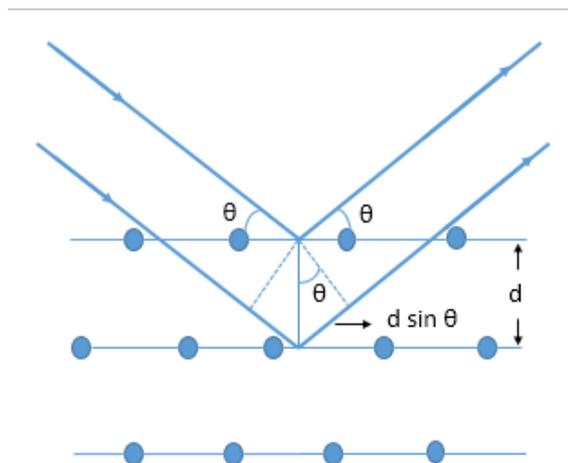


Figura 2.2.1 – Esquema da interação dos raios-X com uma família de planos da amostra cristalina.

comprimentos de onda  $\lambda$ , como é expressado na lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2.1)$$

Os raios-X difratados contêm informação sobre as posições dos átomos permitindo identificar a fase cristalina, a pureza e estrutura cristalina do material. Para uma amostra policristalina, a difração ocorre quando qualquer plano cristalográfico satisfaz a condição de difração, gerando-se vários picos no espectro. A intensidade dos raios-X difratados depende da absorção de raios-X e do próprio material.

As análises de difração de raios-X foram realizadas no difratômetro *Shimadzu* modelo *XRD-6100*, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. Os difratogramas foram obtidos utilizando a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,540592 \text{ \AA}$ ), a voltagem de 40 kV, a corrente de 30 mA, o ângulo  $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ , e o tamanho de passo de  $1^\circ/\text{min}$ .

## 2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um método para geração de imagens de alta resolução de superfícies. A técnica consiste num feixe de elétrons dentro de uma sonda eletrônica de pequeno diâmetro que realiza um varredura da amostra, passando através de um arranjo de lentes eletromagnéticas. Quando os elétrons primários (elétrons do feixe) incidem sobre a superfície da amostra, múltiplas interações acontecem, resultando na emissão de elétrons retroespalhados, elétrons das camadas internas dos átomos da amostra (elétrons secundários) e fótons.

Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia ( $\leq 50$  eV), gerados pela colisão inelástica com o núcleo onde ocorre a perda de energia substancial ou pela ejeção de elétrons fracamente ligados dos átomos da amostra, têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos. O sinal de elétrons secundários (modo SEI) permite obter imagens de alta resolução, ponto a ponto, da morfologia superficial do material.

Os elétrons retro-espalhados de alta energia ( $> 50$  eV) são resultantes da colisão elástica tipicamente com o núcleo do átomo da amostra. A energia dos elétrons retro-espalhados será comparável à dos elétrons incidentes. O sinal de elétrons retro-espalhados (modo BSE) fornece imagens qualitativas de zonas com diferente número atômico médio.

A caracterização morfológica das amostras realizou-se no microscópio eletrônico de varredura *JEOL*, modelo *JSM 5800 LV*, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. As imagens foram realizadas utilizando uma voltagem do feixe de elétrons de 15 kV, e as resoluções de 10  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  com suas respectivas ampliações de 2000x e 10000x.

## 2.4 Transmitância e absorbância

A transmitância óptica refere-se à quantidade de luz que passa através de um material num comprimento de onda determinado. Se o feixe de luz incide sobre um material translúcido, uma parte da luz é absorvida pelo mesmo, e a outra parte do feixe atravessará o material. A transmissão óptica é dada pela razão das intensidades da luz transmitida e incidente.

A absorbância óptica é a quantidade de luz que um material pode absorver. Assim como na transmitância, quando o feixe de luz incide sobre o material, uma quantidade de luz será absorvida e a outra transmitida, então uma maior quantidade de luz absorvida equivale a uma quantidade menor de luz transmitida pelo material e vice-versa. A absorbância e a transmitância são dois aspectos do mesmo fenômeno, assim a absorbância em um dado comprimento de onda está relacionada logarítmica e inversamente com a transmitância.

A medidas de transmitância e absorbância foram realizadas com o professor Ariano Rodrigues da UFSCar, utilizando um espectrofotômetro *Cary 5000 UV-VIS-NIR* da *Agilent* na faixa de comprimento de onda 200 nm - 1400 nm. O esquema do princípio de funcionamento deste espectrofotômetro mostra-se na figura 2.4.1 [27]. O feixe da fonte de luz passa por um monocromador, depois é dividido em dois caminhos ópticos para atravessar a amostra e a referência, e finalmente os dois sinais são coletados pelo detector. O software de aquisição de dados subtrai o sinal de referência da amostra, então o espectro resultante tem a transmissão do material de estudo.

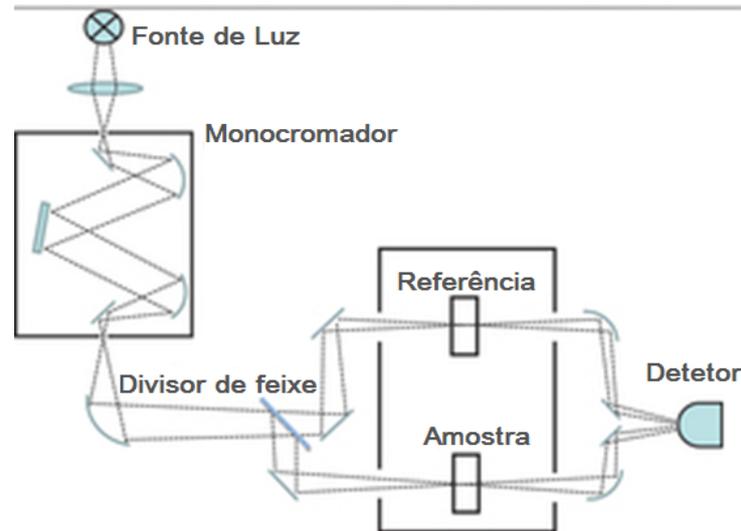


Figura 2.4.1 – Esquema do espectrofotômetro de absorção de duplo feixe. O feixe da fonte de luz passa por um monocromador, depois é dividido em dois caminhos ópticos para atravessar a amostra e a referência, e finalmente os sinais são coletados pelo detector.

## 2.5 Fotoluminescência PL

A fotoluminescência é a radiação óptica emitida por um material após a excitação por luz (visível, infravermelha ou ultravioleta), por diversas vias de recombinação dos pares elétron-buraco fotocriados. Em um semiconductor, a fotoluminescência ocorre em três etapas: absorção de fótons, termalização e recombinação radiativa (Figura 1.5.1).

Quando um fóton, com energia maior ou igual que a banda de energia proibida ou *bandgap*  $E_g$ , é absorvido por um elétron na banda de valência, este é promovido à banda de condução e um buraco é gerado na banda de valência. Se a energia do fóton  $E_f$  é maior que  $E_g$ , o elétron na banda de condução termaliza até relaxar-se, difundindo-se na rede cristalina até os limites das bandas (mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência) através de processos não radiativos, cedendo o excesso de energia por meio da emissão de fônons, para que finalmente o elétron e o buraco retornem a suas posições iniciais nas bandas, recombinação elétron-buraco, gerando a emissão de um fóton de energia característica. As emissões de fótons proporcionam o valor do *bandgap* e informação sobre os defeitos e os níveis de impureza do material.

As medidas de PL foram realizadas utilizando a montagem ilustrada na figura 2.5.1, com um laser He-Cd de comprimento de onda  $\lambda = 325$  nm, um espectrômetro *USB4000* de *Ocean Optics*, e um criostato *CCS-150* de *Janis Research*. A amostra é colocada no criostato e excitada pelo feixe do laser que passa por um arranjo de espelhos e lentes para ser focalizado na amostra. A radiação de emissão da amostra é focalizada por um conjunto

de lentes para ser coletada pelo espectrômetro, e finalmente obter o espectro de PL.

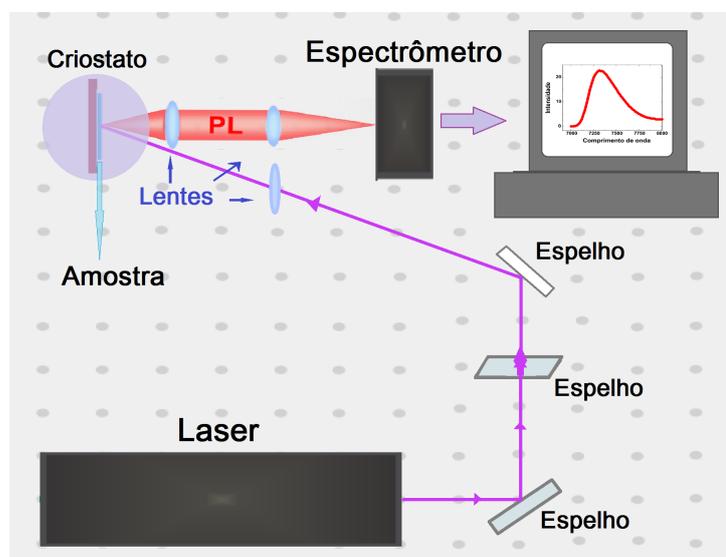


Figura 2.5.1 – Esquema da montagem experimental de fotoluminescência. O laser passa por um arranjo de espelhos e lentes para excitar a amostra, então a radiação de emissão desta é focalizada por um conjunto de lentes para ser coletada pelo espectrômetro, e finalmente obter o espectro de PL.

## 3 Caracterização estrutural e morfológica

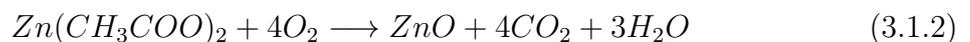
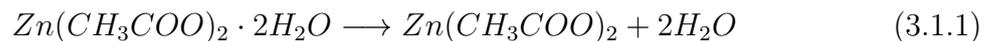
### 3.1 Preparação de amostras

Neste trabalho, todas as amostras foram preparadas usando a técnica de deposição de filmes, spray pirólise. Esta técnica foi implementada recentemente em nosso Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMA), e nossas amostras são os primeiros filmes de ZnO dopado com Co crescidas nesta montagem.

Os precursores utilizados para a preparação de nossos filmes foram: acetato de zinco dihidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) e acetato de cobalto tetra-hidratado ( $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) para Zn e Co, respectivamente. Os precursores mais utilizados na literatura para o crescimento de filmes de ZnO puro e Zn dopado com Co são, geralmente, acetatos de Zn e Co [28, 29, 30, 31], nitreto de Zn [32] e cloretos de Zn e Co [7, 6].

Foram crescidos dois grupos de filmes com soluções de diferente molaridade (M). No primeiro grupo cresceu-se ZnO puro e dopado com Co nas concentrações nominais  $x = 0,05, 0,10$  e  $0,015$  empregando-se uma solução com  $M = 0,004$  M em água destilada. O segundo grupo foi mais abrangente, cuja solução foi com  $M = 0,01$  M em água deionizada, para amostras de ZnO puro,  $Co_3O_4$  e as concentrações nominais  $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10, 0,12$  e  $0,15$ . As soluções foram preparadas misturando-se a quantidade adequada de massa dos precursores (Tabela 3.1.1) com água destilada ou água deionizada, e agitando a solução durante 30 minutos em temperatura ambiente.

Considera-se que a formação de óxido de zinco a partir de acetato de zinco dihidratado ocorre em presença de oxigênio a altas temperaturas, segundo o mecanismo apresentado para a formação de NiO [33]. Primeiro, as duas moléculas de água saem da esfera de coordenação do íon metálico (Equação 3.1.1), e após aquecimento, os íons orgânicos de acetato são transformados em dióxido de carbono e água, os quais são eliminados do meio em forma gasosa, para finalmente obter o material depositado (Equação 3.1.2).

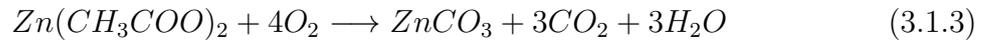


No entanto, uma proposta alternativa de deposição de óxido de zinco a partir de acetatos metálicos pode ser mediante a formação de carbonato de zinco, o qual se decompõe termicamente para formar dióxido de carbono e o óxido zinco (Equações 3.1.3 e

Tabela 3.1.1 – Valores das massas dos precursores utilizados na solução.

Molaridade (M)	Amostra	Acetato de Zn (mg)	Acetato de Co (mg)
0,004 (100ml)	ZnO_M	87,8	0,0
	CZO5%_M	87,8	5,2
	CZO10%_M	87,8	11,0
	CZO15%_M	87,8	17,5
0,01 (50ml)	ZnO	109,6	0,0
	CZO3%	109,6	3,9
	CZO5%	109,6	6,7
	CZO7%	109,6	9,6
	CZO10%	109,6	13,7
	CZO12%	109,6	16,8
	CZO15%	109,6	21,9
0,01 (50ml)	$Co_3O_4$	0,0	124,5

3.1.4).



A montagem utilizada para o crescimento de nossos filmes está ilustrada na figura 3.1.1, usando os seguintes componentes: sistema de atomização, que consiste de uma pistola com um recipiente que armazena a solução e um bico para a saída desta; ar comprimido utilizado como gás de arraste; uma chapa aquecedora, onde fica o substrato; um termopar para o controle da temperatura do substrato; e o substrato para deposição do material. Todos os filmes foram crescidos em substratos de vidro, mantendo-se a temperatura entre 220 - 300 °C. Inicia-se a pulverização da solução na temperatura de 300 °C e durante a deposição, utilizou-se ar comprimido como gás de arraste com pressão de 0,1 Mpa. Devido ao fluxo de gás em temperatura ambiente, a temperatura do substrato começa a cair. O fluxo é cortado na temperatura limite da pirólise do acetato de zinco, em torno de 220 °C. A temperatura do substrato é elevada novamente até 300 °C e o processo se repete durante 75 minutos com o fluxo da solução em 0,5 ml/min. Como descrito na próxima seção foi realizado um tratamento térmico (*annealing*) somente para as amostras ZnO puro e ZnO dopado com 7% Co, para observar seu efeito nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.

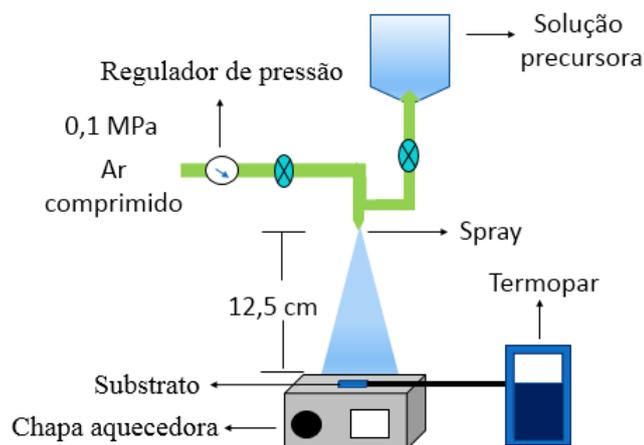


Figura 3.1.1 – Montagem experimental de spray pirólise para a deposição dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Apesar de não ser o objetivo deste trabalho, um filme de  $Co_3O_4$  foi crescido para efeitos de comparação do comportamento das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. Denotaremos os filmes dopados com Co, preparados com a solução de molaridade  $M = 0,01$  M, como CZOX%, e para  $M = 0,004$  M como CZOX%\_M, onde X é a porcentagem nominal de Co na liga. As espessuras dos filmes depositados foram medidas no perfilômetro *Veeco Dektak 150* do departamento da física aplicada do IFGW-UNICAMP. As medidas das espessuras dos filmes estão na tabela 3.1.2. Macroscopicamente a aparência dos filmes é uniforme e têm diferentes cores; o ZnO puro é incolor e transparente e o  $Co_3O_4$  é cinza escuro e opaco, enquanto os filmes de ZnO dopado com Co são transparentes com uma ligeira coloração verde, que se torna mais escura se aumenta a concentração de Co (Figura 3.1.2).

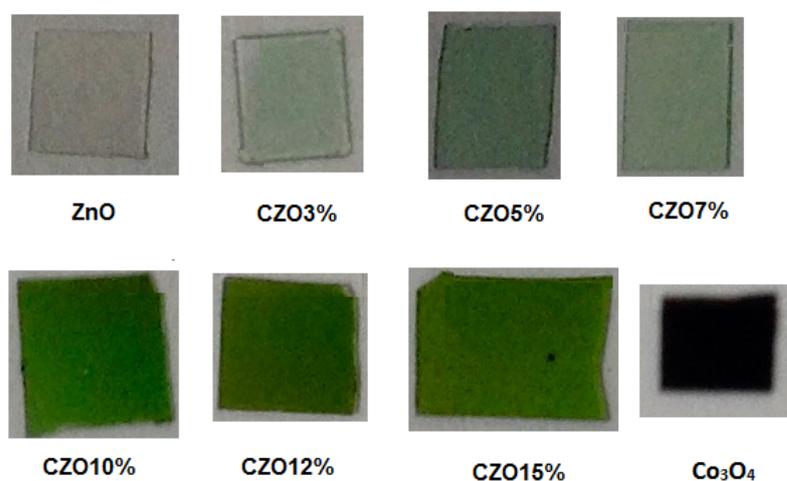


Figura 3.1.2 – Imagens dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Tabela 3.1.2 – Espessura dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Amostra	Espessura $\pm 5$ (nm)
ZnO_M	160
CZO5%_M	160
CZO10%_M	230
CZO15%_M	230
ZnO	530
CZO_3 %	800
CZO_5 %	790
CZO_7 %	920
CZO_10 %	2840
CZO_12 %	2310
CZO_15 %	1580
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1140

## 3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X fornece informação sobre as posições dos átomos na rede cristalina, permitindo identificar a fase, a estrutura cristalina e cristalinidade das amostras.

Os difratogramas de raios-X dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$  são apresentados na figura 3.2.1 (Solução com  $M = 0,004$  M), e na figura 3.2.2 (Solução  $M = 0,01$  M). Os picos de difração observados nos filmes puros ZnO e  $Co_3O_4$ , correspondem às estruturas cristalinas Wurzita tipo hexagonal (ICSD código de referência: 98-005-5014) e espinélio tipo cúbica (ICSD código de referência: 98-001-0246), respectivamente, e a banda larga observada em torno de  $25^\circ$  é do substrato de vidro. Os filmes de ZnO dopado com Co em ambas molaridades apresentam a mesma estrutura cristalina do ZnO puro, Wurzita, e não exibem nenhuma fase relacionada ao Co metálico nem Óxidos de Cobalto, como o  $Co_3O_4$ , na faixa do limite de detecção do equipamento. Isto é um indicativo de que a dopagem está na faixa de solubilidade do material. Se traspassar o limite de solubilidade do sistema os íons de Co na matriz semicondutora entrariam em sítios substitucionais e intersticial, o que daria origem à segregação de fases secundárias e a um semicondutor magnético. Na literatura reporta-se o limite de solubilidade para filmes, acima de 12% (porcentagem atômica) [34]. Nosso caso a porcentagem de Co é nominal, então provavelmente a porcentagem atômica de nossos filmes esteja abaixo do valor reportado na literatura.

