



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

**Diego Scolfaro da Silva**

**Filmes Finos do sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$  crescidos por  
Spray-Pirólise**

SÃO CARLOS - SP

Novembro - 2017



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

**Diego Scolfaro da Silva**

**Filmes Finos do sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$  crescidos 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

2017





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 do candidato Diego Scolfaro da Silva, realizada em 24/11/2017:



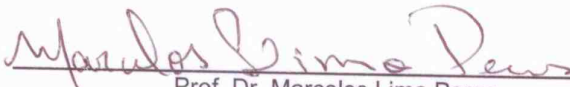
---

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy  
UFSCar



---

Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani  
UFSCar



---

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres  
UNIFEI

*Dedico este trabalho a minha família*

# Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus e a Nossa Senhora pela proteção, pela força, pela coragem e por tornarem tudo possível.

Agradeço a meus pais, Hosana e Geraldo, e minha irmã, Andreia, por terem me trazido até aqui me fazerem quem sou hoje. Agradeço pelo carinho, pelo apoio e pelo amor. Agradeço, em memória, a minhas avós Darcy e Amélia que, mesmo distantes, estão comigo todo o tempo.

Agradeço à Natália pela companhia, pelo carinho, pelo amor, por me apoiar e encorajar em todos os momentos e por sempre buscar o melhor em mim. Agradeço por sempre fazer a vida mais bonita e leve. Sou grato também a seus pais e irmãs pelo carinho.

Agradeço a meus amigos, em especial ao Gustavo e o Marcos pela amizade, pelo bom convívio que tivemos neste período do mestrado, por me acompanharem nessa jornada e pelos muitos litros de cerveja que tomamos juntos. Agradeço também aos meus amigos da UNICAMP Eduardo e Paola por toda a amizade e pela consideração.

Agradeço ao Marcio por toda a ajuda, pelos ensinamentos, pela força e por ter me orientado. Agradeço também pela amizade e o companheirismo, que foram fundamentais.

Aos membros do Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica: Professor Helder, Professora Yara, Sabrina, Yina, Camila, Guilherme, Gisberto, Felipe e Gabriela por toda a ajuda e pela amizade. Agradeço, também, à Suelen e à Vanessa.

Agradeço aos demais amigos que fiz em São Carlos, em especial Felipe, Diana, Andrea,

Fernando, Cabral, Carlos e o Douglas pela amizade e por toda a ajuda.

Agradeço à dona Alice não só pelo café de todos os dias mas também por sempre tratar a mim e meus amigos com muito carinho e trazer alegria a nossas manhãs e tardes.

Agradeço à Natália Zanardi pelas medidas de Difração de Raios-X e pelas imagens do MEV e, principalmente, pela amizade e por todas as conversas e cafés.

Agradeço ao professor Marcio Daldin pela ajuda com as medidas de Fotoluminescência e Fotocondutividade e ao professor Ariano Rodrigues pelas medidas de Transmitância e Absorbância. Agradeço por cederem seu tempo, atenção e espaço para mim.

Agradeço aos professores Vivaldo Campo, Fábio Ferri, Fabio Zabotto, Paulo Pizani, Wilson Ortiz, Adilson Jesus e Paulo Farinas pela atenção e pelos ensinamentos nas disciplinas que cursei.

Agradeço à CAPES pela bolsa ao PPGF pelo apoio financeiro em congressos.

Por fim agradeço a todos que, de alguma maneira, contribuíram para este trabalho e me acompanharam neste período.

*"Ardente veritate  
Urite mala mundi.  
Ardente veritate  
Incendite tenebras mundi."  
Nobuo Uematsu  
"Liberi Fatali"*



# Abstract

This work consists of investigations of the structural, morphological and optical properties of thin films of the  $Zn_{1-x}Cu_xO$  system grown on glass substrate using the Spray-Pyrolysis technique with Zinc and Copper acetates as precursors and work temperature in the range of  $220^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$ . Our research was based on the growth of the samples varying the Copper concentration from 0 to 100%, followed by the measurements of X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Optical Absorbance and Transmittance and Photoluminescence (PL). Finally we tested an application of the samples by studying the effects of different atmospheres on the Photoconductivity (PC).

The structural characterization shows the growth of polycrystalline films with Wurtzite structure at Copper concentrations up to 10% and monoclinic structure at concentrations starting at 90%. Intermediate concentrations result in films exhibiting the two crystalline phases in coexistence. The crystalline quality accompanies this phase progression and the mean crystallite size is in the range of 9 to 14 nm. SEM images shows homogeneous surface with increasing roughness proportional to the amount of Copper. The Absorption Edge is reduced by the incorporation of Copper atoms in the structure, ranging from  $3.31\text{eV}$  for ZnO to  $2.02\text{eV}$  for CuO. It is possible to detect the direct transition for all samples and an indirect for samples with copper concentration from 25%. In addition we show an increase in the absorption coefficient in the visible region. The photoluminescence of ZnO shows that the excitonic and defect-related transitions are present. The photoconductivity of ZnO is strongly dependent on point defects and the concentration of Oxygen in the atmosphere, whereas for CuO, photoconductivity shows little dependence on the atmosphere.

**Keywords:** Spray-Pyrolysis - ZnCuO - Photoconductivity

# Resumo

Este trabalho consiste na investigações das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes finos do sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$  crescidos sobre vidro pela técnica experimental de Spray-Pirólise, utilizando os acetatos de Zinco e Cobre como precursores e com temperatura de trabalho na faixa de  $220^{\circ}C$  e  $300^{\circ}C$ . Nossa investigação foi pautada pelo crescimento dos filmes variando a concentração de Cobre de 0 a 100%, seguido pelas medidas de Difração de Raios-X (DRX), obtenção de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Transmitância de Absorbância ópticas e Fotoluminescência (PL). Por fim testamos uma aplicação das amostras estudando os efeitos de atmosferas diferentes sobre a Fotocondutividade (PC).

A Caracterização estrutural mostra o crescimento de filmes policristalinos com estrutura Wurtzita para concentrações de Cobre de até 10% e estrutura monoclinica para concentrações a partir de 90%. Concentrações intermediárias resultam em filmes que exibem as duas fases cristalinas em coexistência. A qualidade cristalina acompanha esta progressão de fase e o tamanho médio de cristalito é da ordem de 9 a 14 nm. As imagens de MEV mostram superfícies homogêneas com rugosidade crescente com a quantidade de Cobre. A Borda de Absorção é reduzida pela incorporação de átomos de Cobre na estrutura, variando de  $3,31eV$  para o ZnO a  $2,02eV$  para o CuO. É possível detectar a transição direta para todas as amostras e indireta para amostras com concentração de Cobre a partir de 25%. Além disso mostramos um aumento no coeficiente de absorção na região do visível. A fotoluminescência do ZnO mostra que as transições excitônicas e mediadas por defeitos estão presentes. A fotocondutividade do ZnO é fortemente dependente dos defeitos pontuais e da concentração de Oxigênio na atmosfera, enquanto, para o CuO, a fotocondutividade mostra pouca dependência na atmosfera.

**Palavras-chave:** Spray-Pirólise - ZnCuO - Fotocondutividade



# Sumário

<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>Resumo</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xix</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Materiais e Métodos</b>	<b>3</b>
1.1 Spray-Pirólise . . . . .	3
1.2 Semicondutores . . . . .	5
1.3 Óxido de Zinco - ZnO . . . . .	8
1.4 Óxido Cúprico - CuO . . . . .	9
1.5 Caracterizações . . . . .	11
1.5.1 Difração de Raios-X - DRX . . . . .	11
1.5.2 Absorbância e Transmitância Ópticas . . . . .	14
1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV . . . . .	16
1.5.4 Fotoluminescência - PL . . . . .	17
1.5.5 Fotocondutividade - PC . . . . .	18
<b>2 Resultados e Discussões</b>	<b>21</b>

---

2.1	Crescimento das Amostras . . . . .	21
2.2	Difração de Raios-X . . . . .	25
2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV . . . . .	32
2.4	Transmitância e Absorbância Ópticas . . . . .	35
2.5	Fotoluminescência - PL . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Efeitos de Atmosferas sobre a Fotocondutividade</b>	<b>47</b>
3.1	ZnO . . . . .	47
3.2	CuO . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>63</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>71</b>

# Lista de Figuras

1.1	Representação do estado do aerossol durante o transporte para faixas de temperatura diferentes. Adaptado de [1]. . . . .	4
1.2	Representação de uma estrutura cristalina mostrando os tipos de defeitos pontuais de vacâncias, substituições e ocupação de posições intersticiais. . . . .	6
1.3	Diagrama de bandas de um isolante (esquerda) e de semicondutores de tipo n (centro) e p (direita). Em isolantes não existem níveis de defeitos, portanto o nível de Fermi se localiza no centro do <i>bandgap</i> . . . . .	7
1.4	Representação dos <i>bandgaps</i> direto (esquerda) e indireto (direita). Ao ser excitado, um elétron precisa interagir com um fônon da rede para poder atingir o mínimo da banda de condução quando o <i>bandgap</i> é indireto e, nesta situação, a reta tracejada vermelha indica uma trajetória impossível. . . . .	8
1.5	(a) Estrutura cristalina Wurtzita típica do ZnO. (b) Estrutura de bandas do ZnO onde o <i>bandgap</i> é superestimado para $3,4eV$ no ponto $\Gamma$ em $k = 0$ . Retirado de [2].	9
1.6	(a) Estrutura cristalina monoclinica geral, típica do CuO. (b) Estrutura de bandas do CuO calculada por [3] através de primeiros princípios com auxílio do funcional híbrido LDA+U. O <i>bandgap</i> direto de $1,91eV$ se encontra no ponto B para $k = 0$	10
1.7	Representação da difração de Raios-X. . . . .	11
1.8	Representação da medida de Transmitância óptica. Todo o esquema representado é o interior do espectrofotômetro. . . . .	14
1.9	Representação da medida de Fotoluminescência. . . . .	17

---

2.1	Representação do sistema de <i>Spray-Pirólise</i> utilizado. . . . .	21
2.2	Ciclo de deposição da <i>Spray-Pirólise</i> . A temperatura do substrato é elevada até $300^{\circ}C$ enquanto o fluxo está desligado (esquerda). Neste ponto o fluxo é aberto, baixando a temperatura (direita). Ao atingir a temperatura de $220^{\circ}C$ o fluxo é desligado e, assim, a temperatura volta a subir. Ao atingir $300^{\circ}C$ o processo é repetido. . . . .	22
2.3	Os precursores dos óxidos de Zinco e Cobre são diluídos em água, dando origem às soluções precursoras dos respectivos óxidos. Estas soluções são misturadas de maneira que formam a solução precursora para o $Zn_{1-x}Cu_xO$ . . . . .	23
2.4	Difratograma de todas as amostras de $Zn_{1-x}Cu_xO$ da série e os padrões de difração para os óxidos de Cobre (acima) e Zinco (abaixo). . . . .	25
2.5	Difratograma da amostra de óxido de Cobre e os padrões de difração do CuO (acima) e do $Cu_2O$ (abaixo). . . . .	26
2.6	Difratogramas das amostras que apresentam estrutura cristalina Wurtzita (a) e Monoclínica (b) em comparação com os padrões de difração do ZnO e do CuO, respectivamente. . . . .	27
2.7	Difratograma de todas as amostras de $Zn_{1-x}Cu_xO$ que exibem coexistência das fases Wurtzita e Monoclínica. . . . .	28
2.8	Tamanho médio de cristalito em função da concentração de Cu. Notamos a queda na qualidade cristalina acompanhando o aumento na quantidade de átomos de Cu até o valor de 50%, quando esta passar a crescer. . . . .	29
2.9	Distância interplanar calculada pela Lei de Bragg com o pico mais intenso de cada amostra. . . . .	30
2.10	Fator de textura calculado para os picos picos (100), (002) e (101) da estrutura wurtzita em (a) e para os picos (002) e (111) da estrutura monoclínica em (b), ambos em função da concentração de Cobre. . . . .	32

- 2.11 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Em (a) temos a amostra de ZnO (cima) e a amostra com concentração 0,01 de Cobre (baixo). Em (b) temos a amostra com  $x = 0,025$  (cima) e com  $x = 0,05$  de Cobre (baixo). . . . . 33
- 2.12 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Em (a) temos a amostra amostra com  $x = 0,10$  (cima) e com  $x = 0,25$  de Cobre (baixo). Em (b) temos a amostra com  $x = 0,37$  (cima) e com  $x = 0,50$  de Cobre (baixo). . . . . 34
- 2.13 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Em (a) temos a amostra com  $x = 0,75$  (cima) e com  $x = 0,90$  de Cobre (baixo). Em (b) temos a amostra com  $x = 0,95$  (cima) e com  $x = 0,975$  de Cobre (baixo). . . . . 34
- 2.14 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra com  $x = 0,75$  (cima) do CuO (baixo). . . . . 35
- 2.15 Espectros de transmissão óptica, medidos em temperatura ambiente, para toda a série  $Zn_{1-x}Cu_xO$ . . . . . 36
- 2.16 Coeficiente de absorção óptica, medido em temperatura ambiente, para toda a série  $Zn_{1-x}Cu_xO$ . . . . . 37
- 2.17 Curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia dos fótons incidentes para todas as amostras. A porção linear de cada curva é extrapolada até o eixo de energia para se estimar a borda de absorção. . . . . 38
- 2.18 Curvas da Equação de Tauc para  $r = \frac{1}{2}$  (azul), relacionada ao *bandgap* indireto e  $r = 2$  (preto), relacionada ao *bandgap* direto para as amostras com concentração nominal de Cu de (a) 0,25, (b) 0,37, (c) 0,5 e (d) 0,75. . . . . 39
- 2.19 Curvas da Equação de Tauc para  $r = \frac{1}{2}$  (azul), relacionada ao *bandgap* indireto e  $r = 2$  (preto), relacionada ao *bandgap* direto para as amostras com concentração nominal de Cu de (a) 0,9, (b) 0,95, (c) 0,975 e (d) 0,99. . . . . 40
- 2.20 Curvas da Equação de Tauc para  $r = \frac{1}{2}$  (azul), relacionada ao *bandgap* indireto e  $r = 2$  (preto), relacionada ao *bandgap* direto para a amostra de CuO . . . . . 41
- 2.21 Estimativa do NBE em função do conteúdo de Cu. . . . . 41



2.22	Comportamento do valor de borda de absorção para sistema $Zn_{1-x}Cu_xO$ , onde a conteúdo nominal de Cu chega a 0,50 (preto) e para o sistema $Cu_{1-x}Zn_xO$ onde o conteúdo de Cu é elevado. . . . .	42
2.23	Espectro de Fotoluminescência do ZnO, capturado em temperatura de 12K com excitação de comprimento de onda $325nm$ . . . . .	45
3.1	Experimento de Fotocondutividade da amostra de ZnO com comprimento de onda $325nm$ em atmosferas de: (a) Vácuo, (b) Hélio e (c) Ambiente. . . . .	48
3.2	Comparação entre os resultados do experimento de fotocondutividade da amostra de ZnO com iluminação de comprimento de onda $325nm$ para atmosferas diferentes: (a) Corrente no escuro, (b) Resposta e (c) Tempo médio de decaimento. . . . .	50
3.3	Experimento de Fotocondutividade da amostra de ZnO com iluminação com comprimento de onda $325nm$ em atmosferas de: (a) Vácuo, (b) Hélio e (c) Ambiente. . . . .	51
3.4	Comparação entre os resultados do experimento de fotocondutividade da amostra de ZnO com iluminação de comprimento de onda $442nm$ para atmosferas diferentes: (a) Corrente no escuro, (b) Resposta e (c) Tempo médio de decaimento. . . . .	52
3.5	Esquema representando os processos envolvidos na fotocondutividade e como cada um reflete na corrente elétrica medida. Inicialmente os portadores são foto-excitados aumentando a corrente. Quando a luz é cortada alguns decaem rapidamente para a banda de condução diminuindo a corrente enquanto outros podem ficar aprisionados em níveis doadores e podem demorar para recombinar . . . . .	53
3.6	Moléculas de Oxigênio presentes na atmosfera, em (a), podem ser adsorvidas na superfície da amostra (b) onde irão capturar elétrons da banda de condução, aumentando sua resistência elétrica. . . . .	54
3.7	As moléculas acumulam uma carga negativa na superfície da amostra, em (c), dando origem ao <i>band-bending</i> em (d). . . . .	55

---

3.8	Os portadores são foto-excitados em (a), de modo que buracos podem alcanças as moléculas da de Oxigênio da superfície, em (b), induzindo a degasagem forçada de algumas moléculas, (c), diminuindo o entoramento das bandas (d). . . . .	56
3.9	Experimento de Fotocondutividade da amostra de CuO com iluminação com comprimento de onda $442nm$ em atmosferas de: (a) Vácuo,(b) ambiente e (c) Helio. . . . .	58
3.10	Comparação entre os resultados do experimento de fotocondutividade da amostra de CuO com iluminação de comprimento de onda $442nm$ com potências de $30mw$ e $80mW$ para atmosferas diferentes: (a) Resposta e (b) componentes do decaimento. . . . .	60
3.11	Esquema do <i>band-bending</i> para o CuO na presença de Oxigênio da atmosfera. . .	60



# Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros individuais de crescimento das amostras . . . . .	24
2.2	Parâmetros extraídos da difração de Raios-X das amostras com estrutura Wurtzita (esquerda) e Monoclínica (direita) . . . . .	31
2.3	Valores da <i>bandgap</i> direto das amostras com menor concentração de Zinco (esquerda) e Cobre (centro) e os de <i>bandgap</i> indireto para amostras com concentração de Cobre a partir de 0,25 (direita). . . . .	43
3.1	Valores referentes ao ajuste da queda de corrente elétrica da amostra de ZnO iluminada com comprimento de onda de $325nm$ e potência de $10mW$ e o valor de resposta. . . . .	49
3.2	Valores referentes ao ajuste da queda de corrente elétrica da amostra de ZnO iluminada com comprimento de onda de $442nm$ e potência de $10mW$ e o valor de resposta. . . . .	52
3.3	Valores referentes ao ajuste da queda de corrente elétrica da amostra de CuO iluminada com comprimento de onda de $442nm$ e potências de $30mw$ e $80mW$ . . . . .	59



# Introdução

As propriedades estruturais e ópticas do ZnO fazem deste um material bastante promissor para aplicações em nanociência e nanotecnologia, segundo Tarwal, et al [4]. Dentre as principais aplicações destacam-se dispositivos fotovoltaicos como células soláres [5], dispositivos fotônicos como emissores de luz [6], sensores de gás [7], dispositivos de armazenamento [4], além de eletrônica geral como no caso de varistores. O material também é um excelente candidato para aplicações em spintrônica por oferecer as condições necessárias para se formar um Semicondutor Magnético Diluído (DMS)[8] a partir de dopagens ou com a formação de ligas, aliando as propriedades de semicondutor às propriedades magnéticas.

Por outro lado, óxidos formados por metais de transição, como o CuO, atraem grande interesse acadêmico devido a sua aplicabilidade em geradores e armazenadores de energia [9].

A liga ternária  $Zn_{1-x}Cu_xO$  tem atraído grande interesse ao longo dos anos, sendo amplamente investigada quanto a suas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas tendo sido produzida por vários processos diferentes, dentre os quais destacam-se na literatura Sol-Gel [10], Deposição por Laser Pulsado [11], Síntese Hidrotérmica [12], Termólise Aquosa [13], Deposição por Vapor Químico (CVD) [14], Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) [15] e Spray-Pirólise [4, 16]. Esta última possui certas vantagens com relação às outras devido a sua versatilidade e baixo custo, dispensando a necessidade de vácuo e altas temperaturas, além de possibilitar a deposição em áreas maiores que aquelas depositadas por outras técnicas em um tempo relativamente curto. Ainda permite que se obtenha os filmes a partir de soluções precursoras de baixa ou nenhuma toxicidade, não oferecendo riscos à segurança ou ao meio ambiente.

As propriedades do material já foram investigadas por diversos autores utilizando as mais variadas técnicas. Bedir, et al [17] investiga a influência da espessura sobre as características de filmes do sistema e efeitos do *annealing*. Jin, et al [10], estuda as propriedades vibracionais através de espectroscopia Raman, além de espectroscopia de Fotoelétrons (XPS). Kim, et al [15] investiga as propriedades ópticas e eletrônicas do material crescido sobre substrato cristalino. As propriedades de fotoluminescência em nanofios são investigadas por Rai, et al [12] .

O objetivo deste trabalho é a investigação das propriedades de amostras de filmes finos do sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$ . Os estudos foram pautados, portanto, pelo crescimento das amostras utilizando a técnica de *Spray-Pirólise* e sua caracterização estrutural e óptica através de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrofotometria e Fotoluminescência. Por ultimo é possível testar uma aplicação das amostras em um estudo sobre a fotocondutividade e sua relação com a atmosfera.

De modo geral esta dissertação terá uma estrutura que consiste em apresentar as discussões teóricas e o método de crescimento e a caracterização das amostras, apresentar os dados e discuti-los à luz da literatura, chegando a conclusões.

As discussões pertinentes a *Spray-Pirólise*, à física de semicondutores, e às cada técnicas de caracterização empregadas neste trabalho estão incluídas no capítulo de Materiais e Métodos. Os resultados estão apresentados e discutidos no capítulo de Resultados e Discussões. As principais conclusões são retomadas no capítulo seguinte. Por último apresentamos as perspectivas futuras do trabalho, relatando as possibilidades que se abrem com a conclusão deste projeto e novas investigações que podem responder a perguntas que surgem naturalmente do desenvolvimento da pesquisa.

# Capítulo 1

## Materiais e Métodos

### 1.1 Spray-Pirólise

*Spray-Pirólise* é o nome dado a um método de deposição de filmes finos que emprega precursores na forma líquida e se baseia pirólise de moléculas orgânicas. Entende-se, por pirólise, o processo no qual é efetuada quebra de uma molécula como efeito da temperatura.

A deposição consiste em uma sequência de processos que se inicia com a atomização da solução precursora em pequenas gotículas, formando um aerossol que será arrastado em direção ao substrato aquecido e, ao atingi-lo, a temperatura irá degradar a molécula, formando o filme. Desta maneira os pontos chave do processo de deposição são a geração e transporte do aerossol, evaporação do solvente, espalhamento das gotículas, secagem e decomposição das moléculas.

Um dos parâmetros mais importantes da deposição é a temperatura pois esta deve ser suficientemente alta para que se possa promover a pirólise do precursor, contudo não deve ser elevada a ponto de acelerar os processos de evaporação do solvente e degradação das moléculas ainda durante seu transporte. A figura 1.1 ilustra a situação do aerossol quando submetido a temperaturas diferentes.

Para temperaturas mais baixas as gotículas chegam inteiras ao substrato, onde ocorrerá a



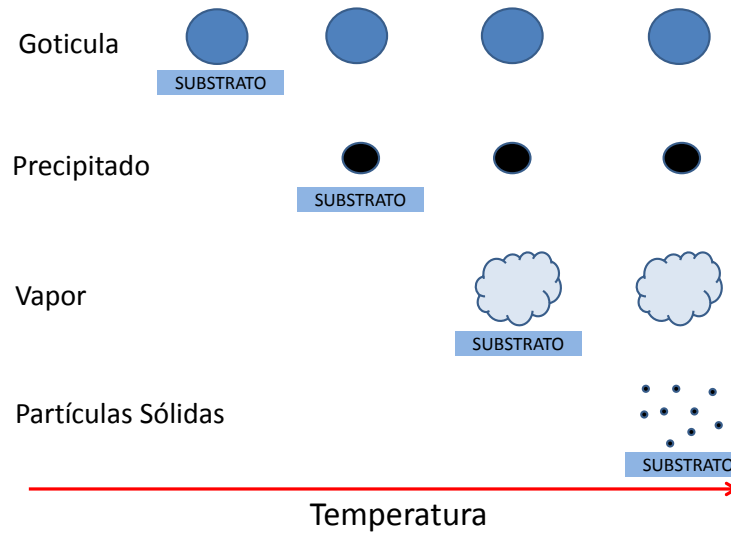


Figura 1.1: Representação do estado do aerossol durante o transporte para faixas de temperatura diferentes. Adaptado de [1].

evaporação do solvente e subsequente degradação das moléculas orgânicas, deste modo surgirão regiões quebradiças e descontinuidades no filme devido à presença do solvente e de regiões de impacto das gotículas. Ao subir um pouco a temperatura é possível que se evapore o solvente ainda no ar e apenas os precipitados chegarão ao substrato, dando origem a filmes muito porosos. Para temperaturas mais elevadas os precipitados podem se fundir no ar sem que haja a degradação, levando à geração de vapor que se degradará na superfície do substrato, levando aos filmes mais uniformes. Ainda pode ocorrer, em temperaturas mais elevadas ainda, que a degradação ocorra no ar, de modo que muitas partículas sólidas chegarão ao substrato, produzindo um filme com muitas irregularidades e defeitos. O produto final será uma sobreposição de todos estes efeitos, por isso sempre se busca otimizar a temperatura de trabalho, de modo a produzir filmes mais uniformes.

Além da temperatura do substrato, outro parâmetro chave é a escolha da solução precursora a ser utilizada, uma vez que esta irá definir a temperatura de trabalho, visto que a pirólise de cada precursor ocorre a uma temperatura diferente. A composição química do precursor pode

influenciar nas propriedades do filme que se deseja produzir.

Trabalhos anteriores do grupo indicam que a concentração do precursor e a consequente molaridade da solução precursora também são parâmetros importantes para o crescimento das amostras [18].

A técnica de *Spray-Pirólise* é bastante versátil, podendo ser empregada no crescimento de uma grande variedade de materiais a depender da solução precursora utilizada. A técnica dispensa a utilização de vácuo e de altas temperaturas, o que permite que sua montagem seja relativamente simples e de custo relativamente baixo. Além disso, é possível depositar áreas relativamente grandes em um período curto de tempo, tornando o método bastante eficiente.

## 1.2 Semicondutores

Semicondutores são materiais, em geral, sólidos cristalinos caracterizados por sua condutividade, que é intermediária entre a de metais e isolantes.

A estrutura eletrônica de um semicondutor conta com uma região proibida - o *bandgap* - que separa os estados livres dos ocupados. Em metais essa região proibida não existe e estados de condução e valência possuem uma intersecção, de modo que sempre há portadores em condição de conduzir. Os isolantes contam com essa região proibida, geralmente bastante elevada, de modo que se demanda muita energia para promover um portador a níveis de condução.

A principal diferença entre isolantes e semicondutores está na presença de níveis de energia discretos localizados dentro do *bandgap* dos semicondutores que podem ser ocupados por portadores a partir de ativação térmica, gerando uma condutividade moderada em temperatura ambiente [19]. Para o limite de baixas temperaturas a probabilidade de ocupação deste níveis é pequena, de modo que os níveis estarão vazios e o material apresentará o mesmo comportamento de um isolante.

Com o aumento da temperatura a probabilidade de estes níveis sejam ativados é maior,

uma vez que portadores adquirem energia térmica proporcional a  $K_B T$ , sendo  $K_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Deste modo a condutividade é crescente com a temperatura, diferente do que acontece com metais.

Os níveis energéticos estão associados a defeitos pontuais contidos na estrutura do material, que podem ser vacâncias de átomos, ocupação de posições intersticiais, como mostrado na figura 1.2.

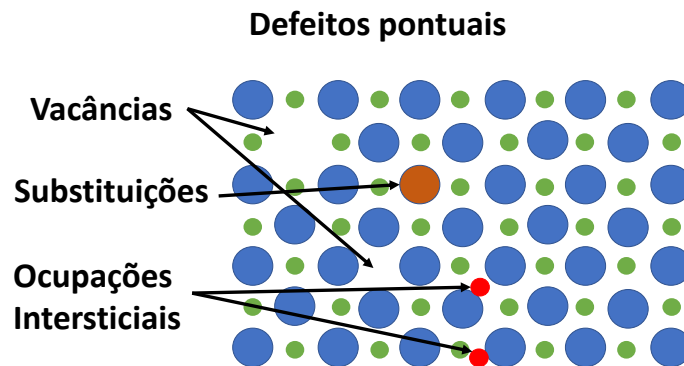


Figura 1.2: Representação de uma estrutura cristalina mostrando os tipos de defeitos pontuais de vacâncias, substituições e ocupação de posições intersticiais.