Pode-se notar que todas as amostras são de natureza policristalina e a intensidade do pico (002) é maior em relação aos outros picos do espectro. Isto indica que a direção preferencial de crescimento dos filmes é ao longo do eixo-c, como é reportado em outros

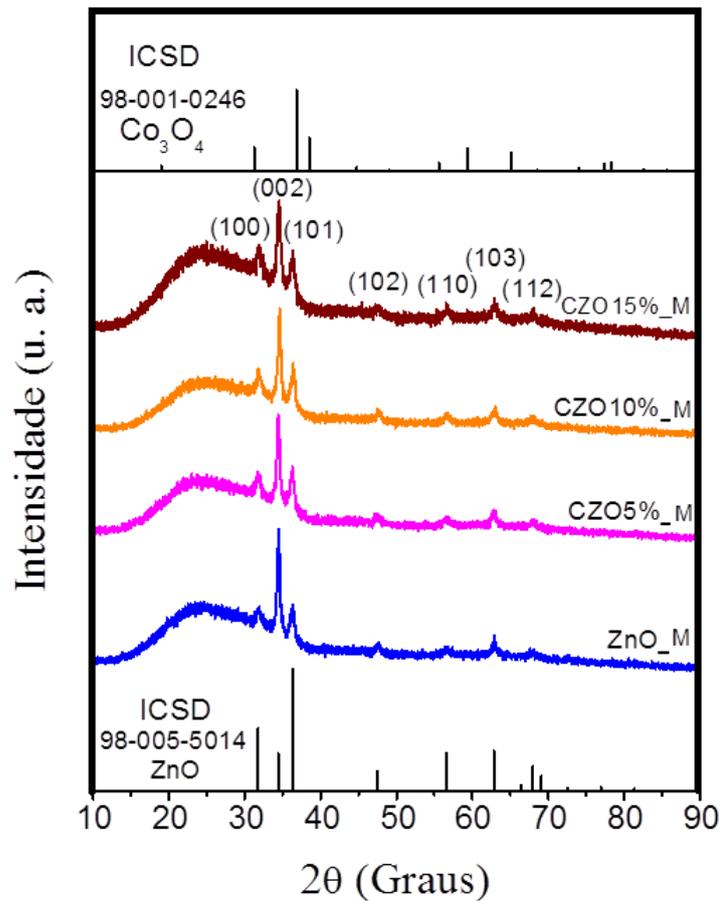


Figura 3.2.1 – Difratogramas de raios-X dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , para diferentes porcentagens nominais de Co 0 – 15%, e  $Co_3O_4$  com solução de molaridade 0,004 M.

trabalhos com substrato de vidro [7, 10, 28]. Entretanto para substratos cristalinos, como o quartzo, a direção preferencial de crescimento acompanha fortemente o substrato, ou seja, a direção de crescimento é ao longo do eixo- $a_1$  [35].

Para estudar o efeito da concentração nominal de Co na microestrutura dos filmes  $Zn_{1-x}Co_xO$ , calculou-se para o pico com maior intensidade nos difratogramas, no plano de difração (002), os valores do parâmetro de rede  $c$  usando a expressão:

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (3.2.1)$$

e também calculou-se o tamanho de cristalito  $D$  através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM\cos\theta} \quad (3.2.2)$$

Onde o comprimento de onda do feixe de raios-X  $\lambda = 1,540592 \text{ \AA}$ ,  $\theta$ : Ângulo de difração de Bragg, e  $FWHM$ : Largura a meia altura do plano de difração em radianos.

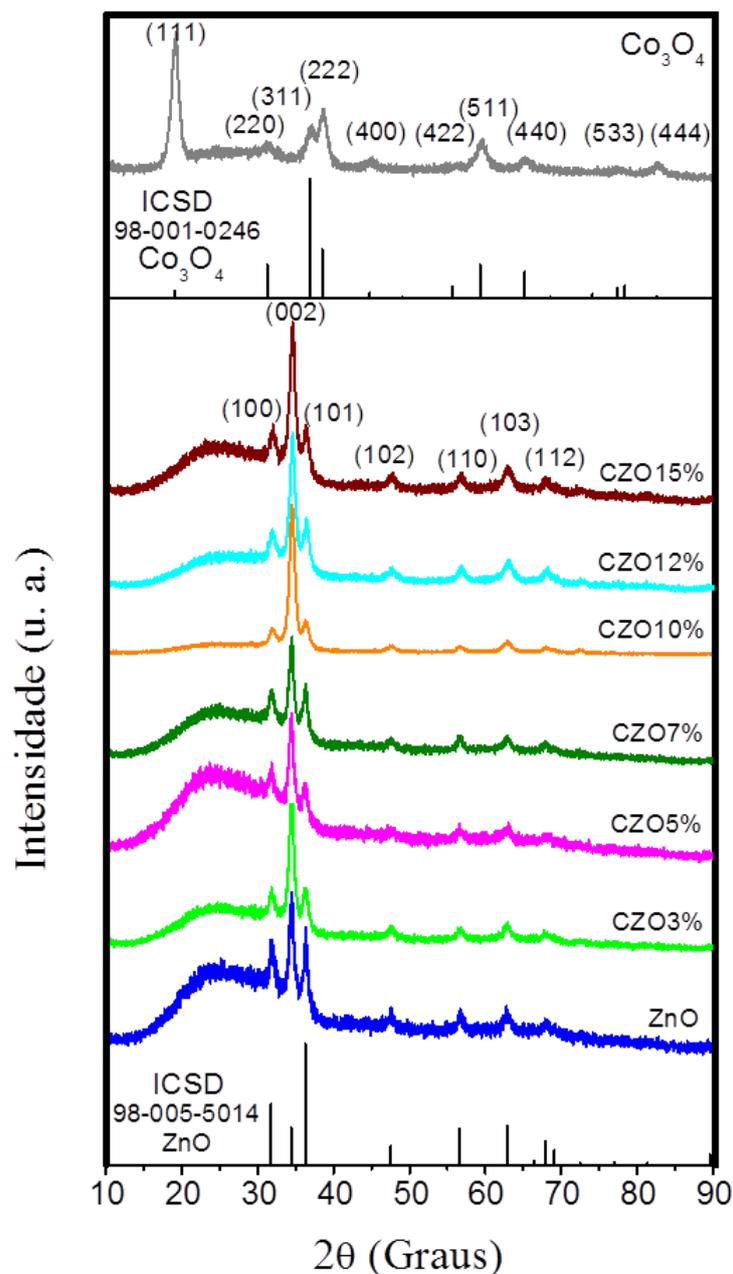


Figura 3.2.2 – Difratomogramas de raios-X dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , para diferentes porcentagens nominais de Co 0 – 15%, e  $Co_3O_4$  com solução de molaridade 0,01 M.

Os resultados encontram-se na tabela 3.2.1. Os valores do parâmetro de rede  $c$  para todos os filmes com o incremento da dopagem (figura 3.2.3), estão fluando ao redor do valor reportado para ZnO puro = 5,206 Å (ICSD código de referência: 98-005-5014). Na literatura reportam-se que as variações do parâmetro de rede  $c$  com o aumento da dopagem estão relacionadas com a posição dos íons de Co na matriz semicondutora de ZnO, devido à proximidade dos valores dos raios iônicos  $Co^{2+}$  (0,58Å) e  $Zn^{2+}$  (0,60Å) na coordenação tetraédrica. Assim a diminuição do parâmetro de rede pode estar relacionada

com a substituição do  $Zn^{2+}$  por  $Co^{2+}$  na matriz [35]. No caso de incremento pode ser que o  $Co^{2+}$  entra num sitio intersticial na matriz de ZnO [6].

Tabela 3.2.1 – Valores do tamanho de cristalito, parâmetro de rede  $c$  e largura de pico médio ( $FWHM$ ) para o pico (002).

Amostra	$2\theta(^{\circ})$	$FWHM (^{\circ})$	parâmetro de rede $c$ (Å)	Tamanho de cristalito $\pm 0,02$ (nm)
ZnO_M	34,455	0,428	5,202	19,41
CZO5%_M	34,452	0,476	5,202	17,47
CZO10%_M	34,518	0,489	5,192	17,00
CZO15%_M	34,481	0,556	5,198	14,97
ZnO	34,470	0,661	5,199	12,59
CZO3%	34,459	0,736	5,201	11,29
CZO5%	34,424	0,727	5,206	11,43
CZO7%	34,445	0,717	5,203	11,59
CZO10%	34,448	0,846	5,202	9,82
CZO12%	34,534	0,829	5,190	10,03
CZO15%	34,457	0,824	5,201	10,08
$Co_3O_4$	19,083	1,238	$a = 8,001$	6,50

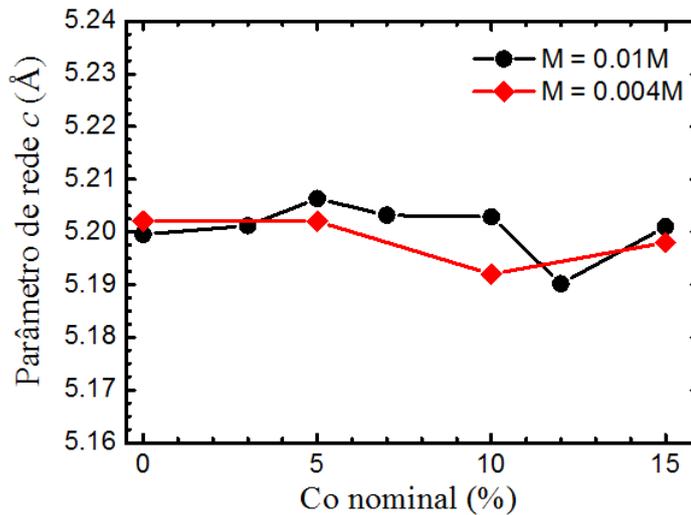


Figura 3.2.3 – Parâmetro de rede  $c$  dos filmes  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da porcentagem nominal de Co para as molaridades 0,01 M e 0,004 M.

Os filmes crescidos com a solução de menor molaridade ( $M = 0,004$  M) apresentam os menores valores de  $FWHM$ , portanto têm maiores valores de tamanho de cristalito quando comparado aos filmes crescidos com solução de maior molaridade ( $M = 0,01$  M). Para ambos grupos de filmes, os maiores valores de tamanho de cristalito são para os

filmes de ZnO puro,  $ZnO = 12,6$  nm e  $ZnO\_M = 19,4$  nm, e os menores valores são para a dopagem de 15%,  $CZO15\% = 10,1$  nm e  $CZO15\%\_M = 15,0$  nm.

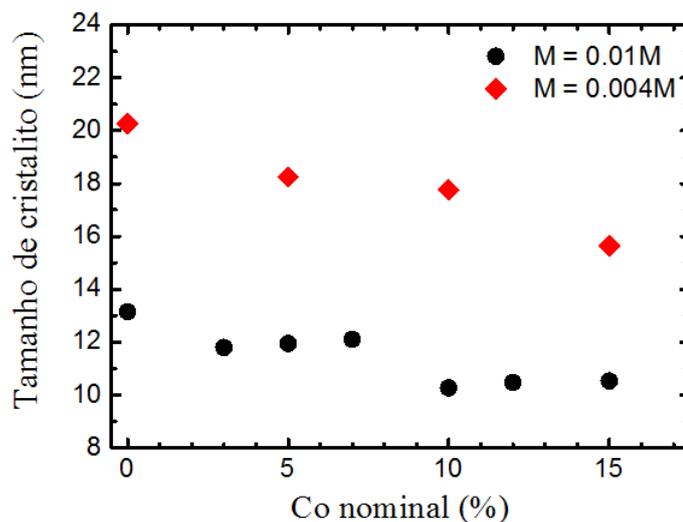


Figura 3.2.4 – Tamanho de cristalito dos filmes  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da porcentagem nominal de Co para as molaridades 0,01 M e 0,004 M.

Na figura 3.2.4 pode-se observar o comportamento de tamanho de cristalito em função da porcentagem nominal de Co para ambas molaridades. Nos filmes de solução  $M = 0,004$  M, o tamanho de cristalito diminui conforme aumenta a dopagem nominal de Co. Outros autores reportam este comportamento na literatura para diferentes valores de tamanho de cristalito do ZnO puro, 90 nm, 44 nm, e 40 nm [7, 31, 28]. O tamanho de cristalito nos filmes de solução  $M = 0,01$  M, para a faixa de baixas concentrações nominais de Co ( $x = 0,03-0,07$ ) é ao redor de 11 nm e para a faixa de concentrações nominais maiores de Co ( $x = 0,10 - 0,15$ ) é em torno de 10 nm. As variações estão na faixa de incerteza da medida (2%). Nota-se que o tamanho de cristalito diminui com o aumento da dopagem nominal de Co, como reportado na literatura. O decréscimo do tamanho de cristalito indica uma perda da cristalinidade dos filmes gerado pelo estresse na rede causado pela introdução de íons de Cobalto.

Pode-se dizer que a dopagem com Co afeta a microestrutura dos filmes sem chegar a modificar a fase cristalina. Nota-se que ao empregar-se uma solução com maior molaridade há a deterioração da cristalinidade. Este comportamento foi reportado previamente pela aluna Sabrina L. dos Reis em seu projeto de iniciação científica.

Entende-se que soluções precursoras de menor molaridade contenham um menor número de moléculas precursoras em cada gotícula atomizada. A dinâmica do processo acarreta a mobilidade dos íon de  $Zn^{2+}$  em uma maior região espacial do que no caso de soluções como maior molaridade. Desta maneira, em soluções de baixa molaridade, há maior probabilidade dos íons de  $Zn^{2+}$  encontrarem um mínimo de energia ao ligar-se a

íons de  $O^{2-}$  que favorecem uma ordem cristalina de maior alcance do que em soluções em que o número de moléculas é grande o suficiente para que o processo de cristalização se encerre antes de encontrar um mínimo de energia global. Em resumo, soluções precursoras com maior molaridade minimizam o espaço disponível para o rearranjo dos átomos e criam defeitos. A figura 3.2.5 mostra o tamanho de cristalito para quatro ordens de grandeza de molaridade de solução.

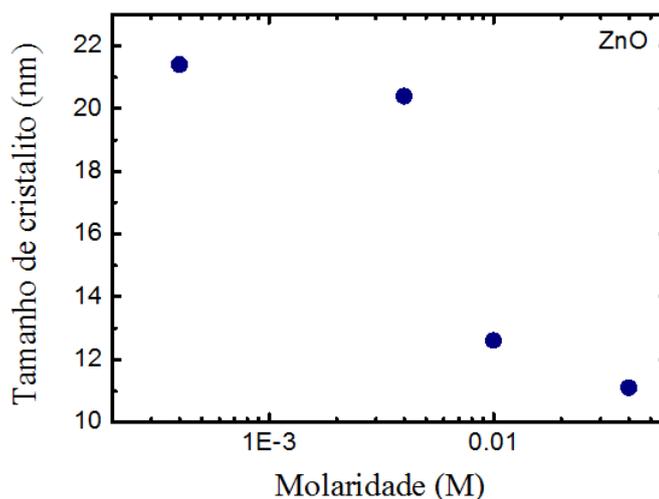


Figura 3.2.5 – Tamanho de cristalito de filmes de ZnO puro em função da molaridade.

Realiza-se o tratamento térmico (*annealing*) para ocasionar mudanças na estrutura cristalina, ou seja, reordenamento dos átomos na rede que levam a alterações no parâmetro de rede, tamanho de cristalito e fases cristalinas. Belkhalifa *et. al.* [36] reportam que o *annealing* melhora a cristalinidade dos filmes de ZnO puro. Com o intuito de minimizar os defeitos presentes nos filmes pelo deposição e adição de Co, foi feito o *annealing* à temperatura de 500 °C, em atmosfera ambiente, durante 1 h para os filmes de ZnO e CZO7%. Os respectivos difratogramas estão na figura 3.2.6, onde observa-se claramente que para os espectros com *annealing* os picos são mais finos e intensos. Os valores do parâmetro de rede  $c$  e tamanho de cristalito estão na tabela 3.2.2.

Tabela 3.2.2 – Valores do tamanho de cristalito, parâmetro de rede  $c$  e largura de pico médio FWHM para o pico (002) das amostras com *annealing*.

Amostra	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ( $^{\circ}$ )	parâmetro de rede $c$ (Å)	Tamanho de cristalito $\pm 0,02$ (nm)
ZnO <i>annealing</i>	34,471	0,349	5,199	23,81
CZO7% <i>annealing</i>	34,454	0,359	5,202	23,17

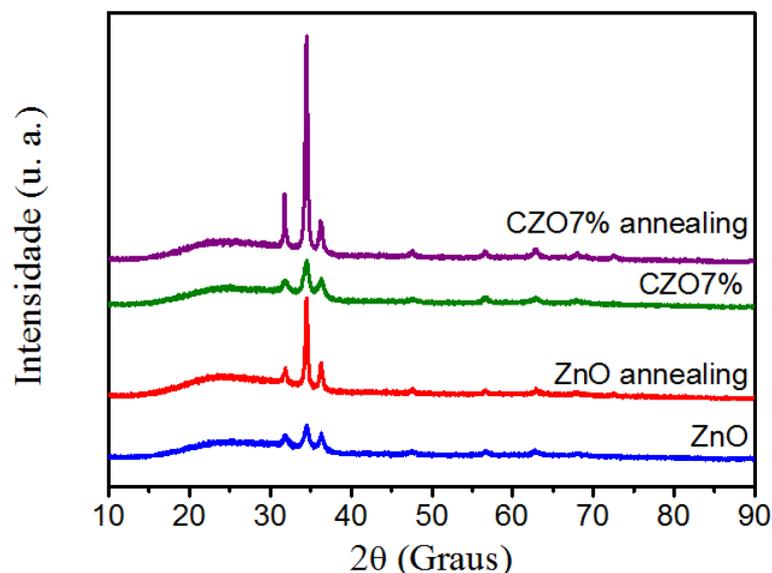


Figura 3.2.6 – Difratoogramas de raios-X dos filmes ZnO puro e ZnO dopado com 7% de Co de molaridade 0,01 M antes e depois do *annealing*, realizado à temperatura de 500 °C, em uma atmosfera no controlada, durante 1 h.

Os valores de *FWHM* foram reduzidos de 0,661° até 0,349° para o ZnO puro e de 0,717° até 0,359° para a amostra com 7% Co. Esta redução de cerca da metade na largura de linha indica o aumento de tamanho de cristalito de 12,6 nm para 23,8 nm no caso do ZnO puro e de 11,6 nm para 23,2 nm no caso da amostra dopada de 7% Co. A melhora pode ser explicada devido ao fato de que os átomos ganham suficiente energia para difundir-se aos sítios normais da rede cristalina diminuindo alguns tipos de defeitos. Belkhalifa *et. al.* [36] reportam o valor de tamanho de cristalito do ZnO puro de 29 nm, para a temperatura de *annealing* 650 °C.

Como os valores do tamanho de cristalito para as amostras depois do *annealing* são maiores do que das amostras crescidas com solução de menor molaridade  $M = 0,004$  M, para nosso caso o *annealing* é uma alternativa para melhorar a cristalinidade em trabalhos futuros.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite obter imagens de alta ampliação e resolução para observar a superfície da amostra a nível microscópico, possibilitando assim a detecção de irregularidades ou anomalias da amostra.