Os semicondutores se dividem em tipos diferentes com relação a natureza dos níveis de energia e sua localização.

Durante o processo de crescimento de cristais é natural que surjam defeitos pontuais como vacâncias de alguns átomos, o que produz níveis discretos dentro do *bandgap*. Uma vez que estes defeitos não são produzidos intencionalmente e nem a partir da inserção controlada de outro material, dizemos que este é um semicondutor puro, o semicondutor **intrínseco**. É possível, ainda, que se tenha inserido, durante o crescimento, algum outro tipo de material de maneira controlada, num processo conhecido por dopagem, o que também produz níveis associados a impurezas no *bandgap* do material, neste caso temos os semicondutores **extrínsecos**.

Existem dois tipos de níveis que podem ser inseridos no *bandgap*: os doadores e os aceitadores. Níveis inseridos no topo do *bandgap*, abaixo da banda condução são chamados

níveis **doadores**. Estes níveis podem estar ocupados por elétrons que, por ativação térmica, podem ser promovidos para a banda de condução. Os níveis inseridos mais ao fundo do *bandgap*, acima do tipo da banda de valência são os chamados níveis *aceitadores*. Estes podem ser ocupados por elétrons da banda de valência por ativação térmica. A figura 1.3 ilustra os tipos de semicondutores. Em ambos os casos a ocupação dos níveis discretos altera a posição do nível de Fermi, definido pelo nível do elétron mais energético.

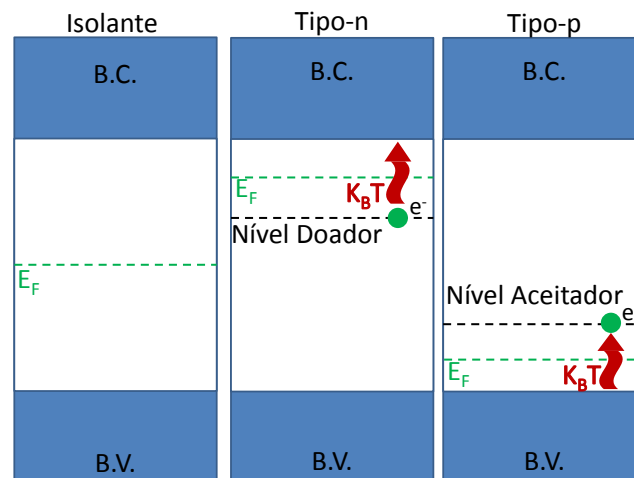


Figura 1.3: Diagrama de bandas de um isolante (esquerda) e de semicondutores de tipo n (centro) e p (direita). Em isolantes não existem níveis de defeitos, portanto o nível de Fermi se localiza no centro do *bandgap*.

Com relação a propriedades ópticas os semicondutores ainda ainda podem ser divididos entre os de *bandgap* direto e indireto. Quando o mínimo da banda de condução está alinhado com o máximo da banda de valência no espaço de momentos dizemos que este é um semicondutor de *bandgap* direto. Os elétrons, ao serem excitados da banda de valência chegam na banda condução e existe conservação de momento, pois se mantém sempre no mesmo valor de  $k$ . Pode ocorrer do mínimo da banda de condução estar desalinhado do máximo da banda de valência e, nesta situação, um elétron excitado da banda de valência precisa interagir com um fônon da rede para atingir a banda de condução e, por consequência, o momento não é conservado e o elétron estará em um valor diferente  $k$ . A figura 1.4 ilustra os dois casos.

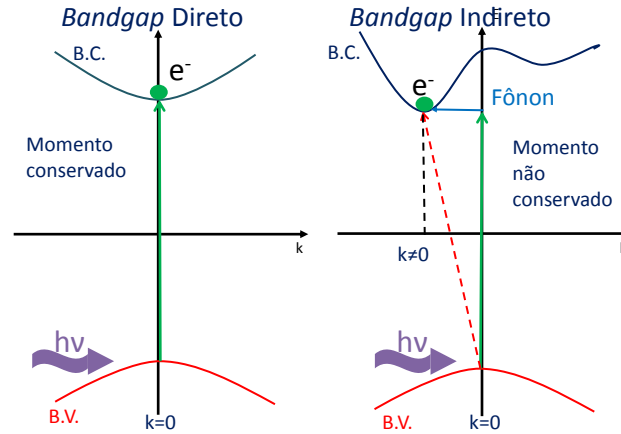


Figura 1.4: Representação dos *bandgaps* direto (esquerda) e indireto (direita). Ao ser excitado, um elétron precisa interagir com um fônon da rede para poder atingir o mínimo da banda de condução quando o *bandgap* é indireto e, nesta situação, a reta tracejada vermelha indica uma trajetória impossível.

A inserção de impurezas como forma de dopagem pode ser feita para inserir tanto níveis doadores quanto aceitadores, alterando as propriedades ópticas do material que serve como matriz. Vale destacar que a ideia de dopagens se aplica à adição de pequenas quantidades de impurezas, com limite de, aproximadamente, 1%.

## 1.3 Óxido de Zinco - ZnO

O Óxido de Zinco, ZnO, é um semiconductor com *bandgap* largo de  $3,37\text{eV}$  e elevada energia de ligação excitônica de  $60\text{meV}$  [20] possuindo, portanto, emissão óptica em aproximadamente  $368\text{nm}$ , comprimento de onda localizada na faixa espectral do ultravioleta próximo. Estas características o tornam um bom candidato para matriz de ligas ternárias, segundo Castro, et al [20].

Em condições termodinâmicas normais, o ZnO se estabiliza na fase cristalina hexagonal Wurtzita [18], representada na figura 1.5a. Tal estrutura é uma superposição de duas redes

crystalinas hexagonais intercaladas onde cada plano cristalino contém apenas átomos de Zinco ou Oxigênio. A célula unitária possui 4 átomos, sendo que cada um possui coordenação 4. Os parâmetros de rede da estrutura são  $a = 3,2498\text{Å}$  e  $c = 5,2066\text{Å}$ , de acordo com a ficha cristalográfica JPCDS 36-1451.

A estrutura de bandas do material, calculada por Fan, et al [2], a partir do método do potencial pseudo-empírico (EPM), se encontra na figura 1.5b.

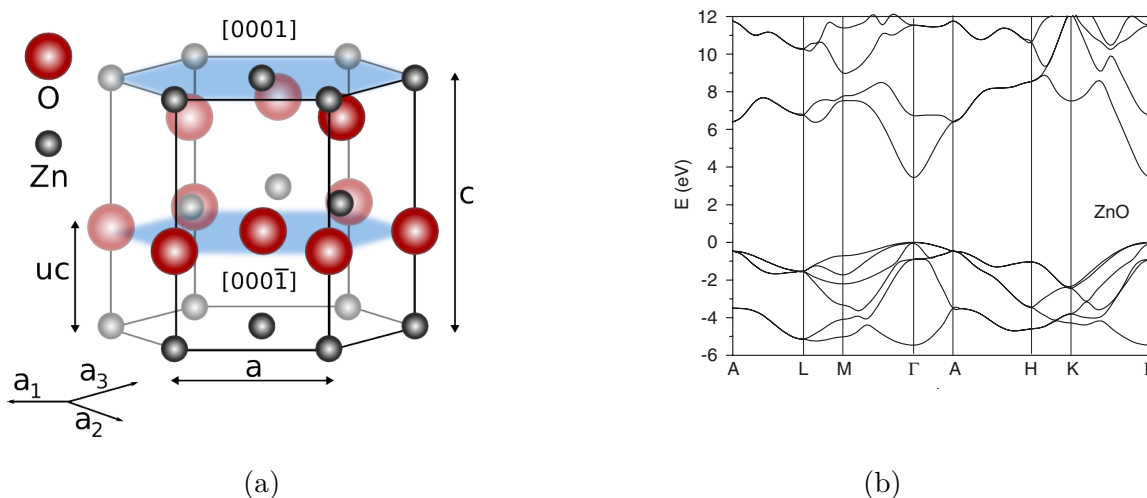


Figura 1.5: (a) Estrutura cristalina Wurtzita típica do ZnO. (b) Estrutura de bandas do ZnO onde o *bandgap* é superestimado para  $3,4\text{eV}$  no ponto  $\Gamma$  em  $k = 0$ . Retirado de [2].

## 1.4 Óxido Cúprico - CuO

O CuO, conhecido, também, por Óxido de Cu II e óxido cúprico é um semiconductor de tipo-p devido a níveis aceitadores relacionados a vacâncias de átomos de Cu segundo Hubner, et al [21].

O CuO apresenta estrutura cristalina monoclinica do grupo espacial  $C_2/C$  [9]. A estrutura monoclinica é caracterizada por possuir 3 parâmetros de rede diferentes entre si, dois ângulos

retos e um diferente de  $90^\circ$  [22], como ilustrado na figura 1.6a.

De acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 45-0937 os parâmetros de rede da célula unitária do CuO são  $a = 4,6853\text{\AA}$ ,  $b = 3,4257\text{\AA}$ ,  $c = 5,1303\text{\AA}$  e  $\beta = 99,549^\circ$ .

Suas propriedades ópticas ainda seguem inconclusivas na literatura segundo Wang, et al [23] e Heinemann, et al [3] pois há autores que reportam o CuO como um semiconductor de *bandgap* indireto de, aproximadamente,  $1,2\text{eV}$  [9] [24] e valores entre  $1,4\text{eV}$  a  $1,7\text{eV}$  [3]. Ao mesmo tempo, existem resultados que o mostram como um semiconductor de *bandgap* direto de, aproximadamente,  $1,46\text{eV}$  [23],  $1,7\text{eV}$  para nanoestruturas [25]. Heinemann, et al [3] encontra o valor de  $1,91\text{eV}$  para o menor *bandgap* direto presente na estrutura do CuO, calculada por primeiros princípios utilizando o funcional híbrido LDA+U. Esta estrutura de bandas se encontra na figura 1.6b.

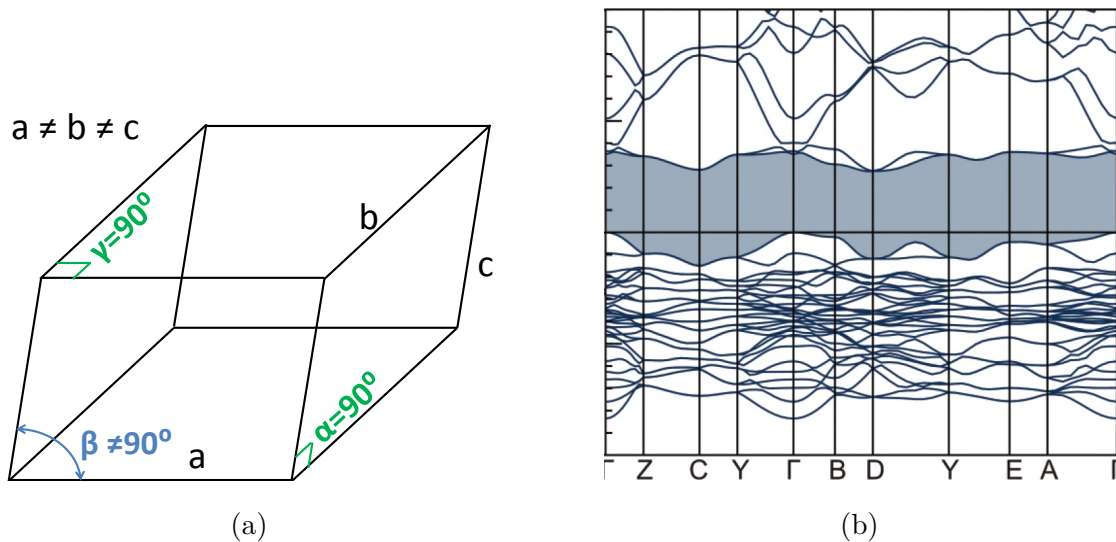


Figura 1.6: (a) Estrutura cristalina monoclinica geral, típica do CuO. (b) Estrutura de bandas do CuO calculada por [3] através de primeiros princípios com auxílio do funcional híbrido LDA+U. O *bandgap* direto de  $1,91\text{eV}$  se encontra no ponto B para  $k = 0$

## 1.5 Caracterizações

### 1.5.1 Difração de Raios-X - DRX

A difração de Raios-X, abreviada por DRX - do inglês *X-Ray Diffraction* - é a técnica experimental mais empregada para investigar propriedades estruturais. Através da técnica é possível constatar a cristalinidade do material, identificar sua fase (estrutura) cristalina, além de fornecer informações quantitativas sobre qualidade cristalina e orientação preferencial dos cristais formados. Estas informações são muito importantes pois servem de indicativos a respeito do crescimento das amostras e de como devem prosseguir as caracterizações.

Os raios-X, devido a sua alta penetração (entre  $0,01nm$  e  $10nm$ ), podem interagir com átomos que estão em planos cristalinos abaixo da superfície da amostra. Cada plano cristalino espalha uma porção da radiação incidente, fazendo com que exista uma série de feixes espalhados por planos cada vez mais profundos. Estes feixes irão interferir no momento da detecção. A figura 1.7 ilustra a situação.

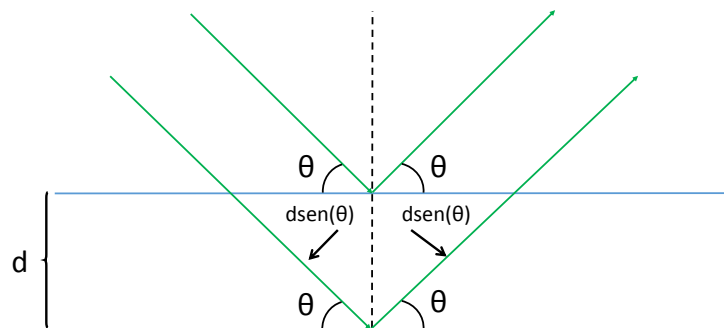


Figura 1.7: Representação da difração de Raios-X.

Para determinados valores de  $\theta$  ocorre o máximo da interferência construtiva, a chamada **condição de difração**. Deste modo ao varrer a posição do detector estes valores  $\theta$  que



satisfazem a condição de difração exibiram picos, os chamados picos de difração.

A condição de difração pode ser facilmente deduzida ao se perceber que a diferença de caminhos entre os feixes espalhados deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda, então chegamos que

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_B = n\lambda, \quad (1.1)$$

onde  $d$  é a distância interplanar,  $\theta_B$  é ângulo em que ocorre a interferência construtiva,  $n$  é um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. A equação 1.1 é a chamada Lei de Bragg e o valor  $\theta_B$  é chamado de ângulo de Bragg. Os sub-índices  $hkl$  rotulam a família de planos a que se faz referência e são chamados de índices de Miller [22].

A medida de DRX é feita na geometria Bragg-Bertano (também conhecida por  $\omega - 2\theta$ ), onde se mantém a fonte de raios-X fixa e a amostra é rodada, fazendo a chamada varredura  $2\theta$ . Ao fim temos um espectro de intensidade para cada valor da posição  $2\theta$  do detector.

A Lei de Bragg contempla apenas amostras ideais nas quais existe um número suficientemente grande de planos cristalinos de uma determinada família espalhando radiação. Neste caso toda a interferência construtiva ocorre em um único ponto, de modo que há uma solução única para cada família de planos, o que se manifesta em um pico fino no difratograma. Isto, no entanto, é uma consideração ideal e diferente do que ocorre em amostras reais. Amostras reais podem, por diversos motivos, não possuir uma quantidade grande o bastante de planos cristalinos, de modo que passa a existir um conjunto de soluções  $\theta_B$  para um mesmo plano cristalino, o que gera o alargamento dos picos de difração.

Esta consideração a respeito de amostras reais é importante uma vez que é possível, graças a este fenômeno, calcular o tamanho médio de cristalito. Cristalitos, ou **Domínios de Difração** são porções da amostra constituídas de células unitárias de mesma orientação cristalográfica. Conhecer seu tamanho médio quantifica a qualidade cristalina da amostra, uma vez que indica o quão longa é a coerência da amostra formada. O tamanho médio de cristalito é calculado pela

equação de Scherrer:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta_B}, \quad (1.2)$$

sendo  $D$  o tamanho médio de cristalito,  $\beta$  a largura a meia altura do pico em questão, medida em radianos, e  $\theta_B$  a posição do centro do pico.

Através do difratograma de uma amostra ainda é possível quantificar a orientação cristalina preferencial partir do cálculo do chamado Fator de Textura,  $T_C$ , de cada pico, dado por:

$$T_{C(hkl)} = N \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\sum_{n=1}^{n=N} \frac{I_{n(hkl)}}{I_{n,0(hkl)}}}, \quad (1.3)$$

onde  $N$  é o número de picos que estão sendo levados em consideração,  $I_{(hkl)}$  é a intensidade do pico rotulado pelos índices  $hkl$  medida no difratograma e  $I_{0(hkl)}$  é a intensidade do mesmo pico presente na carta de referência. O sub-índice  $n$  é utilizado para rotular os demais picos que estão sendo levados em consideração para esta análise. Geralmente se utiliza os picos mais intensos do difratograma.

A orientação cristalina preferencial da amostra é determinada pelo pico que exibir fator de textura maior que 1.

Por último, todas as medidas de Difração de Raios-X contidas nesta dissertação foram feitas nas dependências do Departamento de Física da UFSCar pela técnica Natália Zanardi e em temperatura ambiente. O equipamento utilizado é um difratômetro Shimadzu, modelo DRX-6000. A linha escolhida para as medidas foi a  $K\alpha$  do Cobre, com  $\lambda = 1,540592\text{Å}$ . Os parâmetros adotados foram: Voltagem de  $40kV$ , corrente de  $30mA$ , intervalo de medida de 10 a 90 graus com passo de 1 grau por minuto.

## 1.5.2 Absorbância e Transmitância Ópticas

As medidas de absorção e transmissão óptica, extraídas do experimento de espectrofotometria, visam acessar informações acerca da interação da luz com o material. A medida do espectro de absorção é uma das maneiras mais diretas e simples de se investigar a estrutura de bandas de um determinado material segundo Jacques I. Pankove [27].

O experimento consiste em medir a relação entre as intensidades de luz transmitida e incidente na amostra. Isto é feito em espectrofotômetro, um equipamento que possui a fonte de luz, um conjunto monocromador para varrer o comprimento de onda que irá incidir na amostra, um divisor de feixes e um detector para medir a intensidade tanto do feixe que passa pela amostra quanto o que passa por uma referência, que, no nosso caso, é o substrato.

A figura 1.8 ilustra o sistema de medida.

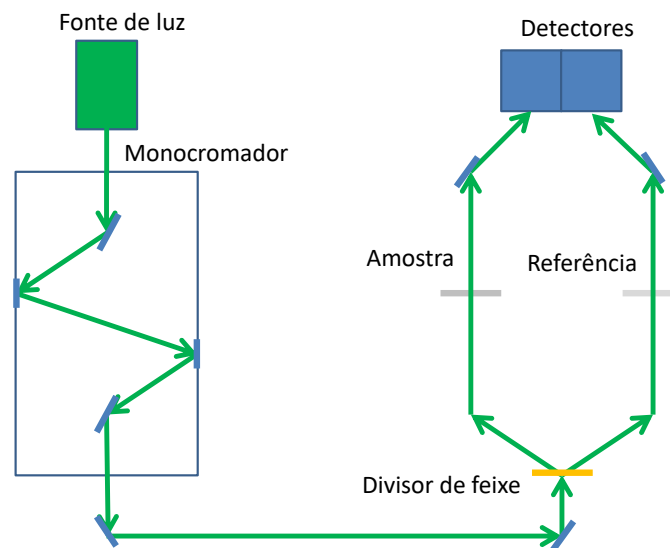


Figura 1.8: Representação da medida de Transmitância óptica. Todo o esquema representado é o interior do espectrofotômetro.

A razão entre os sinais resulta no valor de transmitância,  $T$ , para cada determinado comprimento de onda. O valor de absorbância,  $A$ , também medido pelo software e pode ser ser

obtido da Transmitância através da seguinte equação:

$$A = 2 - \log_{10} T, \quad (1.4)$$

sendo A o valor de absorvância e T o de transmitância. O valor de T é dado em porcentagem nesta equação.

Em posse do espectro de absorvância é possível se obter o espectro do coeficiente de absorção,  $\alpha$ , que é uma grandeza intrínseca do material, diferente da absorvância. Para tal fazemos:

$$\alpha = \frac{A}{w}, \quad (1.5)$$

onde w é a espessura do material.

Além de fornecer um panorama geral e quantitativo a respeito do comportamento do material para vários valores de comprimento de onda o coeficiente de absorção pode ser utilizada para se estimar o *bandgap* óptico do material através da seguinte relação:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{r}} = C(h\nu - E_g), \quad (1.6)$$

a chama Equação de Tauc, onde  $h\nu$  a energia dos fótons incidentes,  $E_g$  o valor do *bandgap* óptico e C uma constante. O valor de r controla a natureza da transição óptica, podendo assumir 4 valores:

- $r = \frac{1}{2}$  para transição direta permitida;
- $r = 2$  para transição indireta permitida;
- $r = \frac{3}{2}$  para transição direta proibida;
- $r = 3$  para transição indireta proibida.

Transições diretas e indiretas estão associadas a *bandgaps* direto e indireto, respectivamente. A transição ser permitida ou proibida está relacionado a regras de seleção quânticas que não serão tratadas neste trabalho.

O método para se estimar o valor do *bandgap* óptico a partir da equação 1.6 consiste em encontrar o valor de  $h\nu$  que zere o segundo termo da equação 1.6. Para isto é necessário montar os gráficos de  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{r}}$  em função de  $h\nu$  para todos os expoentes, até que se encontre um cuja curva possua uma porção reta. Em seguida se propõe um modelo linear para ajustar o comportamento desta reta na forma :

$$y = a + bx, \quad (1.7)$$

com  $y = (\alpha h\nu)^{\frac{1}{r}}$ ,  $a = CE_G$  e  $b = C$ . A reta que ajusta este comportamento é, então, extrapolada para  $\alpha = 0$ , que satisfaz a condição  $h\nu = E_G$ . Deste modo o valor no qual a reta intercepta o eixo das abscissas é a estimativa do *bandgap*.

As medidas foram realizadas no Departamento de Física da UFSCar com auxílio do Professor Dr. Ariano Rodrigues. O equipamento utilizado é um espectrofotômetro Agilent, modelo Cary 5000 UV-VIS-NIR e a faixa de comprimentos de onda utilizada foi de  $200nm$  a  $1400nm$ .

### 1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que permite a captura de imagens de alta resolução de superfícies. Estas imagens são capturadas a partir do espalhamento de um feixe de elétrons emitido pelo aparelho. A amostra é varrida por uma sonda que recolhe os elétrons espalhados e é capaz de construir a imagem da superfície.

O feixe inicial de elétrons, chamado de feixe primário, incide sobre a amostra, produzindo três principais produtos: elétrons retro-espalhados, elétrons gerados em planos cristalinos abaixo da superfície (chamado feixe secundário) e fótons.

O chamado feixe secundário se origina no espalhamento inelástico do feixe primário com núcleos atômicos. Devido a sua energia, da ordem de  $50keV$ , apenas elétrons gerados a, no máximo, algumas dezenas de nm abaixo da superfície podem ser observados. Deste feixe podemos

obter as imagens de alta resolução. O modo de operação que lida com o feixe secundário é chamado de modo SEI.

As imagens de MEV foram feitas no Departamento de Física da UFSCar pela técnica Natalia Zanardi. O equipamento utilizado é um Microscópio Eletrônico JEOL JSM 5800 LV.

### 1.5.4 Fotoluminescência - PL

Fotoluminescência é o processo no qual um material emite luz depois de ter sido excitado por luz, seja esta infravermelha, visível ou ultra-violeta. Deste modo as medidas de fotoluminescência visam investigar os mecanismos pelos quais os pares foto-excitados recombinam emitindo luz.

Para compreender o fenômeno da fotoluminescência vamos analisar o caso de um semicondutor com *bandgap*  $E_G$  sendo iluminado com luz tal que a energia  $h\nu$  é maior que  $E_g$ . Elétrons são promovidos para dentro da banda de condução e termalizam até o mínimo desta cedendo energia para a rede na forma de fônons em processos não radiativos. Estando no mínimo da banda de condução o elétron pode recombinar com um buraco que esteja no máximo na banda de valência emitindo um fóton de energia  $h\nu_2$  igual a  $E_g$ .

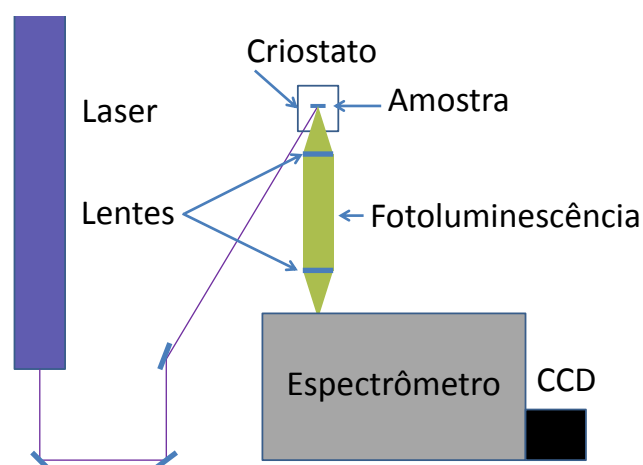


Figura 1.9: Representação da medida de Fotoluminescência.

As medidas de Fotoluminescência foram feitas no Departamento de Física da UFSCar,

no laboratório do professor Dr. Marcio Daldin. Utilizamos um laser de He-Cd Kimon Koha Multimodo com emissões em  $\lambda = 325nm$  e  $\lambda = 442nm$  para a excitação. Para a captura utilizamos um espectrômetro Andor e uma CCD de Si, também da Andor. A Figura 1.9 ilustra um esquema da montagem experimental da fotoluminescência.

### 1.5.5 Fotocondutividade - PC

As medidas de fotocondutividade tem como objetivo determinar o efeito da luz sobre a condutividade do material. Na ausência de iluminação externa a condutividade de um material é determinada pela concentração de portadores majoritários e sua mobilidade [28]. Uma vez que é incidida luz sobre o material uma grande quantidade de portadores é foto-excitada e pode contribuir para a condutividade, fazendo com que esta aumente no fenômeno conhecido por fotocondutividade positiva.

A fotocondutividade positiva se associa, também, à física da superfície da amostra [29] e, portanto, deve apresentar uma forte dependência com a atmosfera.

Nosso experimento consiste, portanto, em medir a resposta de fotocondutividade para diferentes atmosferas. Para tanto aplicamos uma tensão conhecida na amostra e medimos a corrente no escuro em função do tempo. Transcorrido um determinado intervalo de tempo até que se tenha uma linha de base razoável ligamos a iluminação e a mantivemos ligada por um determinado tempo. Por fim desligamos a iluminação e observamos a corrente elétrica decair. Estas medidas foram feitas em temperatura ambiente em 3 atmosferas diferentes: ar atmosférico, vácuo e em atmosfera inerte de He.

A queda da corrente elétrica em função do tempo é ajustada segundo o modelo de decaimento exponencial [30] [31] [32] dado por:

$$I = I_D + \sum_{n=1}^N I_n \exp -\frac{t}{\tau_n}, \quad (1.8)$$

onde  $I_D$  é a 'corrente de escuro' que consiste no valor de corrente elétrica medido sem iluminação.

Os  $\tau_n$  representam os tempos de vida médios para cada processo que esteja envolvido na fotocondutividade. Os coeficientes  $I_n$  estão relacionados à amplitude de corrente de cada processo.