Macroscopicamente, a inspeção visual de todos os filmes apresentam uma superfície uniforme (Figura 1.2.1). As figuras 3.3.1 e 3.3.2 mostram as imagens no modo *SEI* de resolução de 10  $\mu m$  e 1  $\mu m$  das amostras ZnO, CZOX%, e  $Co_3O_4$  ( $M = 0,01$  M), em

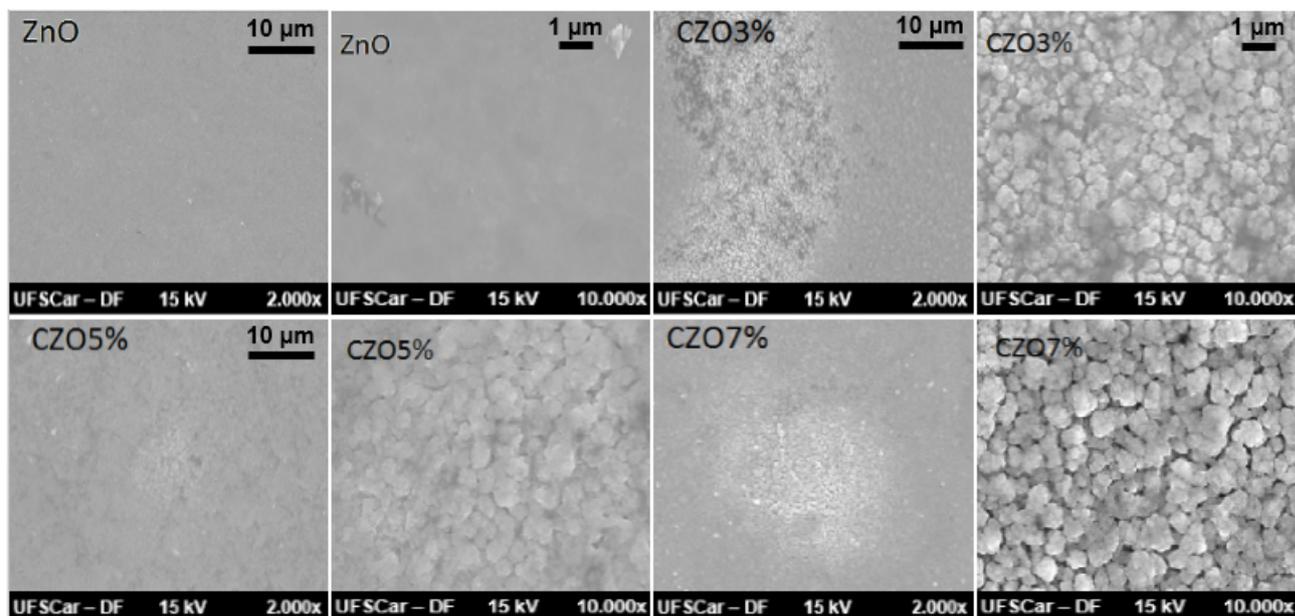


Figura 3.3.1 – Imagens de *MEV* no modo *SEI* de resolução de  $10\ \mu\text{m}$  e  $1\ \mu\text{m}$  dos filmes depositados de ZnO puro e ZnO dopado 3-7% Co com solução  $M = 0,01\ \text{M}$ , que apresentam irregularidades pontuais devidas a efeitos da dopagem.

regiões que apresentam irregularidades pontuais. Os filmes sem dopagem, ZnO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , apresentam poucas regiões com trincas e fissuras e os filmes dopados (CZOX%) possuem, além das trincas e fissuras, algumas regiões com porosidade. As concentrações menores 3% - 7% apresentam mais regiões porosas e as concentrações maiores 10% - 15 % apresentam mais trincas e fissuras.

Para as amostras ZnO\_M e CZOX%\_M ( $M = 0,004\ \text{M}$ ) a figura 3.3.3 mostra as imagens no modo *SEI* de resolução de  $10\ \mu\text{m}$  e  $1\ \mu\text{m}$ . Assim como nos filmes anteriores, enfatiza-se as regiões com irregularidades pontuais. O filme ZnO\_M apresenta algumas trincas e fissuras e os filmes dopados (CZOX%\_M) apresentam poucas regiões com rugosidade e porosidade que aumentam com a quantidade de dopagem nominal de Co.

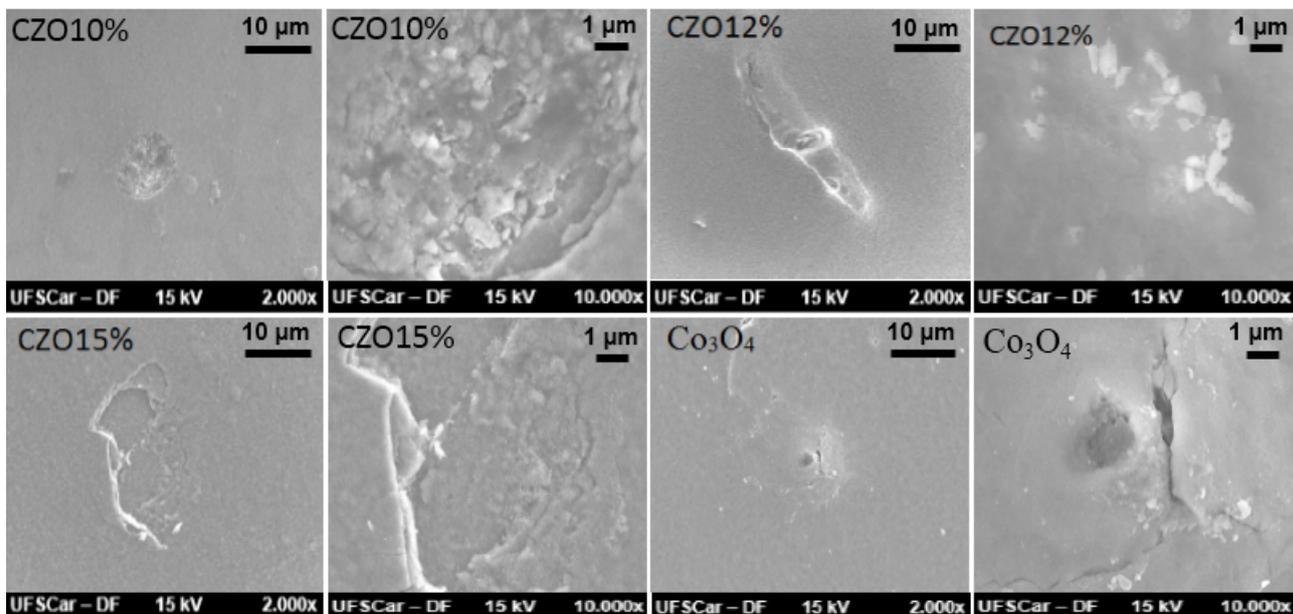


Figura 3.3.2 – Imagens de *MEV* no modo *SEI* de resolução de resolução de  $10\ \mu\text{m}$  e  $1\ \mu\text{m}$  dos filmes depositados de ZnO dopado 10-15% Co e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com solução  $M = 0,01\ \text{M}$ , que apresentam irregularidades pontuais devidas a efeitos do crescimento.

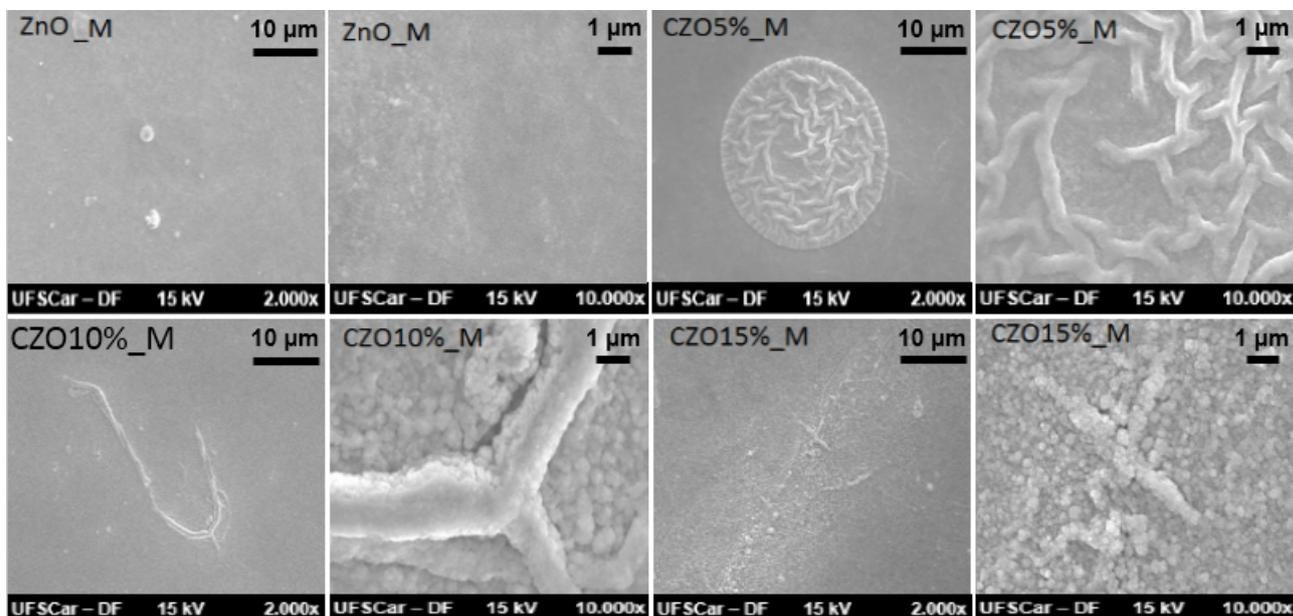


Figura 3.3.3 – Imagens de *MEV* no modo *SEI* de resolução de  $10\ \mu\text{m}$  e  $1\ \mu\text{m}$  dos filmes depositados de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com solução  $M = 0,004\ \text{M}$ , que apresentam irregularidades pontuais como porosidade e rugosidade.

As amostras, também, apresentam pequenos pedaços de material, como na amostra CZO12%, que são desprendidos da superfície do filme por causa da diferença da temperatura entre o substrato e as gotículas que o atingem no processo de deposição.

Na literatura, reporta-se a formação de nanofios com o aumento da dopagem de Co [28, 6]. Do ponto de vista quantitativo, não foi possível obter imagens que resolvessem nanoestruturas ou que permitissem obter tamanho de grãos. Nath *et. al.* [37] e Mahroug *et. al.* [10] reportam aumento da rugosidade nos filmes com o incremento de Co crescidos por spray pirólise e sol-gel, respectivamente. Com base nestes trabalhos, atribuem-se as irregularidades superficiais, a rugosidade e a porosidade a efeitos da dopagem, e as trincas e fissuras a efeitos da temperatura do substrato no processo de deposição.

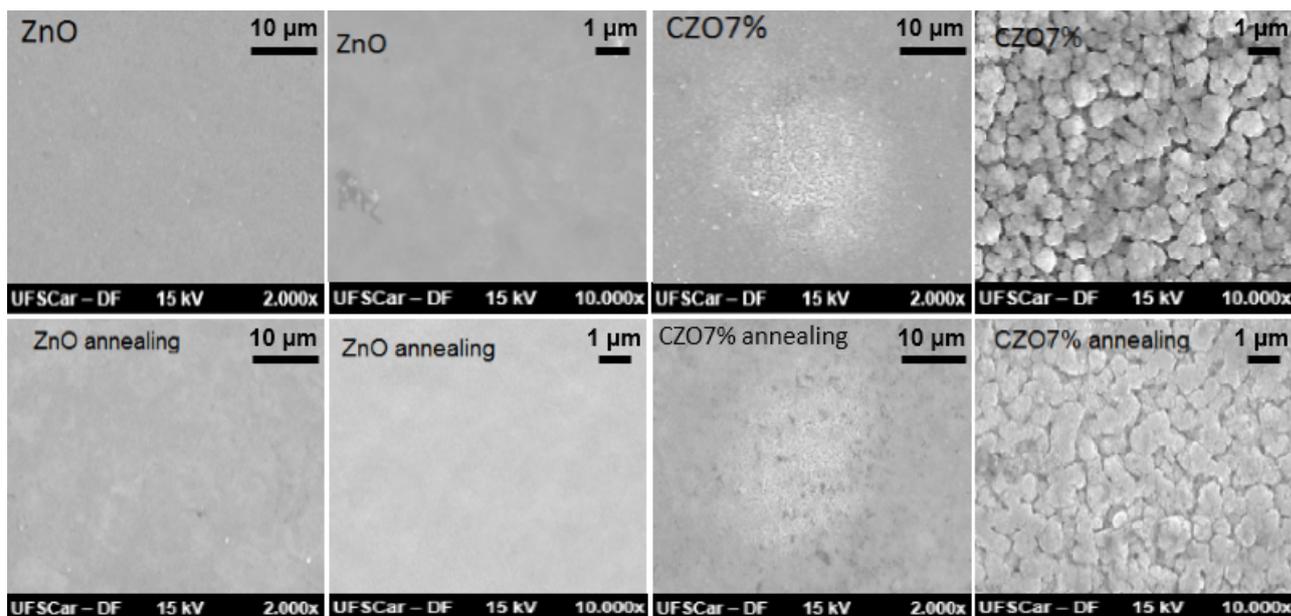


Figura 3.3.4 – Imagens de *MEV* no modo *SEI* de resolução de  $10\ \mu\text{m}$  e  $1\ \mu\text{m}$  dos filmes ZnO e CZO7% como crescidas e após o *annealing*.

As imagens no modo *SEI* de resolução de  $10\ \mu\text{m}$  e  $1\ \mu\text{m}$  (Figura 3.3.4) das amostras ZnO e CZO 7%, aparentemente não apresentam alterações na superfície, ao menos detectáveis, o que indica que o *annealing* não modificou a morfologia dos filmes.

## 4 Caracterização óptica

Neste capítulo mostra-se a caracterização óptica realizada para os filmes crescidos com solução  $M = 0,01 \text{ M}$ , devido ao fato de apresentarem espessuras maiores e facilitarem o processo de aquisição de dados.

### 4.1 Transmitância e absorbância

Os espectros de transmissão óptica dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  realizados a temperatura ambiente são apresentados na figura 4.1.1. As bandas de absorção entre 350-420 nm correspondem ao *bandgap* dos filmes de ZnO puro e ZnO dopado com Co. O  $Co_3O_4$  tem duas bandas de absorção, uma na faixa do visível em 567 nm e a outra na faixa do infravermelho próximo em 795 nm, correspondentes aos valores de *bandgap* diretos [38].

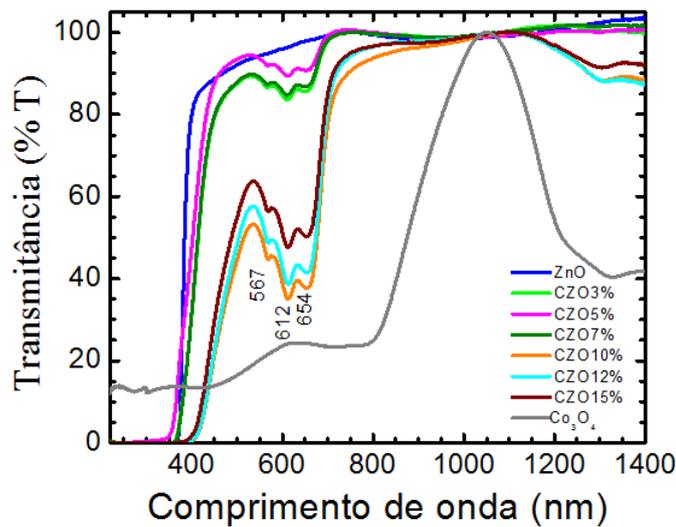


Figura 4.1.1 – Espectros de transmitância dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$  para 0 – 15% Co e  $Co_3O_4$ . As absorções em 567 nm, 612 nm e 654 nm correspondem às transições do íon de  $Co^{2+}$  do estado fundamental  $^4A_2(F)$  aos estados excitados  $^2A_1(G)$ ,  $^4T_1(P)$  e  $^2E(G)$ .

Na região óptica do vermelho e infravermelho próximo ( $\lambda > 700 \text{ nm}$ ), a transmitância óptica média dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$  é maior que 80 %. Nas amostras com dopagem de Cobalto 3% - 15% diminui até 45 % na faixa do visível (400 nm - 700 nm), indicando que o incremento de Co nos filmes decresce sua transmitância. Reddy *et. al* [28] reportam transmitância óptica média dos filmes de ZnO puro e ZnO dopado com Co maior que 75% e também observaram a diminuição da transmitância óptica com o aumento de Co.

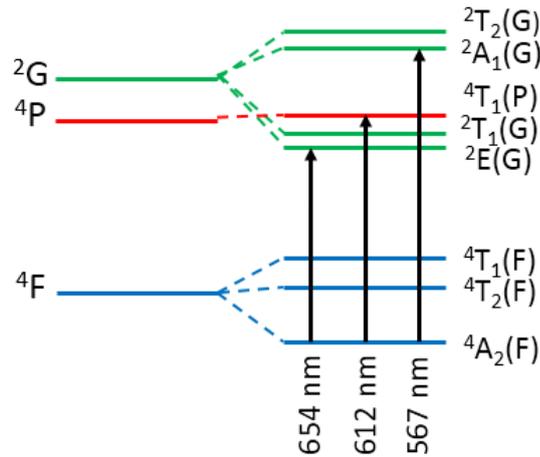


Figura 4.1.2 – Transições do íon  $Co^{2+}$  na coordenação tetraédrica.

Os filmes com concentrações de Co entre  $x = 0,03 - 0,15$ , apresentam três picos de absorção na faixa do visível ( 567 nm, 612 nm e 654 nm) e uma banda de absorção na faixa do infravermelho próximo (1305 nm) que é mais forte com o incremento da dopagem. Nenhum destes picos correspondem às bandas de absorção de  $Co_3O_4$  o que corrobora os dados de *DRX* que indicam a inexistência de fases secundárias. As bandas de absorção observadas são devido às transições interatômicas d-d entre os íons de  $Co^{2+}$  associados ao desdobramento do campo cristalino tetraédrico na rede do ZnO [35]. Quando o íon  $Co^{2+}$  existe no campo tetraédrico o termo espectral do estado fundamental  $4F$  é desdobrado em três níveis:  $4A_2(F)$  com energia mais baixa,  $4T_2(F)$  e  $4T_1(F)$  com energias maiores; similarmente ocorre para os termos dos estados excitados  $4P$ ,  $2G$ ,  $2F$  e  $2D$ . Então as absorções do íon  $Co^{2+}$  correspondem às transições do estado fundamental  $4A_2(F)$  aos estados excitados  $2A_1(G)$ ,  $4T_1(P)$  e  $2E(G)$ , representadas na figura 4.1.2. Estas transições do íon  $Co^{2+}$  são reportadas na literatura por vários autores [35, 31, 39, 10] e são evidência da presença de íons  $Co^{2+}$  na matriz de ZnO.

Para calcular os valores do *bandgap* óptico da matriz do ZnO foi usada a relação entre o coeficiente de absorção óptico  $\alpha$  e a energia do feixe incidente  $h\nu$  da borda da banda de absorção óptica (*NBE*) em semicondutores chamada de equação de Tauc:

$$(\alpha h\nu) = C (h\nu - E_g)^n \quad (4.1.1)$$

Onde  $C$  é uma constante,  $E_g$  energia do *bandgap* e  $n$  uma constante igual 0,5, 2, 1,5 e 3 para as transições direta permitida, indireta permitida, direta proibida e indireta proibida, respectivamente. A natureza das transições dos filmes de ZnO puro e  $Co_3O_4$  é direta permitida, portanto o valor da constante  $n$  usada na relação de Tauc foi 0,5. O coeficiente de absorção óptica é calculado da relação entre a absorção óptica  $A$  e a espessura  $d$  do

filme:

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (4.1.2)$$

As curvas  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  têm uma região linear e extrapolando as retas no eixo da energia se obtém diretamente a energia do *bandgap* dos filmes, ou seja o valor do *bandgap* considerado é o corte com o eixo  $x$  da reta (intersecção / inclinação).

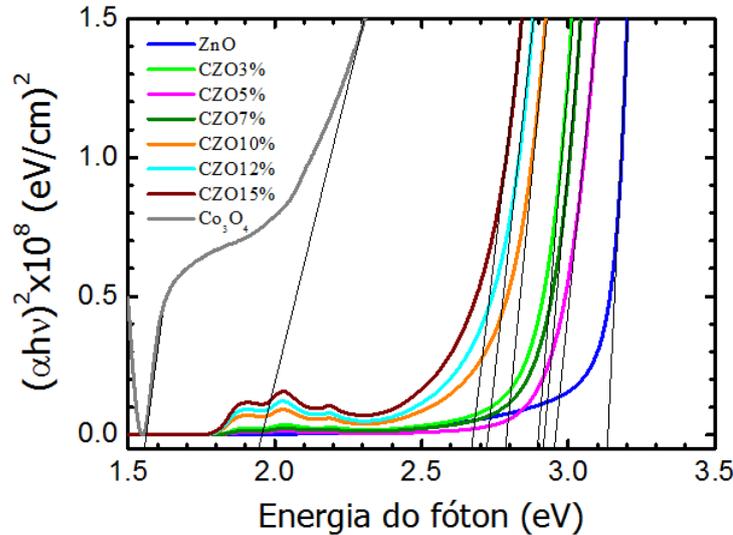


Figura 4.1.3 – Curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia, para os filmes depositados de ZnO puro,  $Zn_{1-x}Co_xO$  e  $Co_3O_4$ .

A figura 4.1.3 mostra as curvas  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  à temperatura ambiente 300 K. Pode-se observar que o incremento da dopagem de Co gera um deslocamento da borda de absorção óptica para a região de baixas energias (red shift). Na tabela 4.1.1 estão os valores obtidos do *bandgap* para os filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Os *bandgaps* diretos do  $Co_3O_4$  (1,56 eV e 1,94 eV) estão em concordância aos reportados na literatura de 1,44 eV e 2,06 eV por Patil *et. al* [40], e 1,5 eV e 2,0 eV por Barreca *et. al* [41]. A natureza destes dois *bandgaps* está associada à presença de centros de  $Co^{3+}$  que criam uma sub-banda dentro de gap (emissão em 1,50 eV) e ao verdadeiro gap associado as transições inter banda (relacionadas com  $Co^{2+}$ ). Assim como no espectro de transmitância, as amostras dopadas com Co exibem as linhas de absorção relacionadas ao seu estado de valência  $2^+$ . É interessante notar que há um aumento na absorção à medida em que é inserido Co na rede.

A figura 4.1.4 mostra a grandeza proporcional ao coeficiente  $(\alpha h\nu)^2$  da banda de absorção 612 nm associado ao íon  $Co^{2+}$ . Nota-se que a partir de 5% tem-se um aumento linear desta grandeza na taxa de  $0,015 \left(\frac{eV}{cm}\right)^2$  por porcentagem de Co inserido. A amostra

Tabela 4.1.1 – Valores do *bandgap* óptico.

Amostra	$E_g$ (eV)
ZnO	3,16
CZO_3 %	2,93
CZO_5 %	3,01
CZO_7 %	2,96
CZO_10 %	2,84
CZO_12 %	2,80
CZO_15 %	2,77
$Co_3O_4$	1,56
	1,94

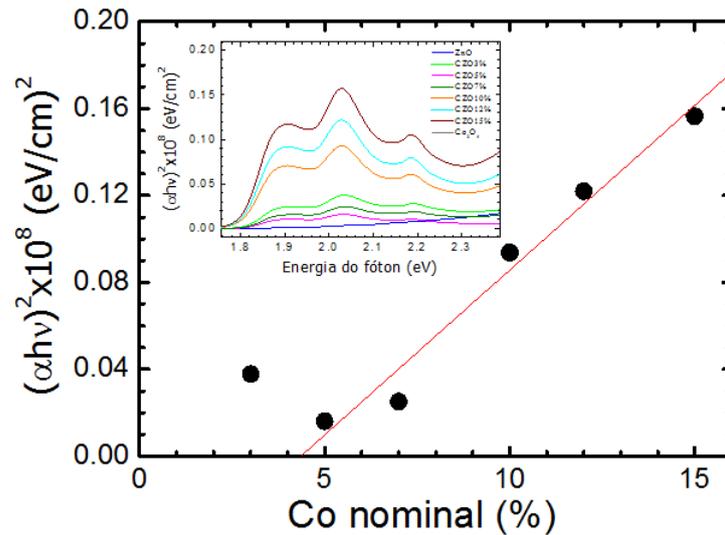


Figura 4.1.4 – Variação de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da porcentagem nominal de Co dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$  para 3 - 15 %. A taxa de aumento, calculada do ajuste linear (linha vermelha), é  $0,015 (eV/cm)^2$  por porcentagem nominal de Co inserido na rede.

com 3% apresentou uma ligeira diferença no comportamento que deve ser estudada com mais detalhe para concentrações menores a 5% em um trabalho futuro.

A variação do *bandgap* com a porcentagem de Co ( $x = 0,0 - 0,15$ ) mostra-se na figura 4.1.5. O *bandgap* estimado decresce com o aumento da porcentagem de Co, dos valores 3,16 eV para ZnO puro até 2,77 eV para CZO 15 %. Em nosso caso em uma aproximação linear temos o decréscimo de 28 meV por porcentagem de Co inserido na rede. Na literatura reporta-se o decréscimo da energia do *bandgap* para os filmes  $Zn_{1-x}Co_xO$  crescidos por spray pirólise com até 12% Co numa taxa de 14 meV por % Co [28], e

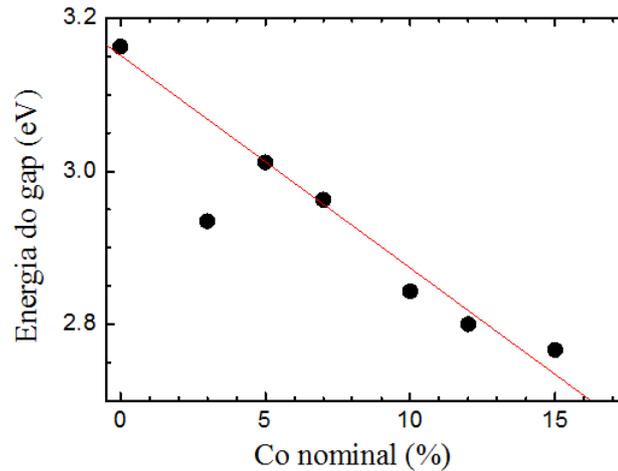


Figura 4.1.5 – Variação do *bandgap* com a porcentagem nominal de Co dos filmes depositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$  para 0% – 15%. A taxa de decréscimo, calculada do ajuste linear (linha vermelha), é 28 meV por porcentagem nominal de Co inserido na rede.

crescidos por sol-gel com até 7% Co numa taxa de 33 meV por % Co [10].

Esta redução do *bandgap* está relacionada com as interações de troca  $s - d$  e  $p - d$  entre os elétrons de condução e os elétrons localizados dos orbitais  $d$  dos íons de  $Co^{2+}$ , que geram uma correção negativa e positiva à energia da banda de condução e valência, respectivamente [35].

## 4.2 Fotoluminescência PL

Com o objetivo de investigar-se o efeito da concentração nominal de Co nas amostras de ZnCoO foram realizadas medidas de fotoluminescência PL na faixa de temperatura de 12 K até 300 K usando o comprimento de onda de excitação  $\lambda = 325$  nm. A PL permite estudar os níveis/bandas de energia dos defeitos, impurezas e *bandgap* dos filmes.

As medidas de PL podem ser divididas em dois regimes: a) baixas temperaturas, nas quais evita-se o espalhamento dos portadores e, conseqüentemente, os picos de emissão são mais resolvidos (mais finos). Neste regime, também privilegia-se a localização de portadores em níveis de menor energia; b) próximas à temperatura ambiente, nas quais há redução da influência dos efeitos de localização de portadores, assim como maior espalhamento devido a efeitos de vibração de rede cristalina (linhas são alargadas).

### 4.2.1 ZnO puro

O espectro de PL em baixa temperatura 12 K do filme de ZnO puro apresenta dois grupos de emissão (Figura 4.2.1): O primeiro grupo na região de alta energia entre 2.80 eV

- 3.60 eV (UV) relacionado à região de emissão próxima à borda de absorção óptica (*NBE* - *near band edge*), e o segundo grupo entre 1.2 eV - 2.8 eV (visível) associado a defeitos cristalinos (vacâncias e sítios intersticiais dos átomos) [31].

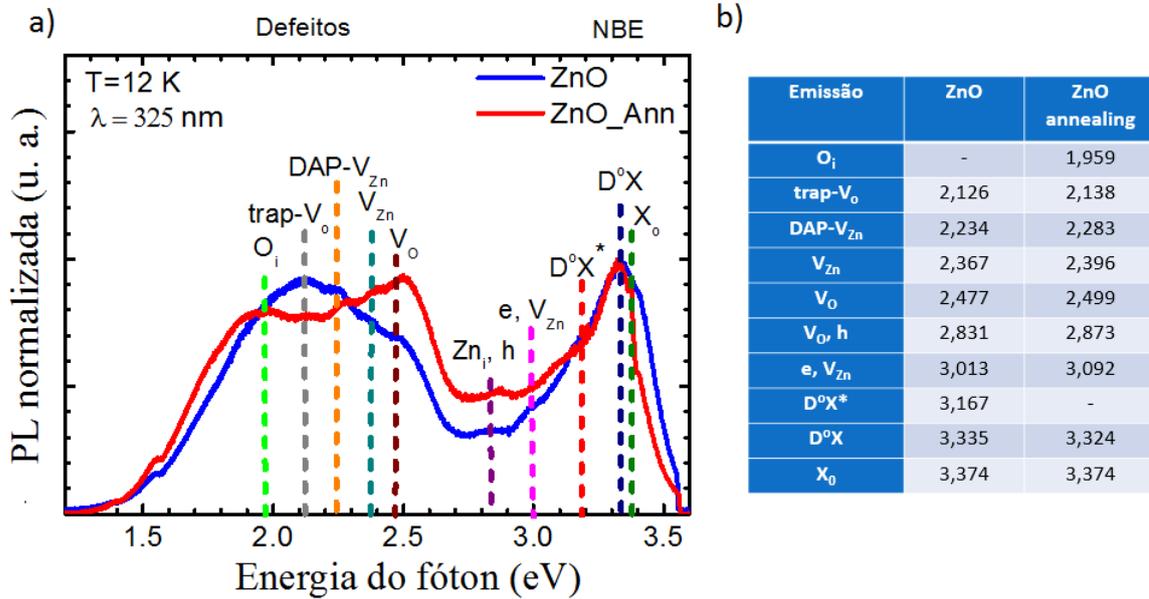


Figura 4.2.1 – a) Espectros de PL do filme ZnO à temperatura de 12 K, sem *annealing* (linha azul) e após *annealing* (linha cinza). Apresenta-se, dois grupos de emissão relacionados com os defeitos e *NBE*. b) Tabela com os valores das emissões do ZnO sem e após *annealing*.

O primeiro grupo apresenta cinco emissões: 2,831 eV, 3,013 eV, 3,167 eV, 3,335 eV e 3,374 eV. A emissão em 2,831 eV, ainda não é clara, pode estar associada à transição entre  $V_O$  e a banda de valência ( $V_O, h$ ) [42, 43]. Sun [44] calculou os níveis de energia dos defeitos intrínsecos de filmes de ZnO puro e encontrou que a emissão em 3,013 eV é a transição da banda de condução à  $V_{Zn}$  ( $e, V_{Zn}$ ). A origem da emissão em 3,167 eV não é muito clara, Loan *et. al.* [39] reportaram que pode ser relacionada ao éxciton ligado ao doador neutro ( $D^oX^*$ ), devido seu aparecimento em temperaturas abaixo de 75 K. Mas, em nosso caso, a emissão aparece na faixa de temperatura 12- 300 K e sua intensidade está aumentando com a temperatura. Em 3,335 eV está relacionada ao éxciton ligado ao doador neutro ( $D^oX$ ). E em 3,374 eV corresponde ao éxciton livre ( $X_o$ ) [39].

A natureza deste segundo grupo ainda é controversa na literatura. Este é caracterizado por quatro emissões em: 2,126 eV, 2,234 eV, 2,367 eV e 2,477 eV. A chamada banda verde, com transições em 2,367 eV e 2,477 eV, estão associadas a vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ) e de oxigênio ( $V_O$ ), respectivamente [45].

O pico de intensidade em 2,234 eV é associado à transição doador-aceitador em que o aceitador relaciona-se às vacâncias de Zn ( $DAP - V_{Zn}$ ) [46]. O pico mais intenso em 2,126 eV, também é associado às vacâncias de oxigênio que agem como armadilhas

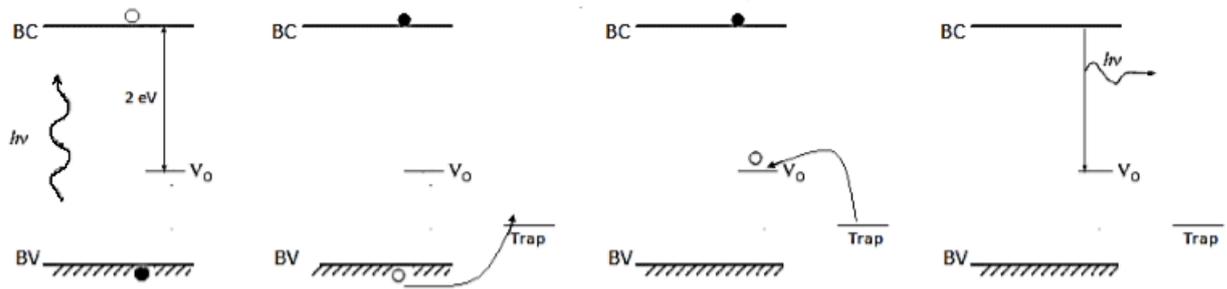


Figura 4.2.2 – Esquema do mecanismo de emissão para o pico 2,126 eV. Após a excitação com luz um buraco é criado na BV, o qual pode ser capturado por uma armadilha de superfície e tunelar ao nível  $V_O$ . Finalmente o elétron recombina-se com o buraco emitindo um fóton de energia de 2 eV.

( $trap-V_O$ ). A presença de centros de  $V_O$  é representada como um nível que se encontra 2 eV abaixo da banda de condução [47]. Uma vez que uma armadilha de superfície pode capturar um buraco e este tunelar novamente ao nível  $V_O$ , o elétron pode recombinar com o buraco neste nível e emitir um fóton em torno de 2 eV (figura 4.2.2).

Na figura 4.2.3.a estão os espectros de PL do filme ZnO puro para às temperaturas 12 - 300 K. A posição da emissão ultravioleta 3,374 eV se desloca para a região de baixas energias com o aumento de temperatura até 3,273 eV; a intensidade das emissões em 3,335 eV e 2,126 eV acima de 100 K se anulam. A intensidade das emissões em 2,234 eV e 2,367 eV diminuem até 90 K. Abaixo de 225 K nota-se um aumento na intensidade destas emissões e, acima desta temperatura, sua intensidade volta a diminuir.

Para observar o efeito do *annealing* nas emissões dos níveis de energia, foram realizadas medidas de PL similares no filme ZnO puro tratado termicamente (figura 4.2.3.b). Note-se que os picos associados ao ( $X_o$ ) e ( $D^oX$ ) são melhor resolvidos (figura 4.2.1). A emissão em 3,167 eV é suprimida. Há uma inversão no formato da banda relacionada aos defeitos. O pico em  $\approx 2,50$  eV ( $V_O$ ) torna-se mais intenso, porém há um alargamento da banda para a região de baixas energias. O pico em 1,959 eV é resolvido e comumente atribuído ao oxigênio intersticial  $O_i$  [48, 49]. Outros autores reportam que se deve a vacâncias de oxigênio  $V_O^{++}$  [42] e zinco intersticial  $Zn_i$  [50]. A medida em que a temperatura aumenta a emissão no ultravioleta 3,374 eV desloca-se para a região de baixas energias até 3,152 eV (222 meV); a emissão em 3.335 eV diminui sua intensidade com o incremento na temperatura e acima de 100 K desaparece. Os picos em 2.873 eV e 3,092 eV aumentam com a temperatura e anulam-se acima 160 K. As emissões em 2,283 eV, 2,396 eV e 2,499 eV diminuem sua intensidade acima de 60 K. A emissão em 2,138 eV diminui sua intensidade acima de 40 K e a emissão em 1,959 eV decresce sua intensidade com o aumento da temperatura.

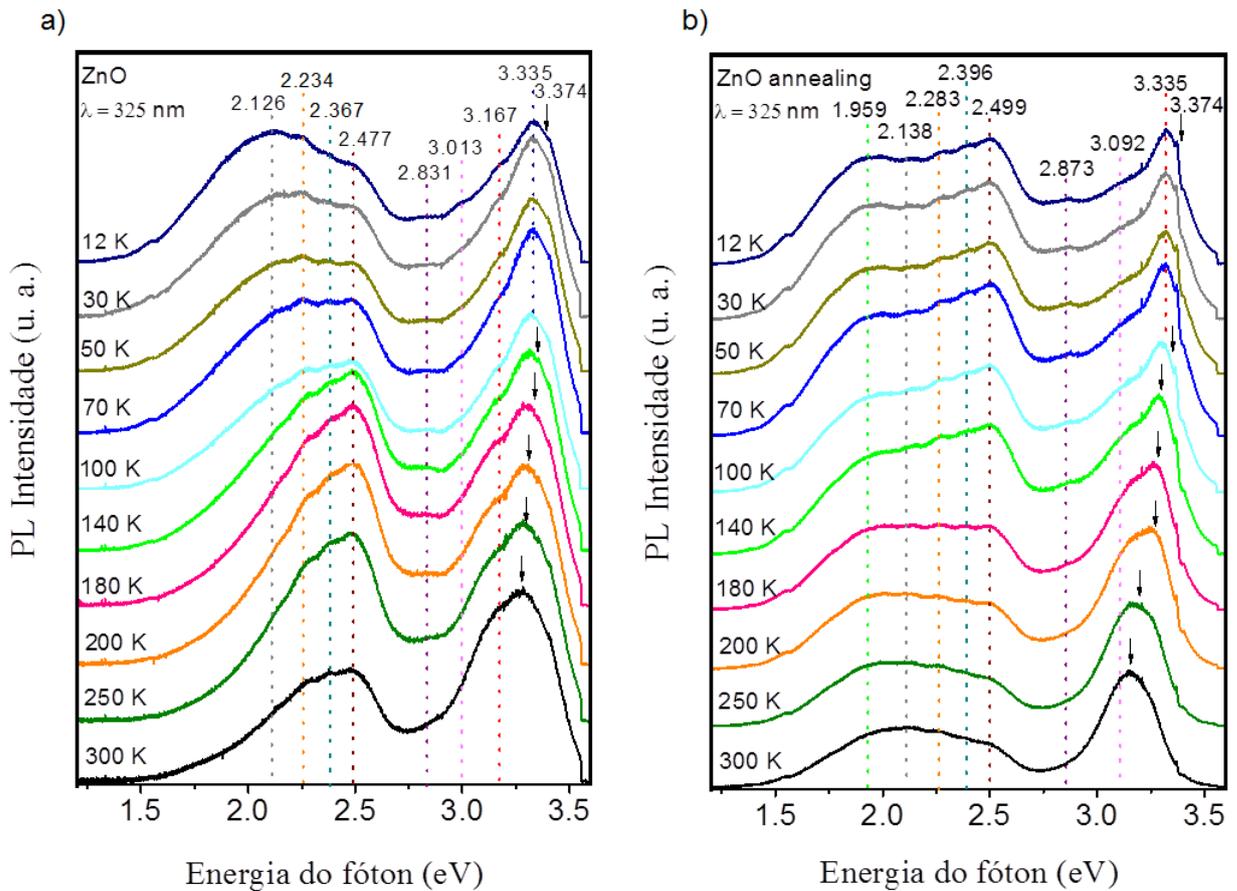


Figura 4.2.3 – Espectros de PL do filme ZnO puro para temperaturas na faixa 12 - 300 K. a) antes e b) após o *annealing*.

Devido ao fato que a deconvolução em gaussianas nestas bandas largas não ser muito confiável pelo número de picos de emissão associados, em nosso caso, realizou-se uma análise qualitativa levando-se em conta a posição de energia e intensidade integrada dos grupos de emissão (bandas) *NBE* e defeitos.