Também é interessante medir a resposta de fotocondutividade, que mensura o quanto a corrente cresce quando a amostra é iluminada em relação a seu valor sem iluminação. A resposta é dada por:

$$R = \frac{I_{max} - I_D}{I_D}, \quad (1.9)$$

onde, novamente,  $I_D$  é a corrente sem iluminação e  $I_{max}$  é a corrente medida no instante que a iluminação é desligada.

Todas as medidas de fotocondutividade foram feitas nas dependências do Departamento de Física da UFSCar, no laboratório do Professor Dr. Marcio Daldin. Foi utilizado um laser He-Cd Kimon Koha MultiModo com emissões em  $\lambda = 325nm$  e  $\lambda = 442nm$  para a excitação e um eletrômetro Keithley 6517A com fonte acoplada para aplicar tensão e medição da corrente elétrica.





# Capítulo 2

## Resultados e Discussões

### 2.1 Crescimento das Amostras

Um esquema do equipamento de *Spray-Pirólise* utilizado para o crescimento das amostras está representado na figura 2.1.

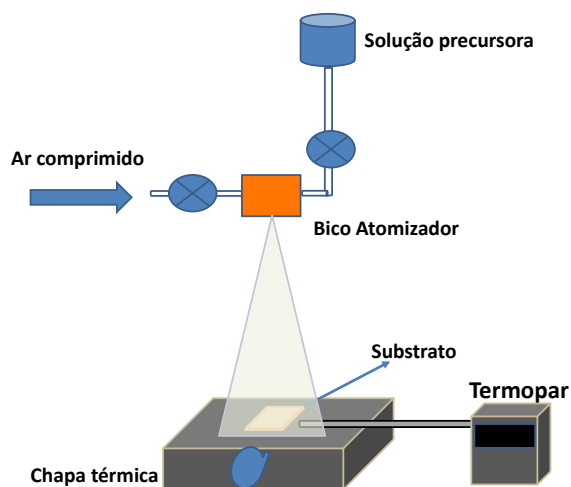


Figura 2.1: Representação do sistema de *Spray-Pirólise* utilizado.

De acordo com o esquema da figura 2.1 o gás de arraste empregado é ar comprimido, fornecido por um compressor de uso odontológico instalado no laboratório. A pressão de trabalho

é de 1 Bar. A altura do bico atomizador em relação ao substrato é de 12,5 cm, valor otimizado depois de teste realizados no sistema.

O procedimento de deposição adotado segue alguns passos baseados nos processos inerentes à técnica. Inicialmente se aquece o substrato até, aproximadamente  $300^{\circ}\text{C}$ , que está acima da temperatura de pirólise dos precursores utilizados neste trabalho, que serão detalhados mais adiante, ainda nesta sessão. Ao ligar o fluxo de ar o processo de deposição se inicia e, graças à ventilação, a chapa térmica não é capaz de manter a temperatura do substrato sempre constante de modo que esta passa a cair. Quando a temperatura atinge o valor de  $220^{\circ}\text{C}$  o fluxo de ar é desligado e a temperatura volta a subir. Ao atingir novamente o valor de  $300^{\circ}\text{C}$  o fluxo é novamente ligado e a deposição é, então, baseado nestes ciclos de aquecimento e resfriamento, como mestrado na figura 2.2.

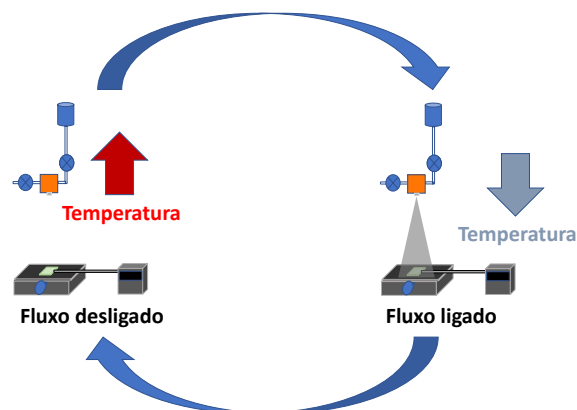


Figura 2.2: Ciclo de deposição da *Spray-Pirólise*. A temperatura do substrato é elevada até  $300^{\circ}\text{C}$  enquanto o fluxo está desligado (esquerda). Neste ponto o fluxo é aberto, baixando a temperatura (direita). Ao atingir a temperatura de  $220^{\circ}\text{C}$  o fluxo é desligado e, assim, a temperatura volta a subir. Ao atingir  $300^{\circ}\text{C}$  o processo é repetido.

Os precursores dos óxidos de Zinco e Cobre são, respectivamente, os acetatos di-hidratado de Zinco e acetato hidratado Cobre. O Acetato di-hidratado de Zinco, de formula química  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e o acetato hidratado de Cobre, de formula  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , são sólidos, na forma de pó. As soluções precursoras são, então, soluções aquosas dos precursores

com concentração molar de  $4 * 10^{-3} mol/L$ .

As soluções precursoras individuais são utilizadas para o crescimento das amostras de ZnO e CuO, enquanto as amostras do sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$  são crescidas utilizando mistura das duas soluções precursoras básicas, em volume, de acordo com o valor nominal de x, como mostrado na figura 2.3.

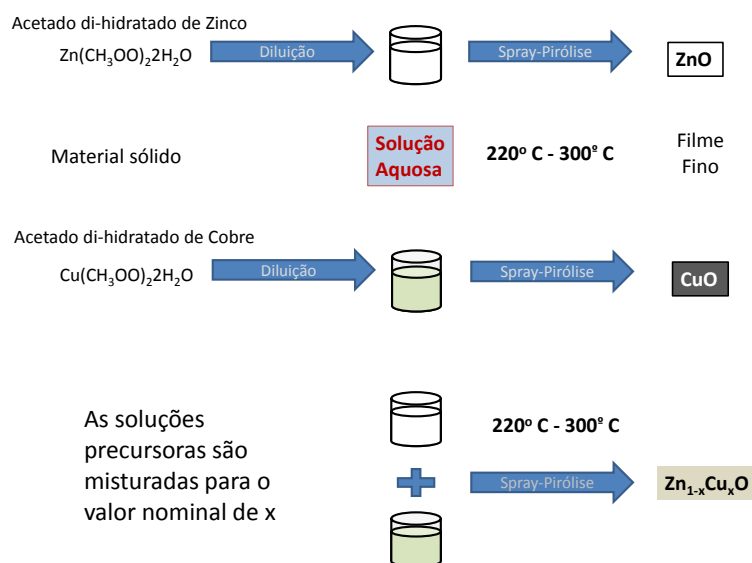
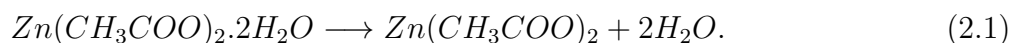
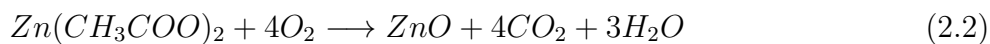


Figura 2.3: Os precursores dos óxidos de Zinco e Cobre são diluídos em água, dando origem às soluções precursoras dos respectivos óxidos. Estas soluções são misturadas de maneira que formam a solução precursora para o  $Zn_{1-x}Cu_xO$ .

A rota química da formação do filme de ZnO se inicia com a separação da água:



Em seguida, os íons orgânicos do acetato se transformam em dióxido de Carbono e água devido ao aquecimento, sendo eliminados na sequência, como mostrado na equação 2.2



Esta rota foi estabelecida em trabalhos anteriores do grupo e segue a rota da formação de NiO reportada por Fukui, et al [33].

A tabela 2.1 mostra os parâmetros de crescimento individuais de cada amostra. as espessuras foram medidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física Gleb Wataghin, da UNICAMP, utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150.

Tabela 2.1: Parâmetros individuais de crescimento das amostras

Identificação	[Cu]	Fluxo (mL/min)	Tempo	Espessura $\pm 0,005$ ( $\mu\text{m}$ )
SP46	0	0,50	1h30min	0,605
SP47	0,01	0,50	1h20min	1,555
SP48	0,025	0,50	58min	1,300
SP49	0,05	0,50	1h46min	1,202
SP50	0,10	0,50	55min	1,010
SP51	0,25	0,50	2h7min	1,052
SP82	0,37	0,50	50min	1,225
SP52	0,50	0,70	1h10min	1,109
SP82	0,75	0,10	2h16min	0,452
SP113	0,90	0,20	1h40	0,490
SP114	0,95	0,12	1h40	0,651
SP119	0,975	0,20	1h40	0,388
SP120	0,99	0,10	1h36min	0,351
SP112	1	0,20	1h35min	0,557

Da tabela notamos que os tempos de deposição variam bastante de uma amostra a outra e que existem deposições mais demoradas que produziram filmes mais finos que deposições mais rápidas. Isto se deve, principalmente, à dificuldade de se estabelecer um fluxo constante de solução precursora durante toda a deposição, uma vez que este controle é feito através de um equipo - bastante utilizado na área de saúde - e que, infelizmente, é pouco preciso e se degrada com facilidade, fazendo com que o fluxo de solução se altere durante o processo.

## 2.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas de todas as amostras está mostrado na figura 2.4. Neste mesma figuram se encontram os padrões de difração utilizados para a identificação da fase cristalina.

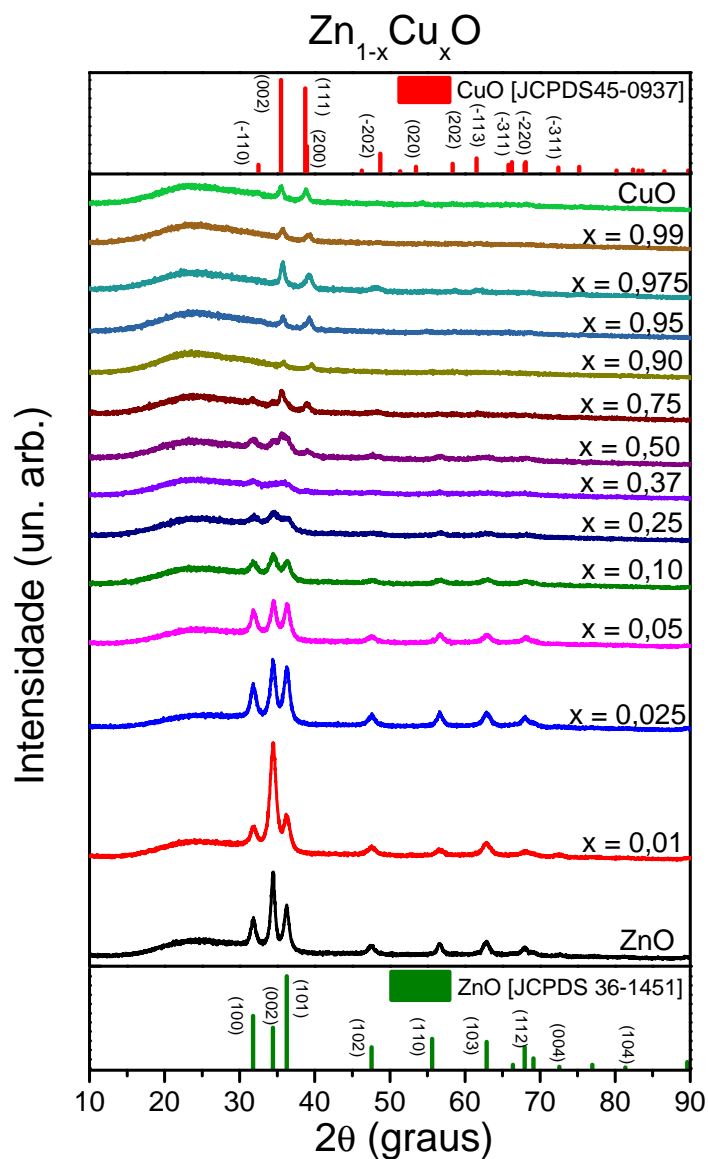


Figura 2.4: Difratograma de todas as amostras de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  da série e os padrões de difração para os óxidos de Cobre (acima) e Zinco (abaixo).

Os difratogramas exibem uma banda larga centrada em  $25^\circ$ , relacionada ao substrato amorfo de vidro. A partir de uma comparação com os padrões de difração JPCDS 35-1451 e JPCDS 45-0937, respectivamente, podemos ver que a amostra de ZnO apresenta uma estrutura cristalina Wurtzita e a amostra de óxido de Cu apresenta estrutura Monoclínica do grupo espacial C2/C sendo identificado, portanto, como CuO, também chamado de Óxido de Cu II ou Óxido Cúprico [9].

É possível diferenciar os óxidos de Cobre I ( $Cu_2O$ ) e II (CuO) a partir de sua estrutura cristalina. Para tanto a figura 2.5 apresenta o difratograma da amostras de óxido de Cobre e os padrões de difração JPCDS 45-0937, do CuO, e JPCDS 78-2076 do  $Cu_2O$ . Podemos ver que os picos coincidem com os do padrão do CuO, enquanto nenhum dos picos do  $Cu_2O$  está presente.

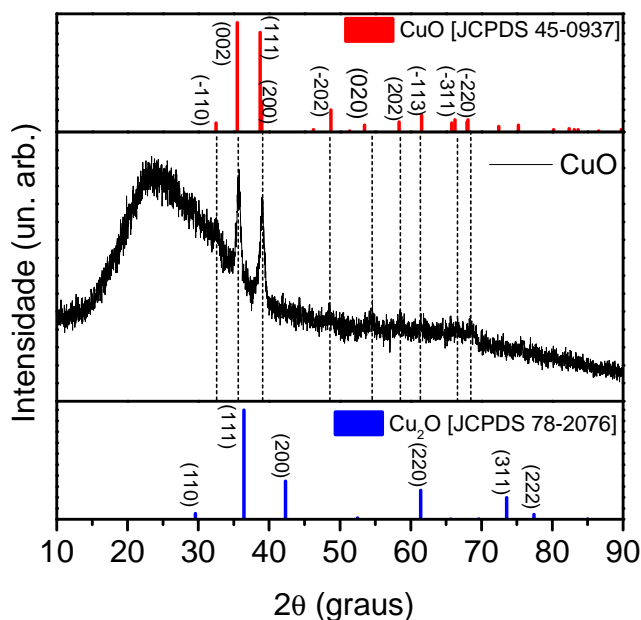


Figura 2.5: Difratograma da amostra de óxido de Cobre e os padrões de difração do CuO (acima) e do  $Cu_2O$  (abaixo).