Na figura 4.2.4 estão os gráficos da posição de energia do máximo de emissão em função da temperatura da banda de *NBE* da amostra de ZnO puro como crescida e tratada termicamente. Observa-se que suas posições deslocam-se com o incremento da temperatura seguindo a relação de Varshni (linha) dada pela expressão:

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (4.2.1)$$

onde  $E(0)$ : Posição do pico de energia  $T = 0$  K,  $\alpha$  está relacionado com  $\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dE}{dT}$ , e  $\beta$  é associado com a temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ), que para o ZnO ( $\Theta_D$ )= 416 K [51]. Os parâmetros de ajuste se encontram na tabela 4.2.1. Rodnyi *et. al.* [45] reportaram o valor de  $\alpha = 0,67$  meV/K para ZnO puro similar ao ajustado  $\alpha = 0,69$  meV/K.

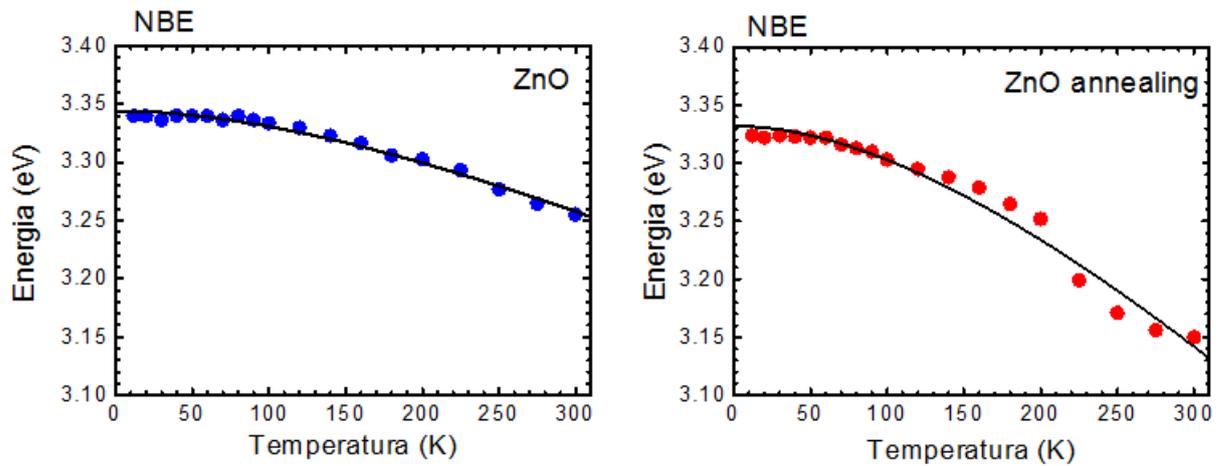


Figura 4.2.4 – Posição do pico de energia em função da temperatura da banda de *NBE* da amostra de ZnO puro antes e após o *annealing* segue o comportamento descrito pela equação de Varshni (linha).

Tabela 4.2.1 – Parâmetros de ajuste de Varshni para ZnO puro da banda de *NBE* antes e depois do *annealing*.

Amostra	$\alpha$ (meV/K)	$\beta$ (K)
ZnO	0,69	416
ZnO <i>annealing</i>	1,52	421

Os gráficos da posição de energia do máximo de emissão da banda de defeitos antes e depois do *annealing*, encontram-se na figura 4.2.5. Tanto nos espectros da figura 4.2.3 como neste, nota-se uma inversão na posição do máximo de emissão. Na amostra como preparada, quando a temperatura aumenta, o pico em 2,126 eV decai mais rápido e a banda de emissão passa a ter um comportamento que privilegia a emissão de  $V_O$  em 2,477 eV. Esta posição mantém-se constante ao longo do intervalo de temperatura estudado. No caso da amostra sujeita à *annealing*, enquanto em baixas temperaturas o máximo está em 2,5 eV, a banda de emissão passa a ter um comportamento que privilegia a emissão em 1,959 eV para  $T > 150$  K.

Em geral, a intensidade de emissão óptica decai com o aumento da temperatura devido a efeitos de espalhamento da rede cristalina. Pode-se tratar este comportamento em termos da equação de Arrhenius:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ce^{-E_a/K_B T}} \quad (4.2.2)$$

onde  $I_0$  : Intensidade  $T = 0$  K,  $E_a$  : energia de ativação, C: razão entre os tempos de

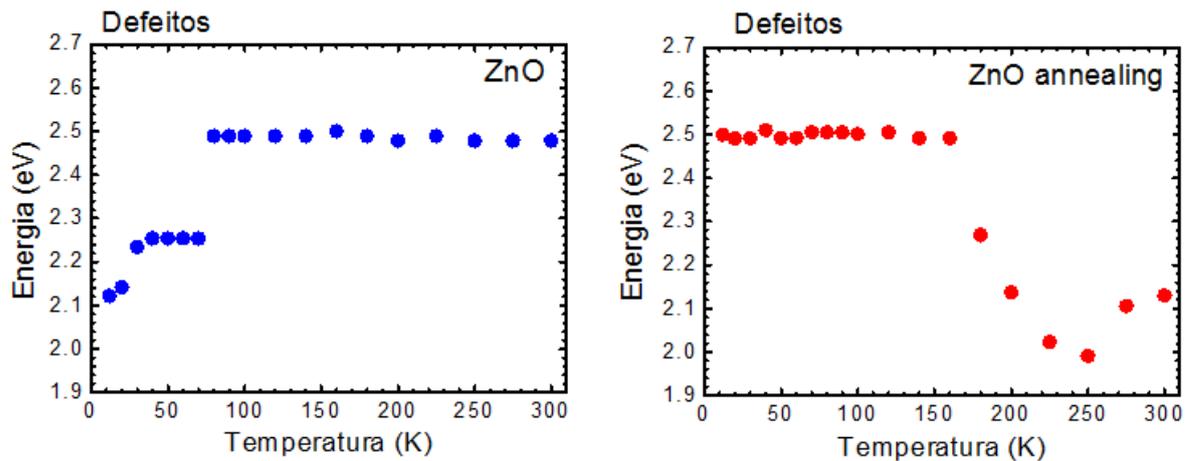


Figura 4.2.5 – Posição do pico de energia em função da temperatura da banda de defeitos da amostra de ZnO puro antes e depois do *annealing*.

vida radioativos e não radioativos do portador de carga e  $K_B$ : Constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5}$  eV/K).

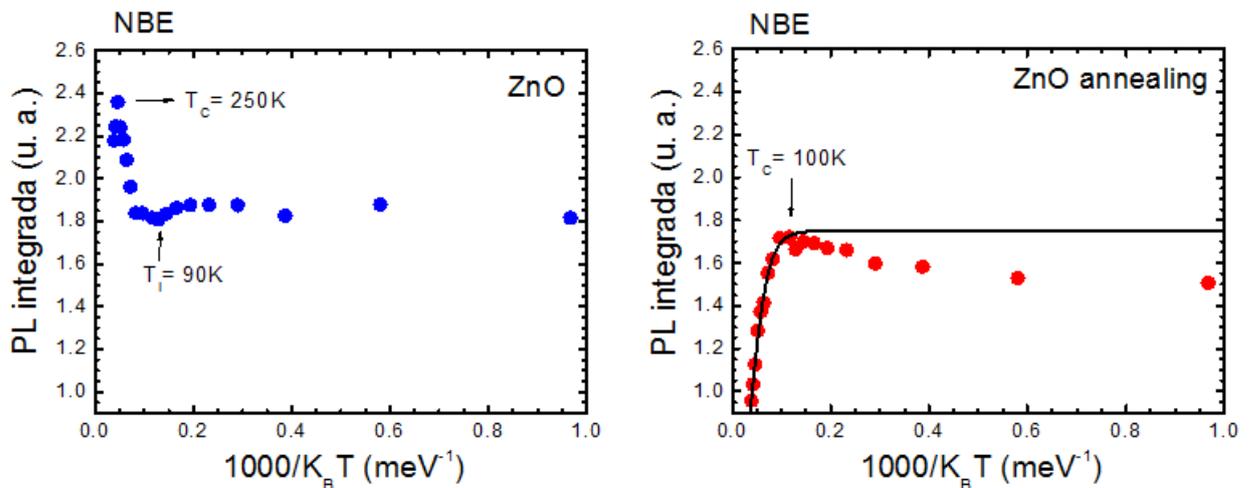


Figura 4.2.6 – Intensidade de PL integrada em função do inverso da temperatura da banda de *NBE*, para a amostra de ZnO puro antes e depois do *annealing*. Após o tratamento térmico, acima de 100 K, a amostra segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (linha) com  $E_a = 54$  meV.

Para a banda de *NBE* da amostra de ZnO puro antes e depois do *annealing* (Figura 4.2.6), observa-se que a amostra antes do *annealing* tem um incremento da intensidade na faixa de temperatura 90 K - 250 K e depois do *annealing* apresenta um incremento muito menor da intensidade na faixa de temperatura 12 K - 100 K. Acima desta faixa de temperatura, segue-se o comportamento dado pela equação de Arrhenius com uma energia de ativação térmica de 54 meV, próxima a energia de ligação excitônica do ZnO (60 meV).

Para a banda de defeitos (Figura 4.2.7), pode-se notar que antes do *annealing* a

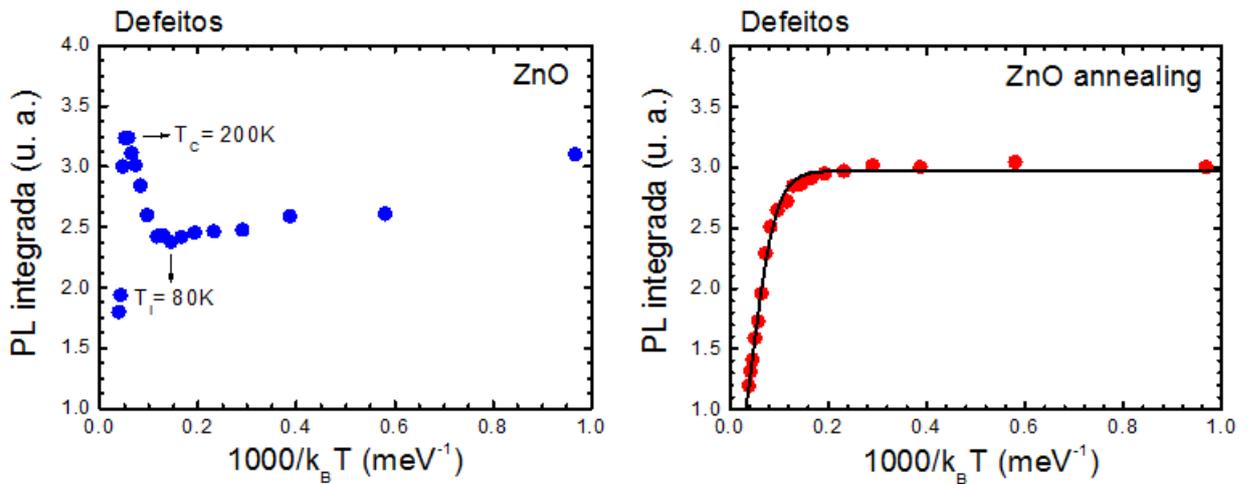


Figura 4.2.7 – Intensidade de PL integrada em função do inverso da temperatura da banda de defeitos, para a amostra de ZnO puro antes e depois do *annealing*. Após o tratamento térmico a amostra segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (linha) com  $E_a = 43\text{meV}$ .

intensidade incrementa na faixa de temperatura 80 K - 200 K, mas depois do *annealing* o comportamento pode ser descrito pela equação de Arrhenius com uma energia de ativação térmica de 43 meV.

Fica evidente que o tratamento térmico contribuiu positivamente para a diminuição de defeitos estruturais (vide aumento no tamanho de cristalito) que influenciam fortemente as propriedades de emissão óptica. Na amostra sem tratamento térmico atribui-se o desvio da intensidade de PL com relação à equação de Arrhenius a efeitos de localização de portadores. Entende-se como efeito de localização o aprisionamento dos portadores, no caso fotocriados, por flutuações de potencial associadas a armadilhas (*Traps*), e / ou irregularidades de superfície, dentre outros. Estas flutuações de potencial podem ser tão profundas de maneira que, mesmo fornecendo energia relativamente alta, não se consegue liberar o portador, ou seja, não há como permitir que o portador ocupe um nível ou banda opticamente ativo. Assim, não haverá emissão óptica mesmo em um regime de altas temperaturas.

Por outro lado as flutuações de potencial podem ser rasas em relação aos níveis/bandas de energia opticamente ativos. Em baixas temperaturas, os portadores tenderão a ficar localizados nos mínimos de potencial e não contribuirão para a emissão óptica (figura 4.2.8). A medida em que a temperatura aumenta, o portador adquire energia térmica da ordem de  $K_B T$ . Se esta energia for da ordem do mínimo de potencial o portador pode tanto ser aprisionado por um potencial mais profundo como ser promovido a ocupar um nível/banda opticamente ativo.

Desta maneira o processo no qual há aumento da intensidade de PL é representado

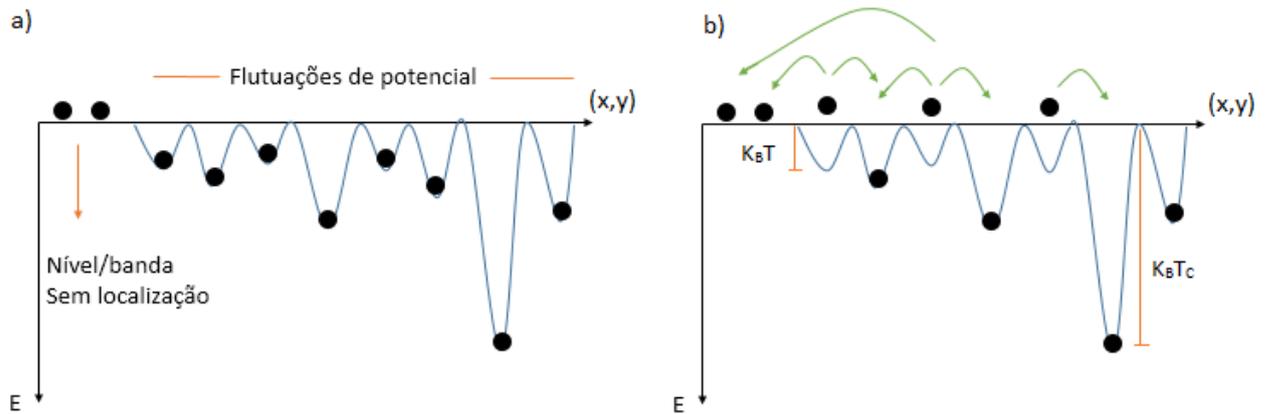


Figura 4.2.8 – Diagrama de flutuação de potencial. a) em baixas temperaturas um número considerável de portadores é aprisionado pelas flutuações de potencial. b) com o aumento de temperatura os portadores podem vencer as flutuações de potencial e ocupar níveis/bandas ópticamente ativos ou serem aprisionados por flutuações de potencial mais profundas.

como a energia ( $\approx K_B T_i$ ) das flutuações de potencial mais rasas. A medida em que a temperatura aumenta, o número de flutuações que podem aprisionar portadores diminui. Em uma temperatura crítica  $T_c$ , as flutuações são completamente blindadas e  $K_B T_c$  representa a flutuação de potencial mais profunda em relação ao nível/banda ópticamente ativo. A partir de  $T_c$  a intensidade integrada segue o comportamento de Arrhenius. Desta maneira, podemos estimar que os níveis mais rasos de localização possuem  $\approx 7$  meV tanto para a banda de *NBE* como para a banda de defeitos na amostra sem tratamento. Pode-se notar que, para a banda de *NBE* da amostra com *annealing* ainda há um pequeno efeito de localização, mas aparentemente as flutuações de potencial mais rasas foram removidas. As flutuações de potencial mais profundas associadas à temperatura  $T_c$  são de 250 K para a banda de *NBE* e 200 K para a banda de defeitos da amostra como crescida, e 100 K para a banda de *NBE* da amostra após *annealing*. Conclui-se que houve uma diminuição significativa do aprisionamento de portadores graças à diminuição da profundidade dos potenciais associados a estas armadilhas.

## 4.2.2 ZnO dopado com Co

Os espectros de PL dos filmes de ZnO dopado com Co na temperatura 12 K têm três bandas de emissão (figura 4.2.9), as duas primeiras semelhantes ao ZnO puro, uma na região ultravioleta entre 3,20 eV - 3,60 eV (*NBE*) e a outra na região visível entre 2,11 eV - 3,20 eV (amarela-violeta) associada a defeitos cristalinos e impurezas. Nesta banda observa-se a recombinação de buracos e elétrons que ocupam vacâncias, transições de elétrons de átomos intersticiais à banda de valência, e transições do par doador-aceitador. A terceira banda, entre 1,20 eV - 2,11 eV (vermelho), corresponde às transições intra-

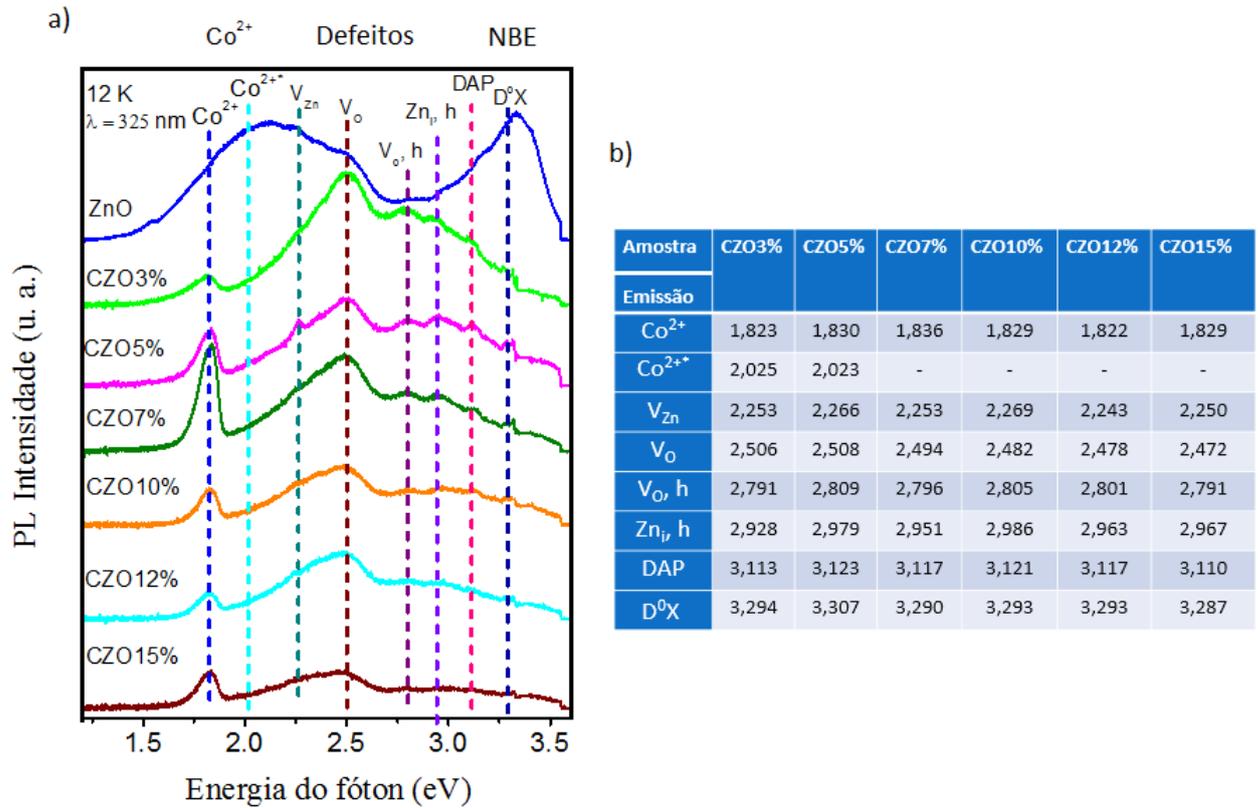


Figura 4.2.9 – a) Espectros de PL dos filmes de ZnO dopado com Co para a temperatura de 12 K, apresentam três bandas relacionadas com as emissões do íon  $Co^{2+}$ , os defeitos e  $NBE$ . Pode-se observar a diminuição da banda de defeitos e  $NBE$  com o aumento da porcentagem nominal Co. b) A tabela com os valores das emissões dos filmes  $Zn_{1-x}Co_xO$  com  $x = 0,03 - 0,15$ .

tômicas do íon de  $Co^{2+}$  [39, 10, 31]. Pode-se observar que a intensidade de emissão da banda de defeitos diminui com o incremento da dopagem nominal de Co (figura 4.2.9), comportamento similar já foi reportado [10].

A primeira banda tem uma emissão em  $\approx 3,29$  eV associada ao  $D^0X$  do ZnO [31] com energia menor que esta mesma emissão para ZnO puro (3,335 eV), aparentemente a diminuição desta emissão é relacionada à adição de Co no sistema. As emissões em 3,167 eV e do éxciton livre ( $X_o$ ) de ZnO puro não foram possíveis de observar.

A segunda banda é caracterizada por 5 emissões, que variam com a dopagem nominal de Co ao redor dos valores de 2,25 eV, 2,48 eV, 2,80 eV, 2,96 eV e 3,12 eV. A primeira emissão em  $\approx 2,25$  eV é associada à transição  $DAP - V_{Zn}$  [46], sendo mais resolvida para o ZnO puro. Pode-se observar que a dopagem de Co não influencia o comportamento na energia da emissão (Figura 4.2.10), cujo valor flutua ao redor de 2,25 eV. A segunda emissão em  $\approx 2,48$  eV é relacionada às transições que envolvem ( $V_O$ ) [45]. Note-se que esta é a emissão mais intensa da banda de defeitos ao contrário do que acontece para filme de ZnO puro, que é a menos intensa (Figura 4.2.1) em baixa temperatura. Neste

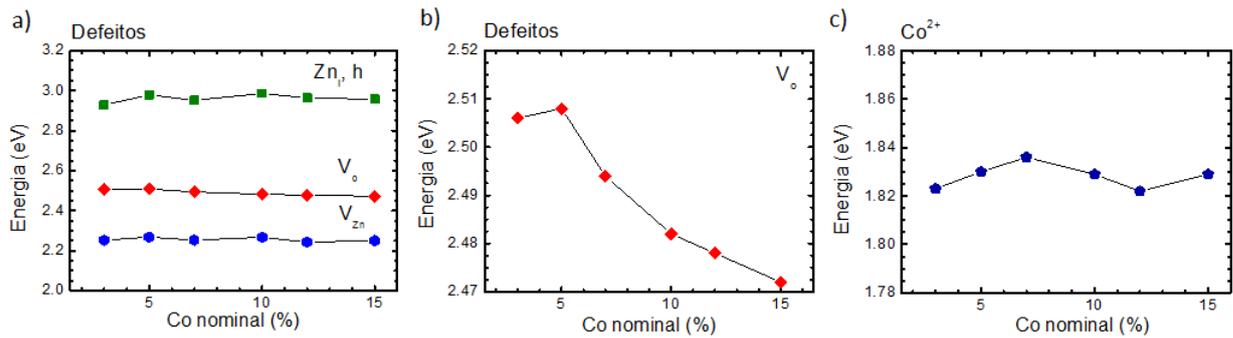


Figura 4.2.10 – Posição do pico de energia em função da concentração nominal de Co. a) para a banda de defeitos das emissões de  $V_{Zn}$  (bolinha),  $V_o$  (losângulo) e  $Zn_i, h$  (quadrado). b) A ampliação da emissão de  $V_o$  da banda de defeitos. c) para a banda associada às emissões do íon de  $Co^{2+}$ , transição  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ .

caso, o acréscimo na concentração nominal de Co desloca esta emissão ligeiramente para região de baixas energias (Figura 4.2.10). A terceira emissão, que se encontra em  $\approx 2,80$  eV, e aparece menos resolvida no ZnO puro, é associada à transição  $V_o, h$  [43]. A quarta emissão em  $\approx 2,96$  eV é atribuída à transição entre o  $Zn_i$  e a banda de valência ( $Zn_i, h$ ) [52]. Embora esta emissão é reportada na literatura para ZnO, neste caso, não aparece para ZnO puro e ao aumentar-se a dopagem de Co flutua ao redor de 2,96 eV (Figura 4.2.10). A quinta emissão encontra-se ao redor de 3,12 eV e corresponde à transição  $DAP$  [39]. Para as porcentagens de 3% e 15%, as emissões estão ao redor de 3,11 eV. Esta emissão não foi observada para o ZnO puro.

O terceiro grupo é caracterizado por duas emissões intra-atômicas do íon de  $Co^{2+}$ : a) em  $\approx 1,83$  eV, que corresponde à transição  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$  [39], pode-se notar que sua emissão flutua ao redor de 1,83 eV com adição de Co (Figura 4.2.10), e b) ao redor de 2,02 eV, correspondente à transição  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T(P)$  [39], observada para as concentrações nominais de Co 3% e 5%, sendo mais intensa em 5%. Estas emissões claramente não aparecem no espectro de ZnO puro.

As emissões associadas ao íon de Co são causadas por estados de transferência de carga. Depois da excitação banda-a-banda, um número grande de elétrons fotoexcitados é aprisionado nos centros de Co antes da recombinação excitônica. São formados estados de transferência de carga situados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência, que funcionam como armadilhas isoeletrônicas para elétrons e buracos. Estes estados transferem não radioativamente os portadores aos centros de Co (Figura 4.2.11) [53]. Este processo é conhecido como recombinação de impureza de Auger [53].

Os espectros de PL dos filmes na faixa de temperatura 12 - 300 K mostram-se nas figuras 4.2.12 para CZO3% e CZO5%, 4.2.13 para CZO7% e CZO10% e 4.2.14 para CZO12% e CZO15%. A intensidade da emissão relacionada ao  $D^oX$ , 3,294 eV, para

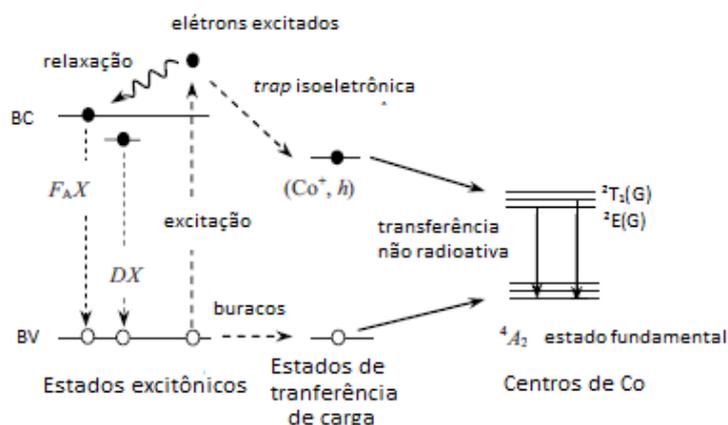


Figura 4.2.11 – Modelo esquemático do processo de recombinação das emissões de Co. Os portadores de carga são aprisionados nos estados de transferência de carga situados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência, e logo são transferidos não radioativamente aos centros de Co, onde recombina-se radioativamente.

todos os filmes apresenta o mesmo comportamento, diminuindo sua intensidade com o incremento na temperatura até desaparecer acima 140 K. A partir dos espectros, pode-se observar que as outras emissões variam tanto com a temperatura como com o incremento da concentração nominal de Co.

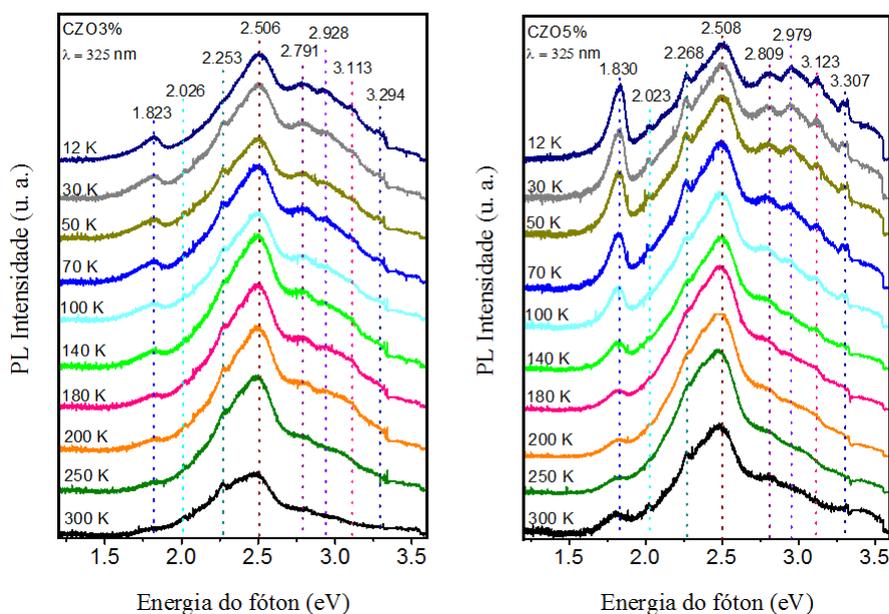


Figura 4.2.12 – Espectros de PL dos filmes CZO3% e CZO5% para as temperaturas de 12 - 300 K com suas respectivas emissões.

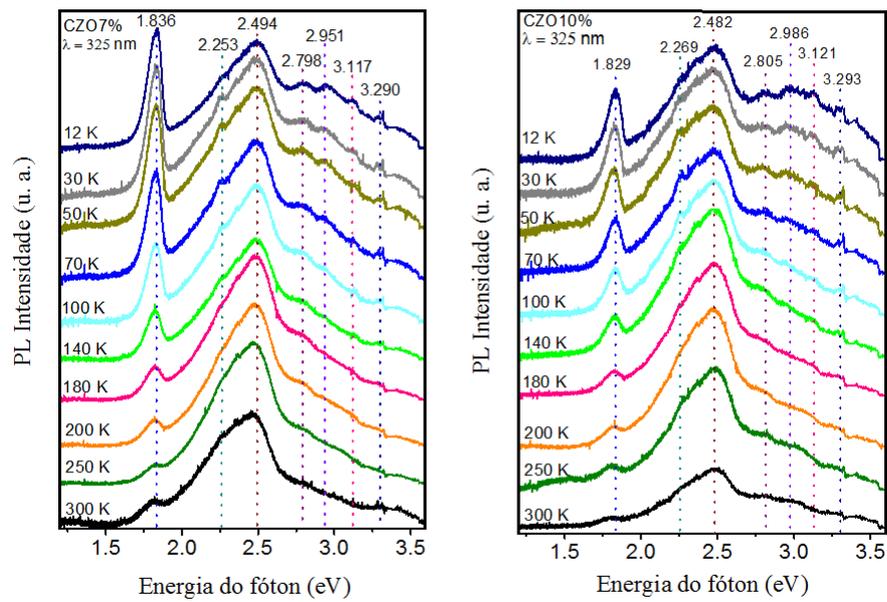


Figura 4.2.13 – Espectros de PL dos filmes CZO7% e CZO10% para as temperaturas de 12 - 300 K com suas respectivas emissões.

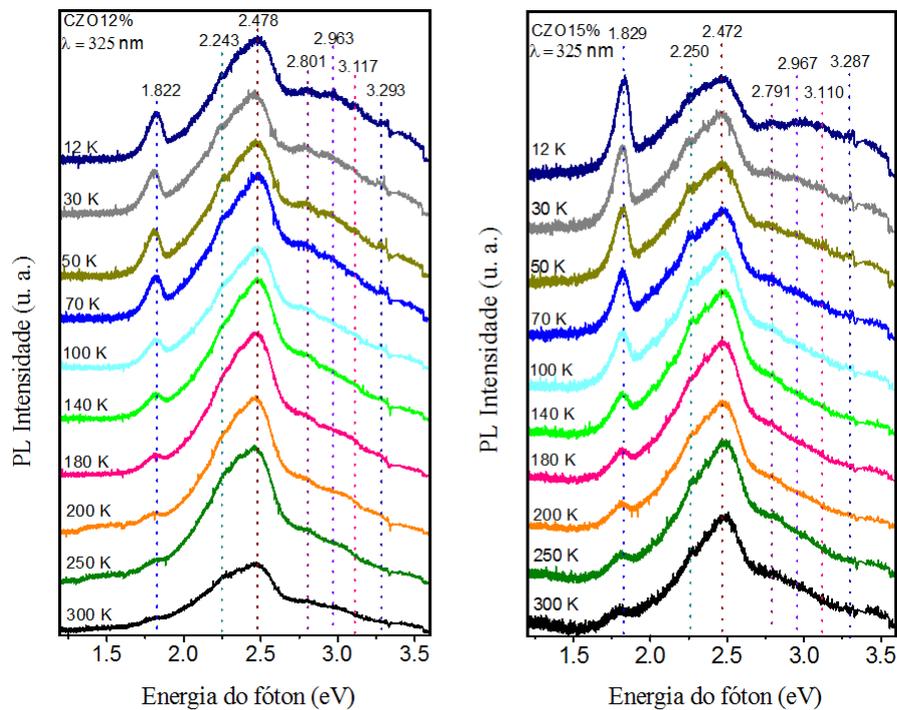


Figura 4.2.14 – Espectros de PL dos filmes CZO12% e CZO15% para as temperaturas de 12 - 300 K com suas respectivas emissões.

Assim como para o ZnO puro, a deconvolução em gaussianas não é a melhor opção para fazer estas análises, então realizou-se uma análise qualitativa das bandas de defeitos

e íon de  $Co^{2+}$ . Não é realizada a análise para a banda de  $NBE$ , porque a emissão não está muito resolvida.

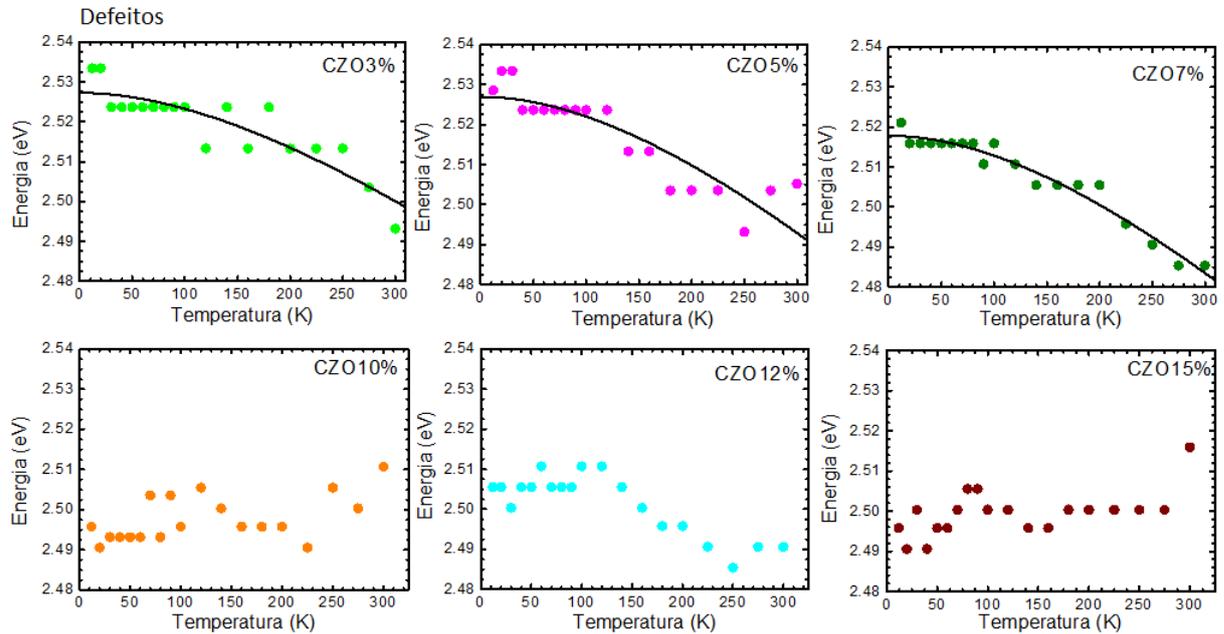


Figura 4.2.15 – Posição de energia do pico da banda dos defeitos em função da temperatura dos filmes de ZnO dopado com Co para as dopagens nominais de 3 - 15 %.

Na figura 4.2.15 estão os gráficos da posição de energia do máximo de emissão da banda de defeitos das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da temperatura. Observa-se que suas posições deslocam-se com o incremento da temperatura seguindo a relação de Varshni dada pela equação 3.1 (linha), com algumas flutuações, para os filmes com baixa dopagem nominal de Co ( $x \leq 0,07$ ). Os parâmetros dos ajustes estão na tabela 4.2.2. Note-se que o parâmetro  $\alpha$  é cerca da metade do  $\alpha$  observado para a banda de  $NBE$  do ZnO puro, enquanto há um aumento do parâmetro  $\beta$  associado à temperatura de Debye. Esta constatação pode ser devido ao fato de que, adicionando átomos de Co na rede, introduz-se perturbações, tal como estresse, diminuindo as frequências de vibração. Este tipo de comportamento não foi observado para o ZnO puro. Pode-se notar também que a adição de Co eliminou a inversão na posição do pico máximo do ZnO puro devido à supressão da emissão de menor energia na banda de defeitos.

Para as concentrações maiores observa-se que a posição da emissão flutua para  $x = 0,10$  e  $0,15$  ao redor 2,493 eV e 2,500 eV, respectivamente. Entretanto, para  $x = 0,12$  há três regimes: a) em baixa temperatura, flutua em 2,505 eV; b) a posição da emissão desloca-se com o aumento da temperatura na faixa 120 - 225 K e c) a temperaturas próximas ao ambiente flutua em 2,490 eV.

Novamente o comportamento da banda de defeitos não pode ser descrito pela equação de Arrhenius (Equação 3.2) assim como para ZnO puro como crescido. Na figura

Tabela 4.2.2 – Parâmetros do ajuste de Varshni para ZnO dopado com Co da banda de defeitos.

Amostra	$\alpha(\text{meV}/K)$	$\beta(K)$
CZO3%	0,25	518
CZO5%	0,32	554
CZO7%	0,33	556

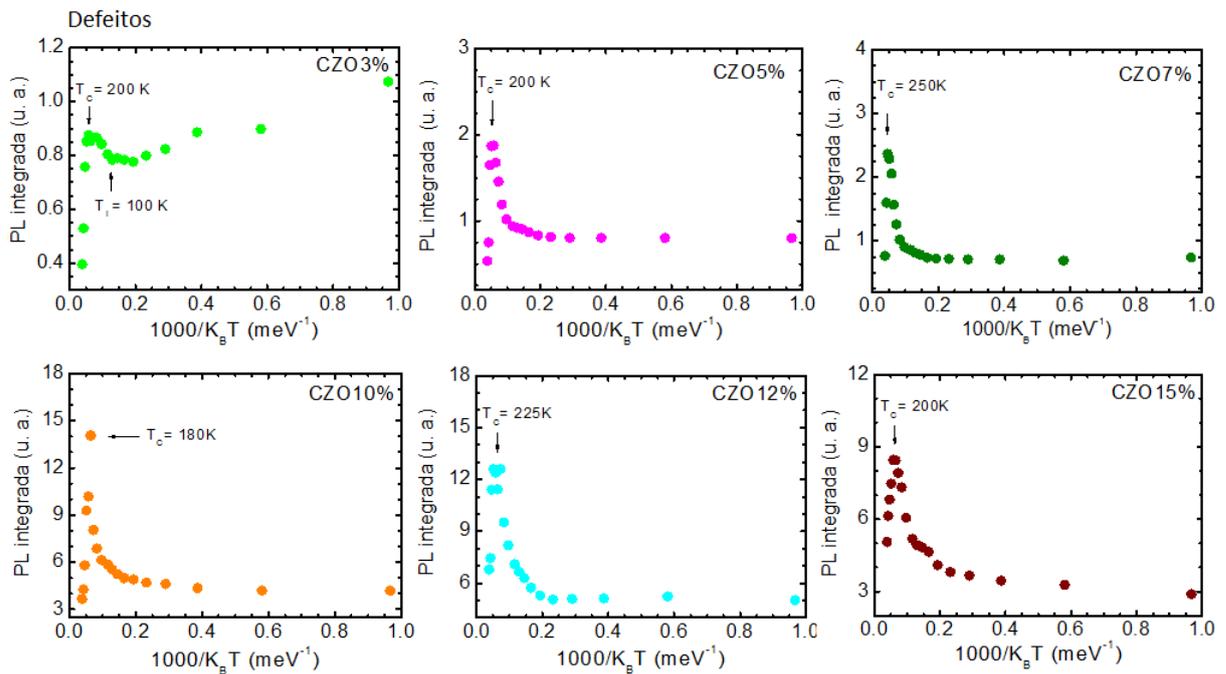


Figura 4.2.16 – Intensidade de PL integrada em função do inverso de temperatura da banda de defeitos dos filmes de ZnO dopado com Co para as porcentagens nominais de 3 - 15%.