A análise dos resultados da Difração de Raios-X é mais eficaz ao dividir os difratogramas em 3 grupos de acordo com a fase identificada. Amostras com concentração de Cobre entre 0 e 0,1 apresentam estrutura cristalina Wurtzita como o ZnO, enquanto amostras com concentrações entre 0,9 e 1 apresentam estrutura Monoclínica, como o CuO. As amostras com concentrações

intermediárias, isto é, entre 0,25 e 0,75 apresentam a coexistência das duas fases.

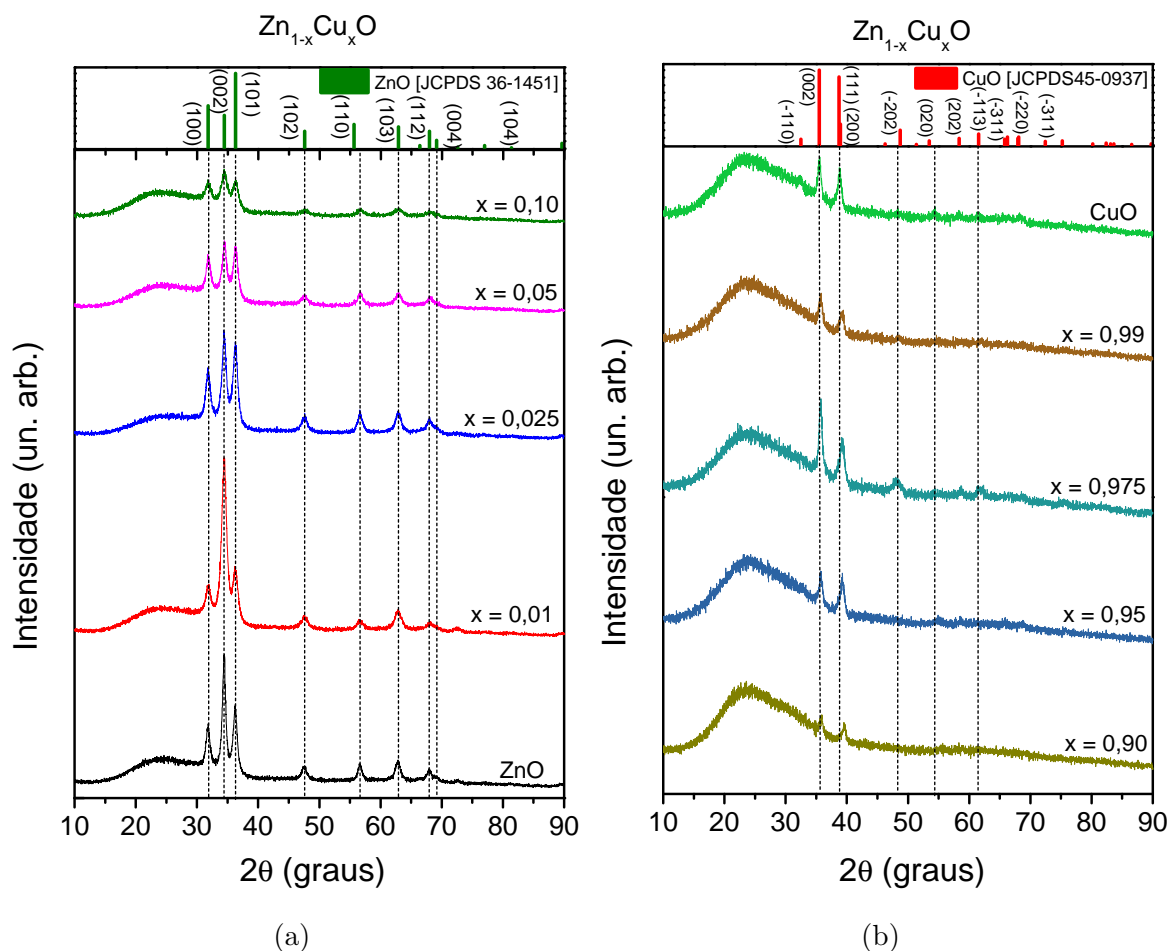


Figura 2.6: Difratogramas das amostras que apresentam estrutura cristalina Wurtzita (a) e Monoclínica (b) em comparação com os padrões de difração do ZnO e do CuO, respectivamente.

A figura 2.6a contém os difratogramas da amostra de ZnO puro e as de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  para valores nominais de  $x$  iguais a 0,01, 0,025, 0,05 e 0,10. Ao comparar os difratogramas com o padrão JPCDS 36-1451 vemos que todas possuem estrutura cristalina Wurtzita, mostrando que neste intervalo de concentrações a entrada de átomos de Cobre na rede do ZnO não altera a estrutura cristalina.

A figura 2.6b apresenta os difratogramas das amostras de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  para os valores



nominais de  $x$  iguais a 0,90, 0,95, 0,975, 0,99 e a amostra de CuO. Ao comparar os resultados com o padrão de difração JPCDS 45-0937 notamos que as amostras possuem estrutura cristalina Monoclínica do grupo C2/C, como o CuO. Deste modo, a partir da concentração de 0,9 a estrutura se transforma totalmente em uma rede monoclínica.

As amostras que ainda não foram agrupadas estão presentes na figura 2.7. É possível notar, nestas, a coexistência de ambas as fases Wurtzita e Monoclínica pois possuem picos dos padrões JPCDS 45-0937 e JPCDS 36-1451 simultaneamente.

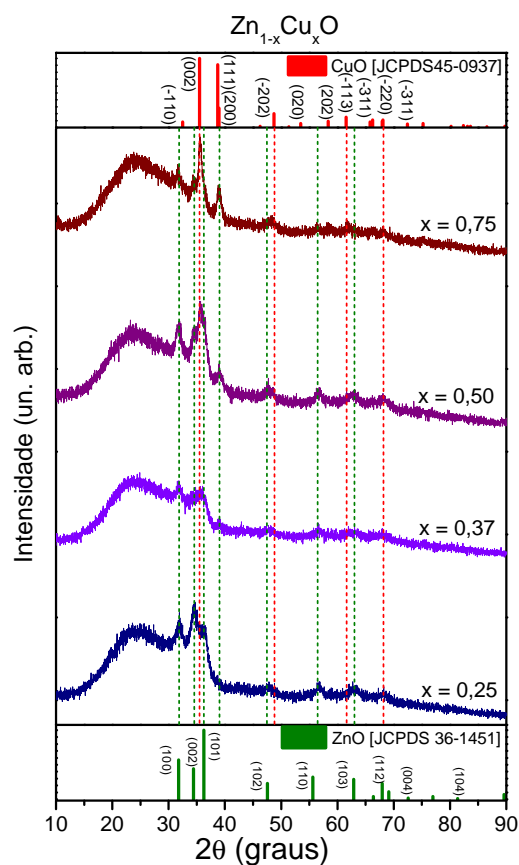


Figura 2.7: Difratoograma de todas as amostras de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  que exibem coexistência das fases Wurtzita e Monoclínica.

Destes resultados é possível concluir que existem 2 regimes para a série de amostras, um para baixas concentrações de Cobre e um para altas concentrações. No limite de baixas concentrações notamos a predominância da fase cristalina Wurtzita, característica do ZnO o que

indica que o material cresce sobre uma matriz sólida de ZnO com átomos de Cobre entrando em posições substitucionais às de átomos de Zinco sem alterar a estrutura cristalina. Por outro lado, em altas concentrações podemos visualizar como a situação oposta, onde átomos de Zinco entram em posições substitucionais às de átomos de Cobre em uma matriz sólida de CuO sem alterar sua estrutura.

A progressão de fase está acompanhada de alterações na qualidade cristalina de cada amostra, que pode ser investigada através do cálculo do tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer 1.2. A figura 2.8 mostra o tamanho médio de cristalito em função da concentração de Cu e os valores estão na tabela 2.2. Trabalhos anteriores do grupo reportam

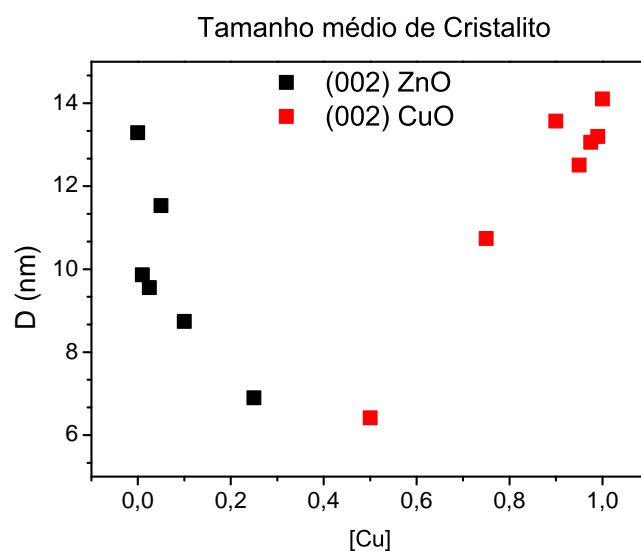


Figura 2.8: Tamanho médio de cristalito em função da concentração de Cu. Notamos a queda na qualidade cristalina acompanhando o aumento na quantidade de átomos de Cu até o valor de 50%, quando esta passar a crescer.

valores entre  $12\text{nm}$  e  $19\text{nm}$  para o tamanho médio de cristalito do ZnO, assim como reportado por Lehraki, et al [34], com valor de  $15\text{nm}$ . Tarwal, et al [4], por sua vez, reporta tamanhos médios de cristalito entre  $22\text{nm}$  e  $42\text{nm}$  para amostras de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  com valores de concentração de Cobre até 0,2, utilizando os mesmos precursores.

É possível notar que ao se aumentar o conteúdo de Cobre a qualidade cristalina diminui

até que, quando as concentrações de Cobre e Zinco são nominalmente iguais, o mínimo é atingido. Este comportamento indica que, nestas amostras, existe uma desordem associada à presença de átomos de Cobre na estrutura Wurtzita. O restante das amostras mostra um aumento na qualidade cristalina decorrente do aumento do conteúdo de Cobre, que também pode ser encarado como uma diminuição no conteúdo relativo de Zinco, mostrando que a este último também estão relacionados a efeitos de desordem nas amostras que exibem estrutura cristalina Monoclínica. Tarwal, et al [4] reporta um comportamento similar para amostras com concentração de Cobre de até 0,2.

Outra maneira de se avaliar os efeitos da inserção de átomos de Cobre na rede Wurtzita, bem como a de átomos de Zinco na rede monoclinica, consiste em calcular - via Lei de Bragg 1.1- a distância interplanar,  $d_{hkl}$ , de cada amostra. O comportamento da distância interplanar, como função da concentração de Cobre, é mostrada na figura 2.9.

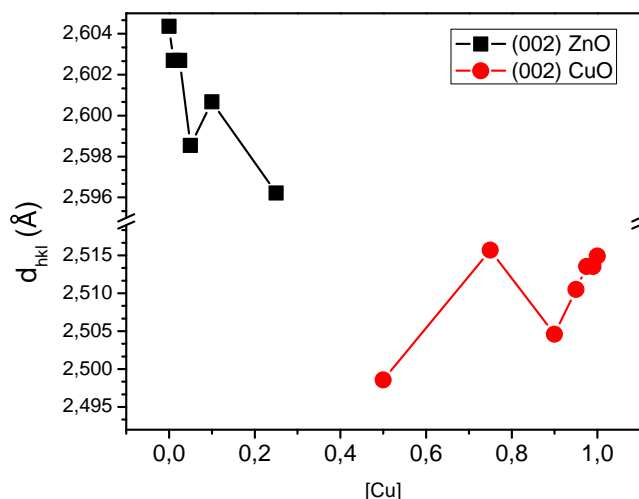


Figura 2.9: Distância interplanar calculada pela Lei de Bragg com o pico mais intenso de cada amostra.

A diminuição no parâmetro de rede é um forte indício de que átomos de Cobre ocupam posições substitucionais a átomos de Zinco na matriz wurtzita, visto a proximidade de seus raios iônicos:  $0,57\text{Å}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $0,60\text{Å}$  para o  $\text{Zn}^{2+}$ , ambos em coordenação 4 [35]. Caso o comportamento mostrasse um aumento no parâmetro de rede haveria indícios de que átomos de

Cu ocupariam sítios intersticiais.

A tabela 2.2 reúne os dados referentes às amostras com estrutura wurtzita e monoclinica.

Tabela 2.2: Parâmetros extraídos da difração de Raios-X das amostras com estrutura Wurtzita (esquerda) e Monoclinica (direita)

[Cu] %	D (nm)	$d_{hkl}$ (Å)	c (Å)	[Cu] %	D (nm)	$d_{hkl}$ (Å)
0 (ZnO)	13,30	2,6043	5,2087	90	13,60	2,5046
1	9,90	2,6027	5,2054	95	12,50	2,5105
2,5	9,60	2,6027	5,2053	97,5	13,00	2,5135
5	11,50	2,5985	5,1970	99	13,20	2,5135
10	8,70	2,6006	5,2013	100 (CuO)	14,10	2,5149

A orientação cristalográfica preferencial dos filmes pode ser quantificada através do fator de textura referente a cada reflexão presente no espectro, calculado a partir da equação 1.3. A figura 2.10 ilustra o comportamento do fator de textura para os 3 principais picos de difração da estrutura Wurtzita em função do conteúdo de Cobre.

A orientação preferencial na direção (002) se mantém em todas as amostra que exibem fase Wurtzita, o que foi observado em 1967 por Van der Drift [36] e está associado com o modelo, proposto pelo mesmo, da 'sobrevivência do mais rápido'. Neste modelo ocorre, durante o crescimento dos cristais, a formação de núcleos com todas as orientações cristalográficas possíveis, com iguais probabilidades de formação. Estes núcleos irão competir e apenas os que carregarem orientação cristalográfica com maior taxa de crescimento irá sobreviver, dando origem à orientação preferencial da amostra. No caso da estrutura hexagonal a orientação predominante é a do eixo cristalográfico c, representado pela família dos planos de orientação (002), possuindo a maior taxa de crescimento.

Para as amostras com altas concentrações de Cu, onde se forma a estrutura Monoclinica, o fator de estrutura foi calculado para os dois picos (002) e (111).

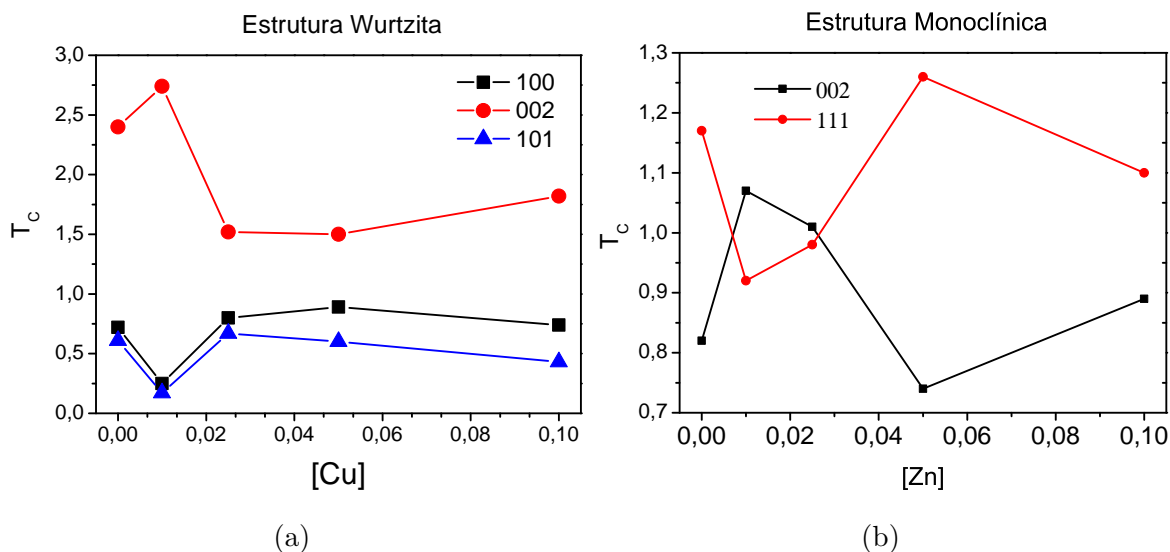


Figura 2.10: Fator de textura calculado para os picos (100), (002) e (101) da estrutura wurtzita em (a) e para os picos (002) e (111) da estrutura monoclinica em (b), ambos em função da concentração de Cobre.

O comportamento da orientação preferencial das amostras de estrutura cristalina monoclinica é um pouco mais elaborado, exibindo duas inversões de orientação preferencial. Vale notar que, mesmo exibindo uma troca de orientação preferencial, os valores de coeficiente de textura tanto para a orientação preferencial quanto para a restante são muito próximos, indicando que ambas orientações tem probabilidades próximas de serem as privilegiadas.

## 2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As imagens de Microscopia Eletrônica, feitas no modo SEI (feixe secundário) permitem a análise da superfície das amostras, permitindo a investigação da influências do conteúdo de Cobre sobre a morfologia dos filmes. As figuras 2.11, 2.12, 2.13 e 2.14 contém as imagens de todas as amostras com ampliações de  $2.000x$  e  $10.000x$ .

A partir destas imagens podemos notar que as amostras possuem a superfície homogênea,

sem grande quantidade de defeitos. Também notamos uma melhoria na resolução das imagens com o aumento na quantidade de Cobre, indicando que a resistência elétrica das amostras pode estar diminuindo. Além disso também podemos ver um aumento na rugosidade e na porosidade da superfície a medida que a quantidade de Cobre aumenta, indicando uma possível dependência.

Destas observações podemos concluir que a presença de defeitos na superfície está relacionada com a própria deposição e que são casos pontuais.

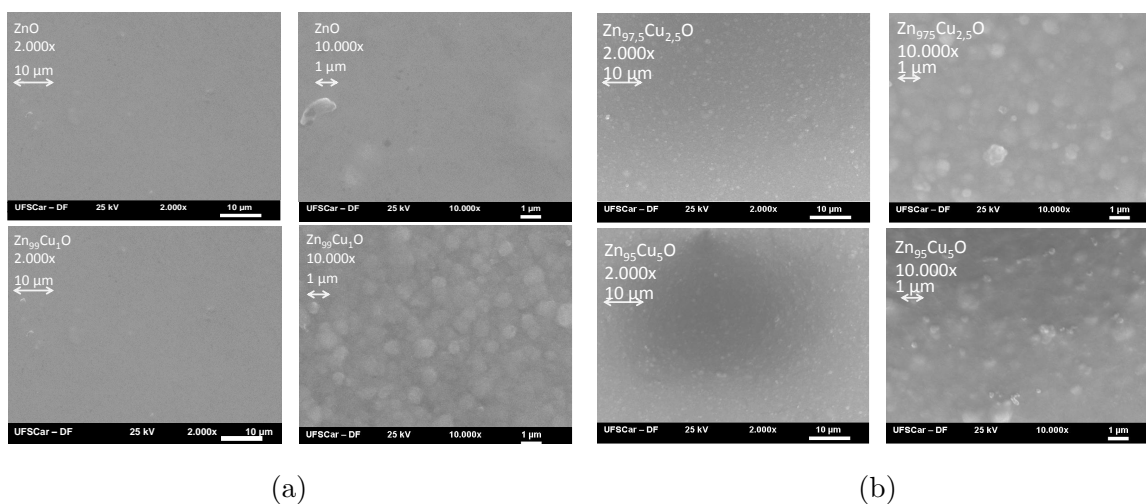


Figura 2.11: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Em (a) temos a amostra de ZnO (cima) e a amostra com concentração 0,01 de Cobre (baixo). Em (b) temos a amostra com  $x = 0,025$  (cima) e com  $x = 0,05$  de Cobre (baixo).

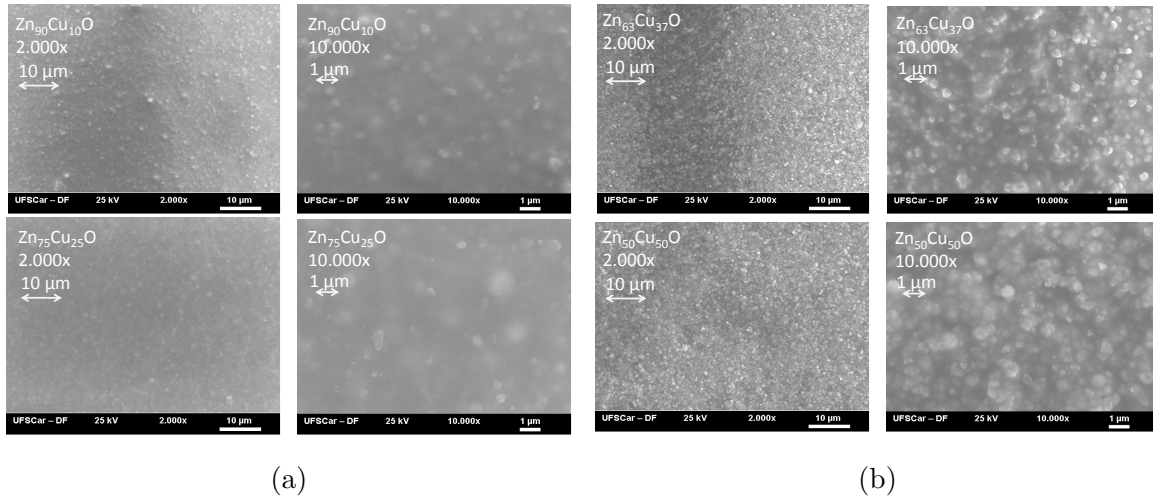


Figura 2.12: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Em (a) temos a amostra amostra com  $x = 0,10$  (cima) e com  $x = 0,25$  de Cobre (baixo). Em (b) temos a amostra com  $x = 0,37$  (cima) e com  $x = 0,50$  de Cobre (baixo).

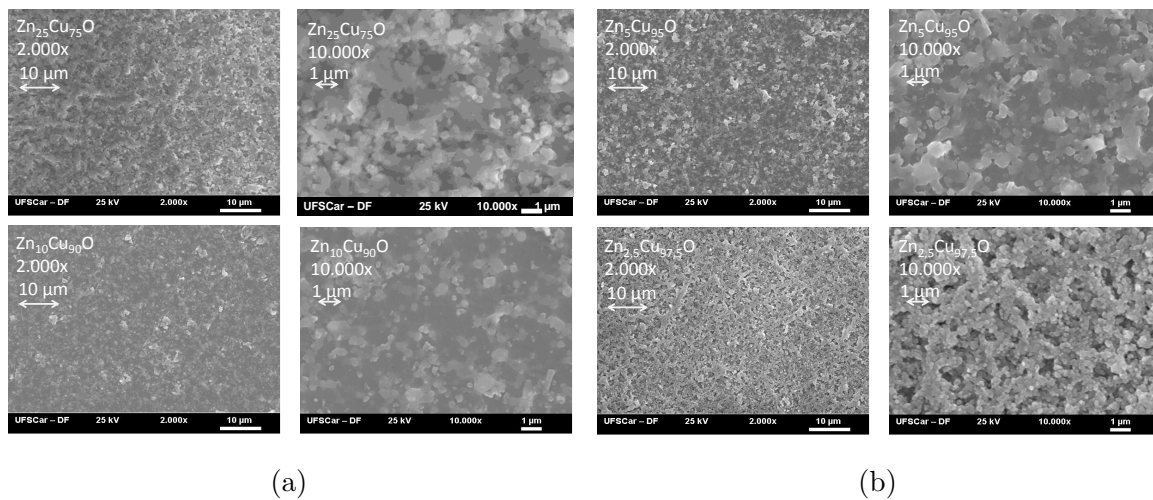


Figura 2.13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Em (a) temos a amostra com  $x = 0,75$  (cima) e com  $x = 0,90$  de Cobre (baixo). Em (b) temos a amostra com  $x = 0,95$  (cima) e com  $x = 0,975$  de Cobre (baixo).

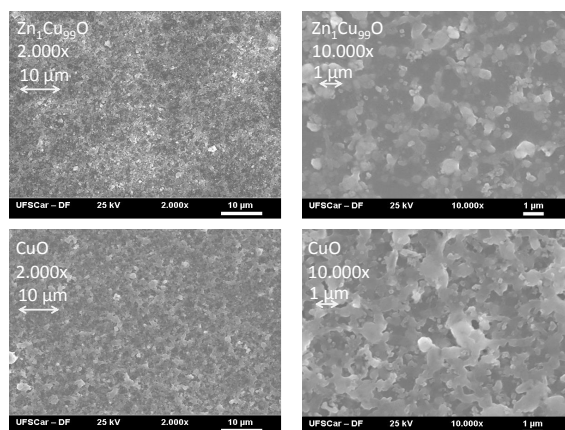


Figura 2.14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra com  $x = 0,75$  (cima) do CuO (baixo).

## 2.4 Transmitância e Absorbância Ópticas

A figura 2.15 mostra as curvas de transmissão para todas as amostras em temperatura ambiente e tomados com relação ao substrato de vidro.

A transmitância das amostras mostradas na figura 2.15 não foi normalizada pela espessura mas mostra uma alta transparência na região de comprimentos de onda do infravermelho em todos os casos. Para o ZnO a transparência se estende até a região do visível e do ultravioleta próximo, onde há uma queda abrupta em torno de 400nm, associada à absorção óptica do material.

À medida que se acrescenta Cobre é observado um deslocamento da região onde ocorre a queda da transmitância para comprimentos de onda maiores, indicando a diminuição no *bandgap*. A transmitância se mantém acima de 80% antes da queda abrupta para amostras com conteúdo de Cobre de até 0,25. Deste valor em diante notamos que há uma mudança substancial na inclinação das curvas, que passam a exibir uma queda bastante lenta, sendo um indicativo de uma possível mudança na natureza do *bandgap* do  $Zn_{1-x}Cu_xO$  para valores de  $x$  a partir de 0,37.



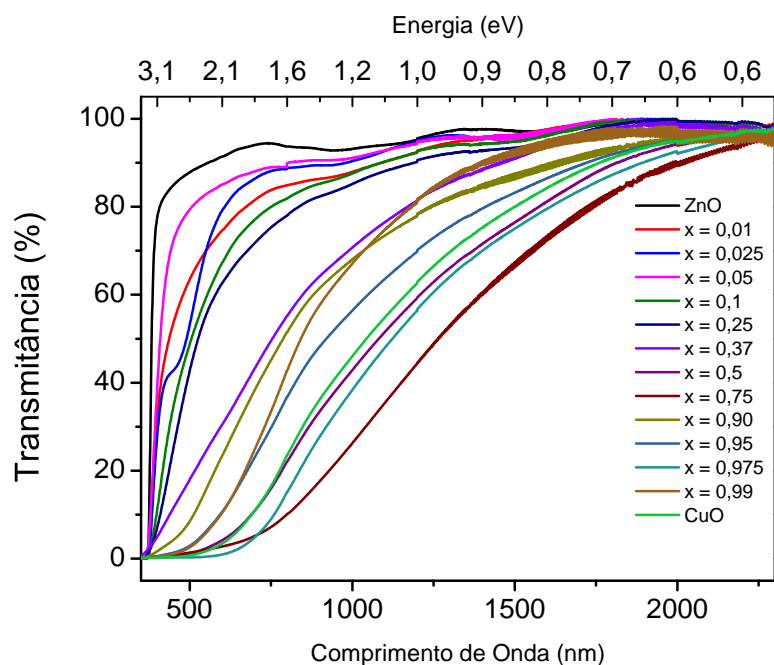


Figura 2.15: Espectros de transmissão óptica, medidos em temperatura ambiente, para toda a série  $Zn_{1-x}Cu_xO$ .

Calculado a partir do valor de absorbância, coeficiente de absorção,  $\alpha$  está mostrado na figura 2.16.