4.2.16 mostram-se os gráficos da intensidade de PL integrada da banda de defeitos em função do inverso de temperatura das amostras de ZnO dopado com Co. A intensidade da amostra CZO3% aumenta entre 100 - 200 K, faixa ligeiramente menor que para o ZnO puro. A intensidade de emissão da amostra CZO5% aumenta com a temperatura até 200 K e diminui para maiores temperaturas. Pode-se ver que a temperatura inicial ( $T_i$ ) de aumento da intensidade é suprimida, ou seja, a intensidade de emissão também está aumentando para baixas temperaturas. As outras amostras apresentam o mesmo comportamento variando a temperatura crítica, para o CZO7% a  $T_c = 250\text{ K}$ , o CZO10% a  $T_c = 180\text{ K}$ , o CZO12% a  $T_c = 225\text{ K}$  e o CZO15% a  $T_c = 200\text{ K}$ . Note-se que o aumento na dopagem de Co elimina a temperatura  $T_i = 80\text{ K}$  da amostra de ZnO puro. A temperatura crítica  $T_c$  para quase todas as amostras está em 200 K (Figura 4.2.19), como para o ZnO

puro. Vale a pena ressaltar que a amostra CZO7% tem a maior  $T_c$  e a amostra CZO10% tem a menor  $T_c$ .

Com base nestes valores, pode-se afirmar que os efeitos de localização de portadores persistem nas amostras dopadas com Co. A amostra CZO3% possui um nível inicial raso de localização  $\approx 9$  meV, 2 meV maior que o ZnO puro; e o potencial mais profundo de 17 meV (tal como no ZnO puro). Para as outras amostras dopadas os níveis rasos de localização aparecem em energias, ainda, menores que 1 meV (12 K); e o potencial mais profundo mantém-se em 17 meV. A amostra de CZO7% tem o potencial com maior profundidade 21 meV e a amostra de CZO10% tem o potencial com menor profundidade 15 meV. Observa-se que a adição de Co favorece a localização de portadores em baixas temperaturas, enquanto o potencial profundo é mantido.

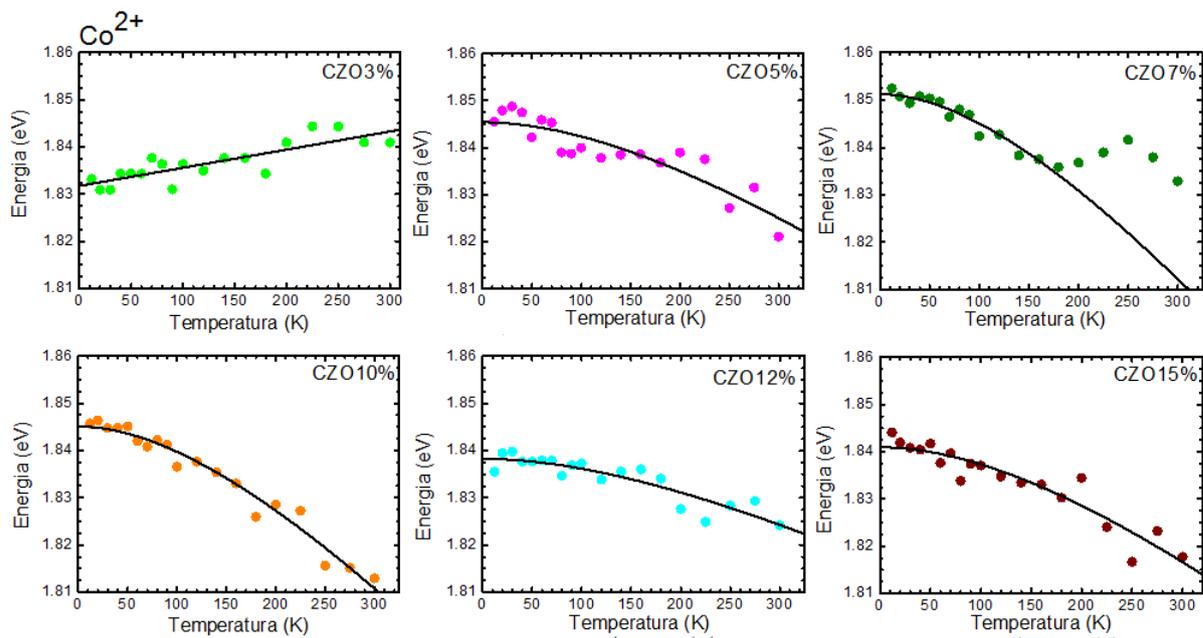


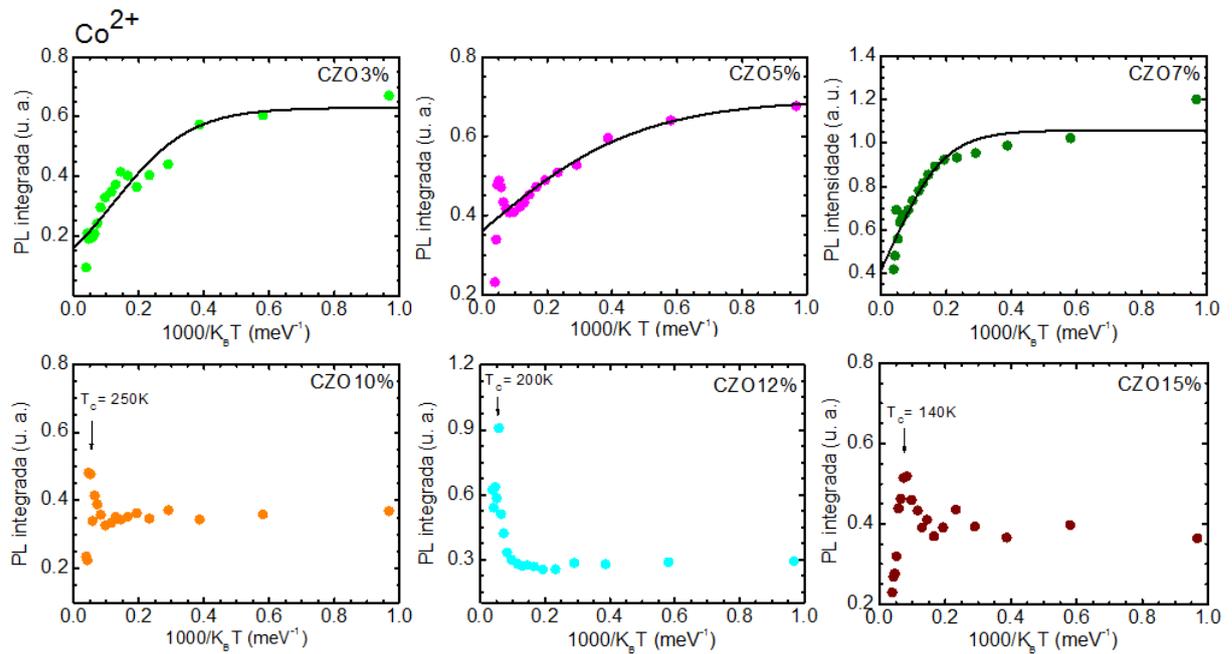
Figura 4.2.17 – Posição de energia do pico da banda do íon  $Co^{2+}$  em função da temperatura dos filmes de ZnO dopado com Co para as porcentagens nominais de 3 - 15%.

A posição dos picos de energia da banda associada à emissão do íon de  $Co^{2+}$  em função da temperatura estão na figura 4.2.17. As posições seguem o comportamento de Varshni com algumas flutuações, mas o filme CZO3% flutua ao redor de 1,832 eV. Os valores do ajuste de Varshni encontram-se na tabela 4.2.3. Nota-se que não há correlação entre os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  do ajuste com relação à concentração de Co. Estes parâmetros, entretanto, são menores que os observados na banda de defeitos.

Os gráficos de intensidade da banda do íon de  $Co^{2+}$  versus o inverso da temperatura para os filmes de ZnO dopado com Co encontram-se na figura 4.2.18. A intensidade de emissão desta banda para os filmes de baixa dopagem, ( $x \leq 0,07$ ) pode ser descrita pela

Tabela 4.2.3 – Parâmetros de ajuste de Varshni para ZnO dopado com Co da banda íon de  $Co^{2+}$ .

Amostra	$\alpha(meV/K)$	$\beta(K)$
CZO5%	0,18	499
CZO7%	0,29	382
CZO10%	0,27	396
CZO12%	0,12	494
CZO15%	0,21	496

Figura 4.2.18 – Intensidade de PL integrada da banda do íon de  $Co^{2+}$  em função do inverso de temperatura dos filmes de ZnO dopado com Co para as porcentagens de 3 - 15%.

equação de Arrhenius. Na tabela 4.2.4 estão as respectivas energias de ativação. Para as amostras com maior dopagem,  $x \geq 0,10$  também observa-se efeitos de localização de portadores como na banda de defeitos. As amostras possuem um potencial inicial raso de localização de 10 meV para o CZO10% e 6 meV para o CZO12% e o CZO15%; já o potencial mais profundo diminui sua energia com o incremento da dopagem, sendo para CZO10% de 20 meV ( $T_c = 250$  K), CZO12% de 17 meV ( $T_c = 200$  K) e CZO15% de 11 meV ( $T_c = 140$  K) (Figura 4.2.19).

Tabela 4.2.4 – Energia de ativação para os filmes de ZnO dopado com Co da banda do íon de  $Co^{2+}$ .

Amostra	$E_a$ (meV)
CZO3%	8,6
CZO5%	4,0
CZO7%	12,3

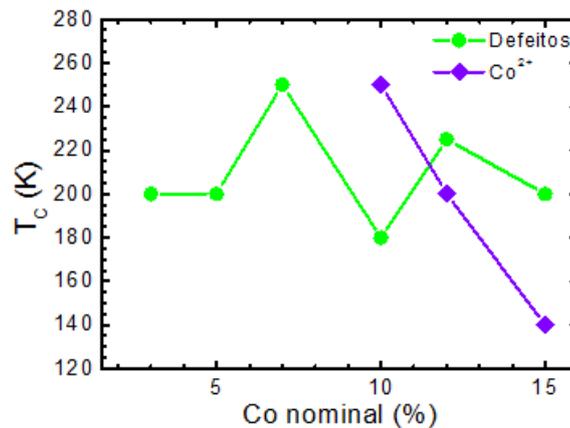


Figura 4.2.19 – Temperatura crítica ( $T_C$ ) em função da porcentagem nominal de Co.  $T_C$  da banda de defeitos flutua ao redor de 200 K (vermelho) e da banda do íon de  $Co^{2+}$  desce com o aumento da dopagem para as concentrações maiores (10%, 12% e 15%).

O *annealing* também foi realizado para a amostra de CZO7%. Dos seus espectros (Figuras 4.2.20 e 4.2.21) observou-se que as emissões associadas ao  $D^oX$  em 3,29 eV desaparece e ao  $X_o$  em 3,36 eV aparece com um leve deslocamento para a região de baixa energia em relação com ZnO puro ( $T = 12$  K). Este comportamento é esperado de acordo com a literatura [49]. Note-se que a intensidade das emissões da banda de defeitos aumenta e da banda do íon de  $Co^{2+}$  diminui, e as emissões em 2,253 eV, 2,951 eV e 3,117 eV são suprimidas. Com o aumento da temperatura a intensidade da emissão 2,514 eV diminui mais rápido que a emissão no ultravioleta 3,361 eV.

Da Figura 4.2.22, pode observar-se que antes do *annealing* a posição do pico de energia da banda de defeitos da amostra CZO7% segue o comportamento dado pela relação de Varshni (equação 3.1), mas depois do *annealing*, a baixas temperaturas, flutua ao redor de 2,515 eV e acima de 140 K desloca-se ligeiramente para a região de altas energias. Desta vez, a emissão devido às  $V_o$  é mais privilegiada com ausência de  $Zn_i$ .

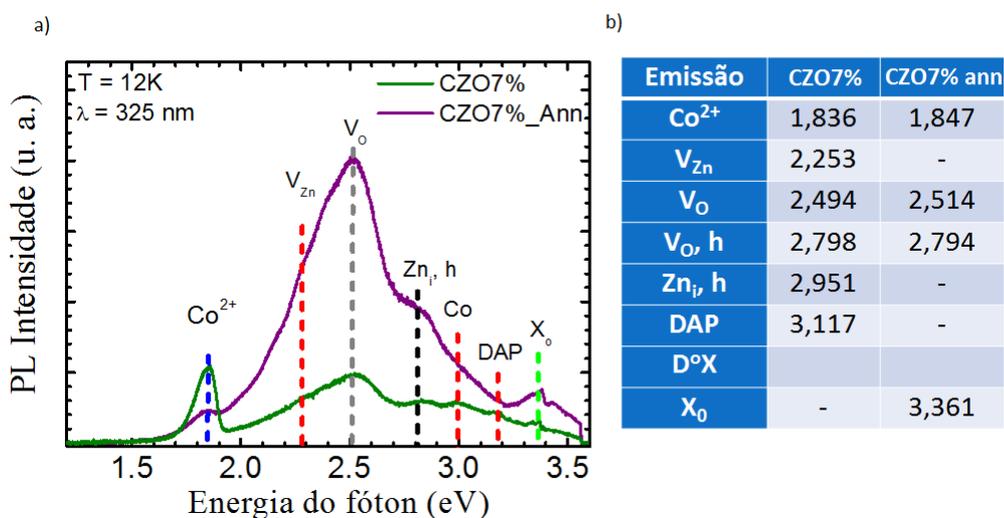


Figura 4.2.20 – a) Espectros de PL do filme de CZO7% à temperatura de 12 K, sem *annealing* (linha verde) e após *annealing* (linha roxa). b) Tabela com os valores das emissões do CZO7% como crescido e após o *annealing*.

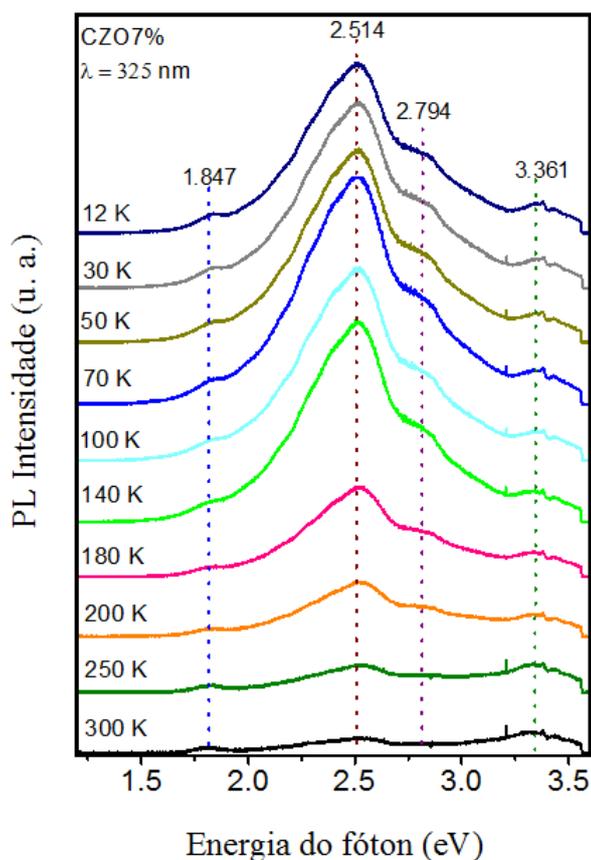


Figura 4.2.21 – Espectros de PL do filme de CZO7% após o *annealing* para temperaturas na faixa 12 - 300 K.

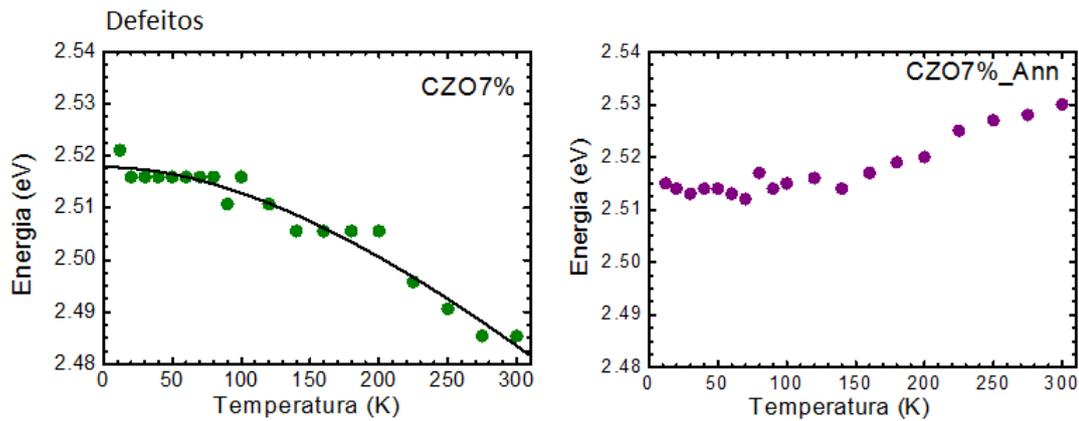


Figura 4.2.22 – Posição de energia do pico da banda de defeitos em função de temperatura da amostra de CZO7% antes e depois do *annealing*. A linha corresponde ao ajuste de Varshni.

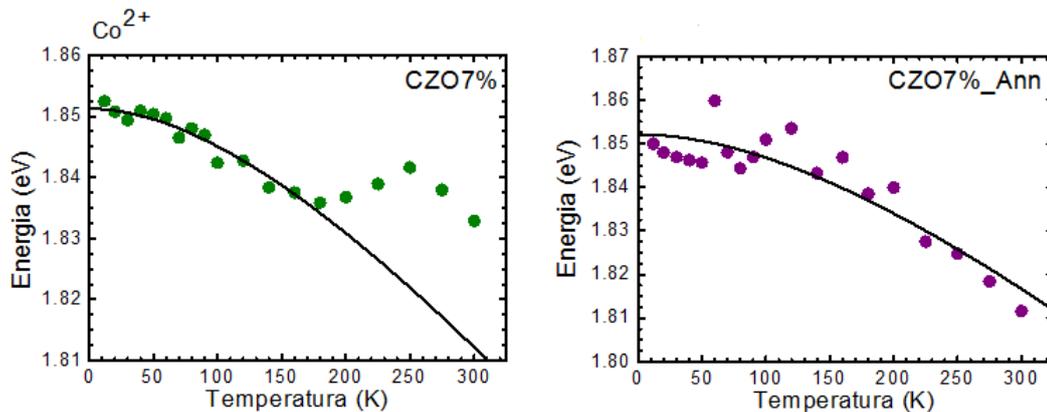


Figura 4.2.23 – Posição de energia do pico da banda do íon  $Co^{2+}$  em função de temperatura da amostra de CZO7% antes e depois do *annealing*. A linha corresponde ao ajuste de Varshni.

Os gráficos da posição do pico de energia da banda do íon de  $Co^{2+}$  antes e depois do annealing da amostra CZO7%, encontram-se na figura 4.2.23. Observa-se que suas posições deslocam-se com o incremento da temperatura seguindo a relação de Varshni. Os parâmetros de ajuste encontram-se na tabela 4.2.5. Nota-se que há uma diminuição dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  após o tratamento térmico.

Para a banda de defeitos da amostra de CZO7% antes e depois do annealing (Figura 4.2.24) observa-se que antes do *annealing* a intensidade incrementa na faixa de temperatura de 12K - 250 K e depois do *annealing* apresenta um incremento da intensidade na faixa de temperatura 12 K - 90 K, acima desta faixa de temperatura segue o comportamento dado pela equação de Arrhenius com uma energia de ativação térmica de 130 meV. Como no caso do ZnO puro, isto indica uma diminuição da influência das armadilhas que podem

Tabela 4.2.5 – Parâmetros de ajuste de Varshni para CZO7% da banda do íon de  $Co^{2+}$  antes e após o *annealing*.

Amostra	$\alpha(meV/K)$	$\beta(K)$
CZO7%	0,29	382
CZO7% <i>annealing</i>	0,30	467

aprisionar portadores localizados em níveis de  $V_o$  opticamente ativos.

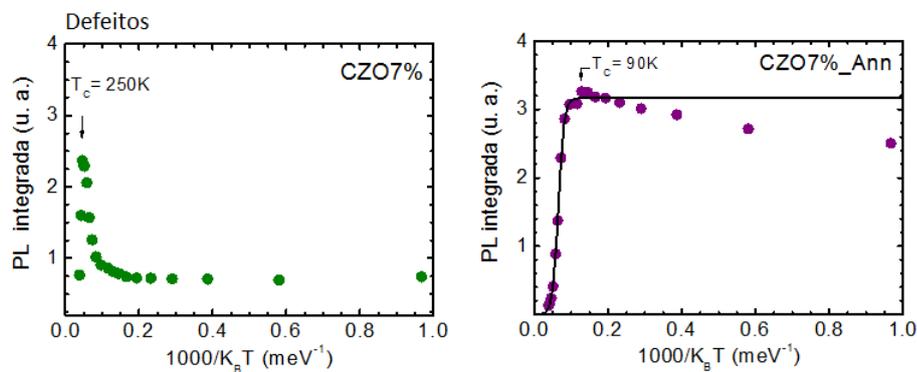


Figura 4.2.24 – Intensidade de PL integrada em função do inverso de temperatura da banda de defeitos da amostra de CZO7% antes e depois do *annealing*. A linha corresponde ao ajuste de Arrhenius.

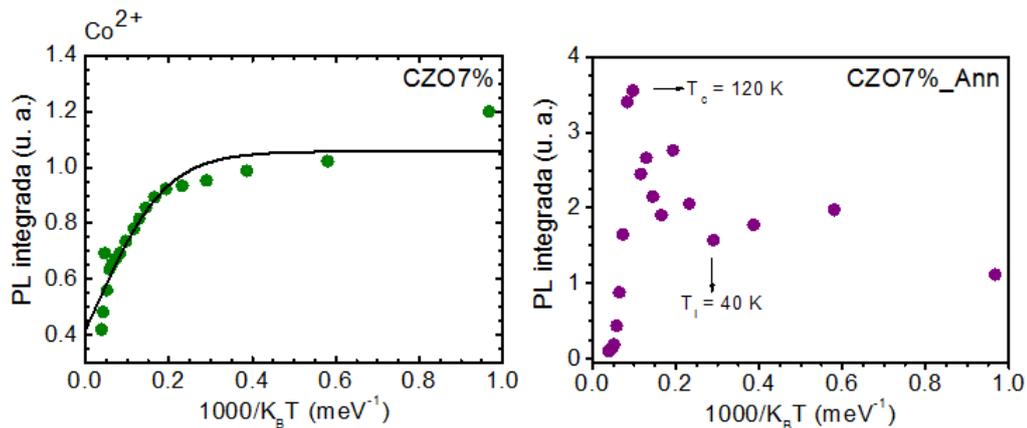


Figura 4.2.25 – Intensidade de PL integrada em função do inverso de temperatura da banda do íon de  $Co^{2+}$  da amostra de CZO7% antes e depois do *annealing*. A linha corresponde ao ajuste de Arrhenius.

Pode-se observar que a intensidade para a banda do íon de  $Co^{2+}$  da amostra de CZO7% (Figura 4.2.25) segue o comportamento da equação de Arrhenius com uma energia de ativação 12 meV. Entretanto após o *annealing* há um incremento da intensidade na

faixa de temperatura 40 K - 120 K que reflete no surgimento de armadilhas associadas ao Co adicionado na rede, uma vez que a intensidade da banda também diminui.

Evidentemente o tratamento térmico contribuiu para a diminuição de defeitos estruturais como no caso do ZnO puro. Pode-se notar que o potencial associado à temperatura de 250 K foi removido, mas ainda há um pequeno efeito de localização da banda de defeitos para potenciais menores. Para a banda de emissão do íon de  $Co^{2+}$  o tratamento térmico acentuou os efeitos de localização de portadores raso e profundo, associados às energias de 3,5 meV e 10 meV, respectivamente.

## Conclusão

Neste trabalho, realizou-se um estudo sistemático que envolveu a síntese e a caracterização das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,00-0,15$ ) obtidos por spray pirólise. Para a deposição dos filmes, empregou-se soluções precursoras aquosas, com solutos a base de acetatos do elemento do grupo-II, com molaridades 0.004 M e 0.01 M em substratos de vidro. Os resultados de difração de raios-X indicaram que os filmes têm estrutura cristalina do tipo wurtzita e são preferencialmente texturizados no plano (002). A variação do parâmetro de rede  $c$  com a concentração nominal é consistente com a incorporação de  $Co^{2+}$  na matriz de ZnO. Esta técnica não exhibe a presença cobalto metálico ou de qualquer dos óxidos de cobalto nestes filmes.

A dopagem com Co afeta a microestrutura dos filmes sem modificar a fase cristalina de wurtzita. Enquanto o tratamento térmico, (*annealing*), melhora a cristalinidade dos filmes, soluções com maior molaridade criam defeitos que a reduzem. A morfologia dos filmes depositados, em geral, é uniforme, mas observaram-se algumas regiões com irregularidades, como no filme de ZnO puro que apresenta trincas e fissuras, e nos filmes dopados, que apresentam-se porosidades e rugosidades que são acentuadas para as porcentagens nominais maiores (10 - 15%). Creditam-se estas irregularidades superficiais, tais como a rugosidade e a porosidade como efeitos da dopagem, e as trincas e fissuras, como efeitos da temperatura do substrato no processo de deposição.

Os espectros de transmitância e absorvância evidenciam a presença das transições d-d do íon de  $Co^{2+}$ , o deslocamento da borda de absorção óptica para baixas energias com o incremento da dopagem nominal de Co e variação da intensidade da banda de absorção das transições d-d também com o aumento da concentração de Co. Estas observações provam a presença de Co no estado +2, na coordenação tetraédrica e a substituição dos íons de  $Zn^{2+}$  na rede. Além disso, a presença de Co reduz o *bandgap* de energia em uma taxa de 28 meV por porcentagem de Co inserido na rede.

As medidas de fotoluminescência (PL) para a amostra de ZnO puro mostram duas bandas principais de energia: i) uma associada às transições ópticas próximas à borda de absorção do ZnO (*NBE*), tal como transições banda-banda e excitônicas e ii) associada aos defeitos estruturais, tal como vacâncias de Oxigênio e Zinco intersticial. A dependência da posição do pico máximo de energia da banda de *NBE* segue o modelo empírico de Varshni, mas para a banda de defeitos este comportamento não é observado. Ao aumentar-se a temperatura, um dos picos associados à vacâncias (em 2,126 eV) diminui consideravelmente e a banda de emissão dos defeitos passa a ter um comportamento que privilegia a emissão de  $V_O$  em 2,477 eV.

É observado um aumento da intensidade integrada de PL à medida que a temperatura aumenta. Esse efeito foi associado à localização de portadores por flutuações de potencial relacionadas a defeitos devido às condições de crescimento. Neste caso, estima-se que o nível mais raso de localização possui uma energia de 7 meV. Nos espectros de PL dos filmes de ZnO dopado com Co, observaram-se duas emissões atribuídas ao íon  $Co^{2+}$  em 1,83 eV e 2,02 eV que estão relacionadas às transições d-d. A dependência da posição do pico de energia com temperatura segue o modelo empírico de Varshni para os filmes com baixa concentração nominal de Co ( $x = 0,03 - 0,07$ ), enquanto que para as dopagens maiores isto não ocorre. Entretanto, a adição de Co eliminou a inversão observada na posição do pico máximo da banda de defeitos do ZnO puro devido à supressão da emissão de menor energia. Os efeitos de localização de portadores persistem nas amostras dopadas com Co, mas a inserção de Co para concentrações nominais ( $\geq 5\%$ ) favorecem as flutuações de potencial rasas de menor energia que a apresentada para o ZnO puro de 7 meV enquanto o potencial profundo de 17 meV é mantido.

Observou-se que, após o tratamento térmico, a amostra de ZnO puro em baixas temperaturas exibe o máximo da banda de defeitos em 2,5 eV, enquanto que em  $T > 150$  K, a banda de emissão passa a ter um comportamento que privilegia a emissão em 1,959 eV. Este tratamento térmico contribuiu positivamente para a diminuição de defeitos estruturais que influenciam fortemente as propriedades de emissão óptica, mas ainda observa-se um leve efeito de localização de portadores em baixa temperatura. Nas amostras com Co, a emissão do  $D^oX$  desaparece e a  $X_o$  aparece com um leve deslocamento para a região de baixa energia; a intensidade da emissão da banda de defeitos aumenta e as emissões em 2,253 eV, 2,951 eV e 3,117 eV são suprimidas. Em resumo, o tratamento térmico eliminou as localizações mais profundas, mantendo ainda efeitos de localização rasa na banda de defeitos. Para o caso da banda do íon do  $Co^{2+}$ , acentuou-se os efeitos de localização de portadores, tanto rasos como profundos, enquanto a intensidade desta banda diminui razoavelmente, indicando portanto que o annealing atuou na vizinhança do Co.

Nossos resultados indicam a presença de Cobalto nas amostras no estado +2 e na coordenação tetraédrica, sem fases secundárias, evidenciando a substituição do íon de  $Zn^{2+}$  por o íon de  $Co^{2+}$ ; portanto a metodologia empregada conduziu com sucesso um processo de síntese e dopagem versátil.

Como perspectivas futuras, considera-se um estudo sistemático das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes  $Zn_{1-x}Co_xO$  para concentrações menores que 3%, além de realizar a deposição dos filmes sobre substratos de silício para explorar as propriedades magnéticas nesta plataforma. Adicionalmente, é interessante estudar as consequências do tratamento térmico para diferentes temperaturas e atmosferas nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes.

# Referências

- 1 YU-FENG, T. et al. Oxide magnetic semiconductors: Materials, properties, and devices. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 22, n. 8, p. 088505, 2013. Citado na página 17.
- 2 AKDOGAN, N. *Origin of ferromagnetism in oxide-based diluted magnetic semiconductors*. Tese (Doutorado) — Tese (doutorado). Ruhr-Universität Bochum, Alemanha, 2008. Citado na página 17.
- 3 DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000. Citado na página 17.
- 4 SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. Material design for transparent ferromagnets with zno-based magnetic semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. 6B, p. L555, 2000. Citado na página 17.
- 5 YANG, Z. et al. Electron carrier concentration dependent magnetization and transport properties in zno: Co diluted magnetic semiconductor thin films. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 104, n. 11, p. 113712, 2008. Citado na página 17.
- 6 BACAŞIZ, E. et al. Structural, optical and magnetic properties of  $zn_{1-x}co_xo$  thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 516, n. 21, p. 7899–7902, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 17, 37, 43 e 49.
- 7 BELGHAZI, Y. et al. Elaboration and characterization of co-doped zno thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Microelectronics Journal*, Elsevier, v. 40, n. 2, p. 265–267, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 17, 37, 41 e 44.
- 8 XU, Q. et al. Paramagnetism in co-doped zno films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 42, n. 8, p. 085001, 2009. Citado na página 17.
- 9 ZOU, W. et al. Magnetic and optical properties of  $zn_{1-x}co_xo$  thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 403, n. 19, p. 3686–3688, 2008. Citado na página 17.
- 10 MAHROUG, A. et al. Structural, morphological and optical properties of undoped and co-doped zno thin films prepared by sol–gel process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 25, n. 11, p. 4967–4974, 2014. Citado 6 vezes nas páginas 17, 41, 49, 51, 54 e 62.
- 11 ZHULIANG, W. et al. The effect of substrate temperature on the room temperature ferromagnetism of co-doped zno thin films. *Rare Metal Materials and Engineering*, Elsevier, v. 37, n. 5, p. 831–834, 2008. Citado na página 17.
- 12 PARK, J. H. et al. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in co-doped zno thin films. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 84, n. 8, p. 1338–1340, 2004. Citado na página 17.

- 13 PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, Springer, v. 14, n. 2, p. 103–111, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 18, 31 e 32.
- 14 CARVALHO, H. D. et al. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk co-doped zno samples. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 108, n. 3, p. 033914, 2010. Citado na página 18.
- 15 GODOY, M. de et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated co-doped zno. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 555, p. 315–319, 2013. Citado na página 18.
- 16 GRAHN, H. T. *Introduction to semiconductor physics*. [S.l.]: World Scientific, 1999. Citado na página 20.
- 17 DALVEN, R. *Introduction to applied solid state physics: topics in the applications of semiconductors, superconductors, ferromagnetism, and the nonlinear optical properties of solids*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 20.
- 18 FISTUL, V. I. *Impurities in semiconductors: solubility, migration and interactions*. [S.l.]: CRC Press, 2004. Citado na página 20.
- 19 HENINI, M. *Dilute nitride semiconductors*. [S.l.]: Elsevier, 2004. Citado na página 20.
- 20 FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 64, n. 4, p. R29–R64, 1988. Citado na página 21.
- 21 FAN, W. et al. Electronic structures of wurtzite zno and zno/mgzno quantum well. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 287, n. 1, p. 28–33, 2006. Citado na página 21.
- 22 SCHUMM, M. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping and nanostructures*. Tese (Doutorado) — Julius–Maximilians–Universität, 2008. Citado na página 22.
- 23 MICKOVIĆ, Z. *Study of Diluted Magnetic Semiconductors: the Case of Transition Metal Doped ZnO*. Tese (Doutorado) — ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- 24 HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. [S.l.]: Harper and Row. p-160-162, 1983. Citado na página 24.
- 25 PANKOVE, J. I. *Optical processes in semiconductors*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. Citado na página 30.
- 26 VIGUIE, J.; SPITZ, J. Chemical vapor deposition at low temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 122, n. 4, p. 585–588, 1975. Citado na página 31.
- 27 WÜRTH, C. et al. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nature protocols*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 8, p. 1535–1550, 2013. Citado na página 34.

- 28 REDDY, K. R. et al. Effect of co-doping on the properties of  $zn_{1-x}co_xo$  films deposited by spray pyrolysis. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 231, p. 149–152, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 37, 41, 44, 49, 50 e 53.
- 29 GAUTAM, S. et al. Spectroscopic study of  $zn_{1-x}co_xo$  thin films showing intrinsic ferromagnetism. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 140, n. 1, p. 130–134, 2013. Citado na página 37.
- 30 DEMIRSELCUK, B.; BILGIN, V. Ultrasonically sprayed zno: Co thin films: Growth and characterization. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 273, p. 478–483, 2013. Citado na página 37.
- 31 TARWAL, N. et al. Structure, x-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence investigations of the spray deposited cobalt doped zno thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 106, p. 26–32, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 37, 44, 51, 55 e 62.
- 32 STUDENIKIN, S.; GOLEGO, N.; COCIVERA, M. Optical and electrical properties of undoped zno films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 83, n. 4, p. 2104–2111, 1998. Citado na página 37.
- 33 FUKUI, T. et al. Synthesis of nio–ysz composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis. *Powder technology*, Elsevier, v. 132, n. 1, p. 52–56, 2003. Citado na página 37.
- 34 GUNGOR, E. et al. Co doping induced structural and optical properties of sol–gel prepared zno thin films. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 318, p. 309–313, 2014. Citado na página 40.
- 35 BHATTI, K. P.; MALIK, V. K.; CHAUDHARY, S. Cobalt substituted zno thin films: a potential candidate for spintronics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 19, n. 8-9, p. 849–854, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 41, 43, 51 e 54.
- 36 BELKHALFA, H. et al. Characterization and studying of zno thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of annealing temperature. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, Elsevier, v. 127, n. 4, p. 2336–2340, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.
- 37 NATH, S. K.; CHOWDHURY, N.; GAFUR, M. A. Effect of co doping on crystallographic and optoelectronic properties of zno thin films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer, v. 28, n. 1, p. 117–123, 2015. Citado na página 49.
- 38 LOUARDI, A. et al. Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 509, n. 37, p. 9183–9189, 2011. Citado na página 50.
- 39 LOAN, T. T.; LONG, N. N. et al. Photoluminescence properties of co-doped zno nanorods synthesized by hydrothermal method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 42, n. 6, p. 065412, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 51, 55, 62 e 63.

- 40 PATIL, P.; KADAM, L.; LOKHANDE, C. Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 272, n. 1, p. 29–32, 1996. Citado na página 52.
- 41 BARRECA, D. et al. Composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel cobalt (ii) precursor by chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 13, n. 2, p. 588–593, 2001. Citado na página 52.
- 42 LIAO, Z.-M. et al. Surface effects on photoluminescence of single zno nanowires. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 372, n. 24, p. 4505–4509, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 56.
- 43 LIU, D. et al. Preparation and photoluminescence of zno nanostructures by thermal evaporation growth without catalysts. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 121, n. 1, p. 77–80, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 63.
- 44 SUN, Y. M. *Ph. D. Thesis*. [S.l.]: University of Science and Technology of China, 2000. Citado na página 55.
- 45 RODNYI, P.; KHODYUK, I. Optical and luminescence properties of zinc oxide (review). *Optics and Spectroscopy*, Springer, v. 111, n. 5, p. 776–785, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 55, 57 e 62.
- 46 HEO, Y.; NORTON, D.; PEARTON, S. Origin of green luminescence in zno thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 7, p. 073502, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 62.
- 47 DIJKEN, A. V. et al. The luminescence of nanocrystalline zno particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 87, p. 454–456, 2000. Citado na página 56.
- 48 ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Microstructural and photoluminescence properties of co-doped zno films fabricated using a simple solution growth method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 179–183, 2011. Citado na página 56.
- 49 VEMPATI, S. et al. Solution-based synthesis of cobalt-doped zno thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 524, p. 137–143, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 70.
- 50 LAKSHMANAN, A. *Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications*. [S.l.]: Nova Publishers, 2008. Citado na página 56.
- 51 BERGER, L. I. *Semiconductor materials*. [S.l.]: CRC press, 1996. Citado na página 57.
- 52 FANG, Z. et al. Blue luminescent center in zno films deposited on silicon substrates. *Optical Materials*, Elsevier, v. 26, n. 3, p. 239–242, 2004. Citado na página 63.
- 53 XIAO, Z. et al. Carrier recombination process and magneto-photoluminescence in  $zn_{1-x}co_xo$  layers. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 108, n. 1, p. 013502, 2010. Citado na página 63.