O coeficiente de absorção, sendo uma grandeza intrínseca do material fornece informações mais detalhadas acerca do mesmo. As amostras exibem grande transparência na região do infravermelho, como mencionado e é possível, agora, notar a presença de dois grupo de amostras com comportamentos diferentes. Para concentrações de Cobre de até 0,25 as amostras são bastante transparentes também em quase todo o espectro visível, aumento abruptamente sua absorção no ultra violeta próximo, como acontece com o ZnO. O coeficiente de absorção das demais amostras cresce mais lentamente em energia, atingindo valores relativamente altos dentro da região espectral do visível, mostrando que as amostras perdem sua transparência, confirmando as observações feitas sobre os espectros de transmitância. Podemos notar que este comportamento se intensifica com a adição de átomos de Cobre, a partir de 0,37.

O coeficiente de absorção  $\alpha$  é utilizado na relação de Tauc 1.6 para se estimar a Borda de

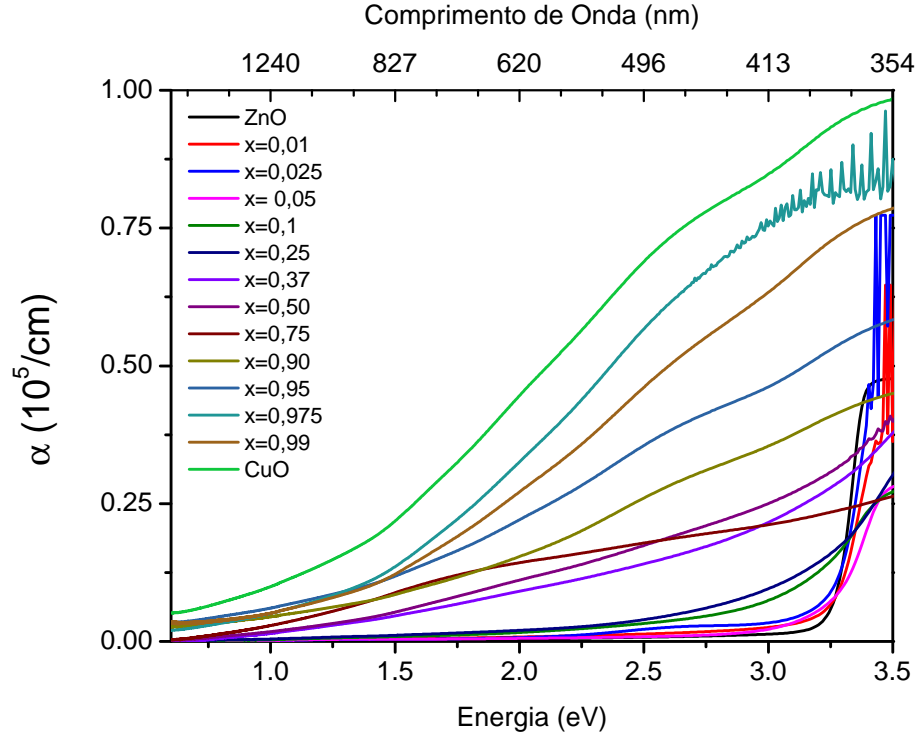


Figura 2.16: Coeficiente de absorção óptica, medido em temperatura ambiente, para toda a série  $Zn_{1-x}Cu_xO$ .

Absorção Óptica - NBE, do inglês *Near Band Edge*. A figura 2.17 mostra as curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia do fóton.

Destes dados é possível destacar que existe o comportamento de semicondutor de *bandgap* direto em todas as amostras, indicando que a adição de átomos de Cobre não elimina esta característica do ZnO. Heinemann, et al [3] calcula a estrutura de bandas do CuO e obtém 1,2eV para o *bandgap* indireto mas mostra o menor *bandgap* direto possível com valor de 1,91eV, como mostrado na figura de 1.6b da sessão 1.4.

O comportamento de todas as amostras pode ser ajustado pela potência  $r = \frac{1}{2}$ , correspondente a transições diretas permitidas, o que indica que todas amostras exibem uma transição

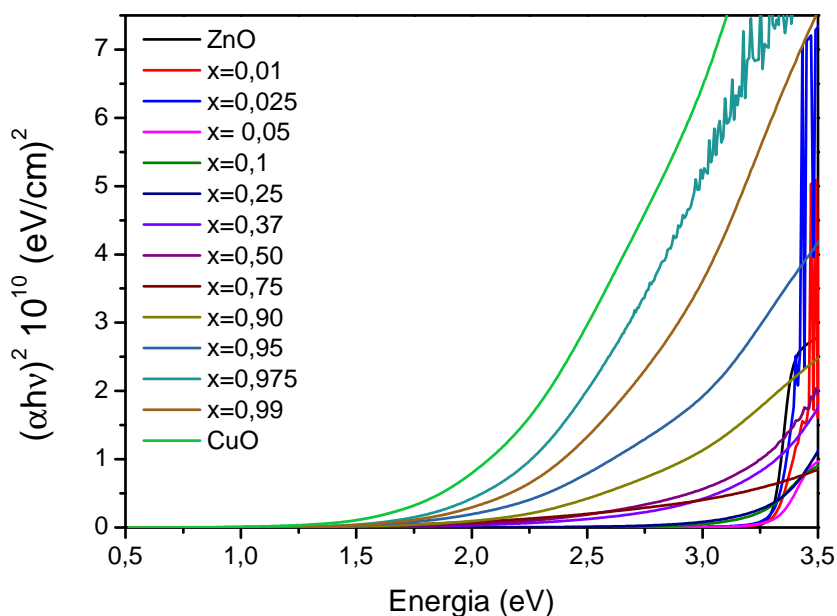


Figura 2.17: Curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia dos fótons incidentes para todas as amostras. A porção linear de cada curva é extrapolada até o eixo de energia para se estimar a borda de absorção.

com *bandgap* direto. Para concentrações de Cobre entre 0,25 e 1 (CuO), no entanto, é possível fazer o ajuste tanto pela potência  $r = \frac{1}{2}$  quanto por  $r = 2$ , o que corresponde a transições indiretas permitidas, deste modo é possível calcular um *bandgap* direto e um indireto para estas amostras.

Os ajustes das amostras com concentração de Cobre maior que 0,25 estão nas figuras 2.18 e 2.19.

Vemos nas figuras que os ajustes são feitos de maneira adequada e que fornecem valores bastante distantes para *bandgap* direto e indireto.

A figura 2.21 ilustra o comportamento dos valores calculados para os *bandgaps* direto e indireto em função do conteúdo de Cobre.

Podemos notar que existem dois regimes distintos para os valores de *bandgap* direto, um

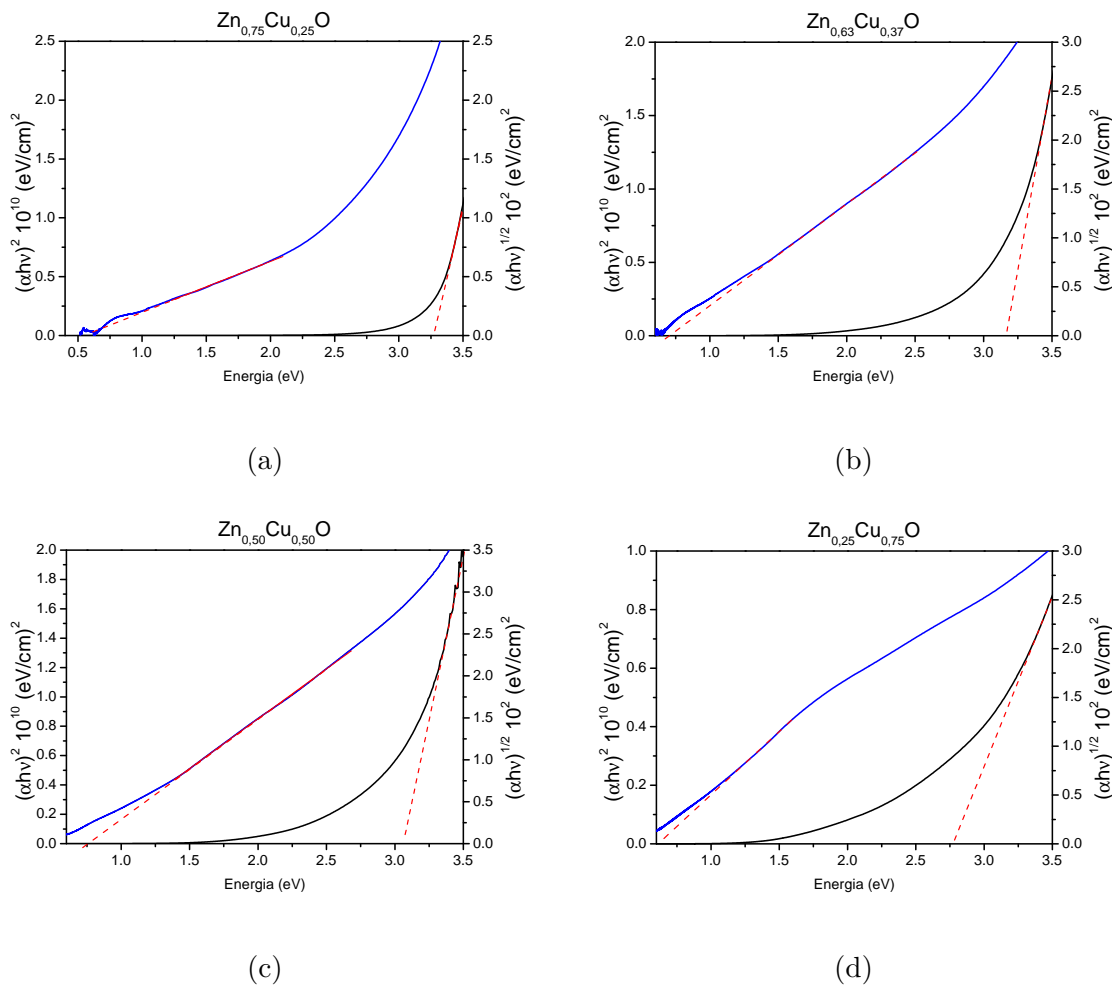


Figura 2.18: Curvas da Equação de Tauc para  $r = \frac{1}{2}$  (azul), relacionada ao *bandgap* indireto e  $r = 2$  (preto), relacionada ao *bandgap* direto para as amostras com concentração nominal de Cu de (a) 0,25, (b) 0,37, (c) 0,5 e (d) 0,75.

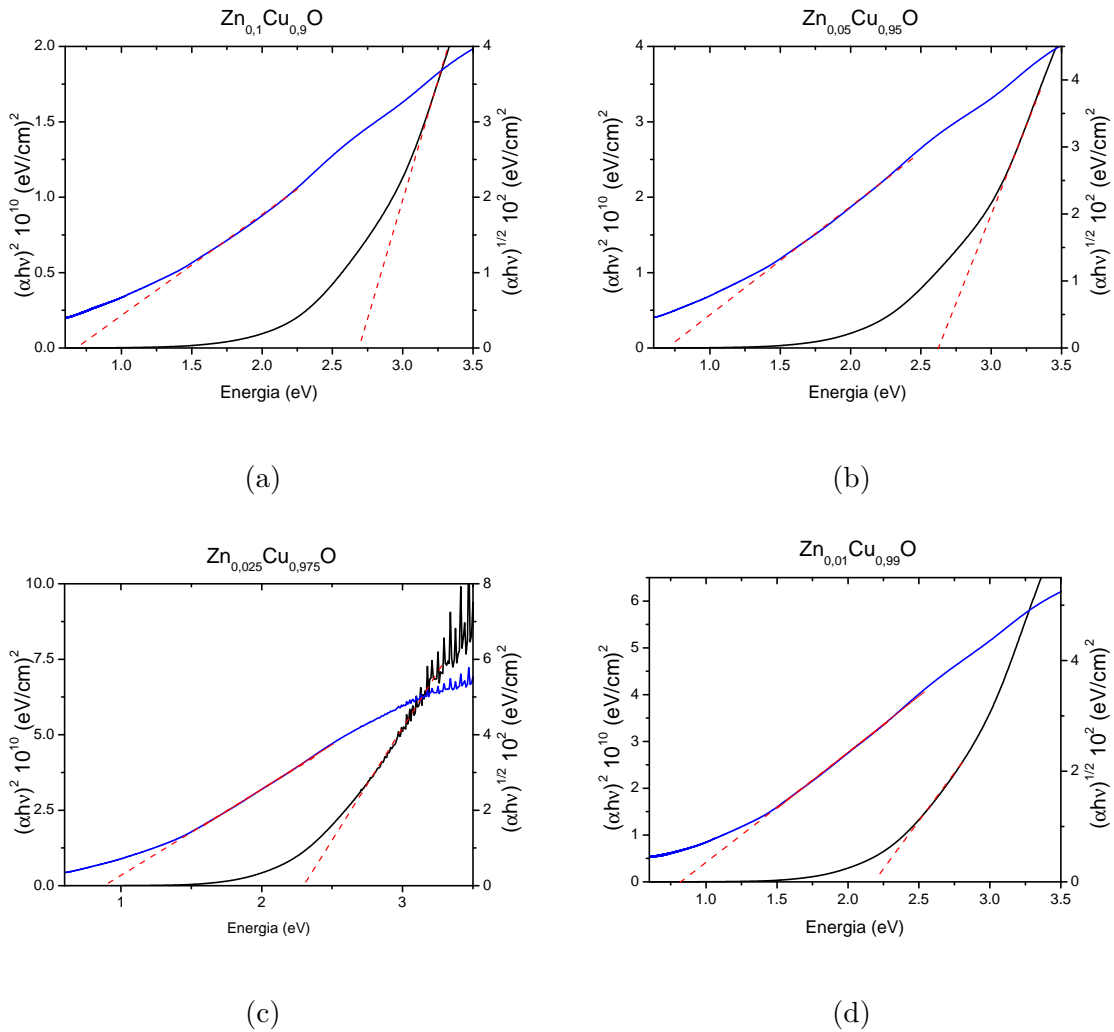


Figura 2.19: Curvas da Equação de Tauc para  $r = \frac{1}{2}$  (azul), relacionada ao *bandgap* indireto e  $r = 2$  (preto), relacionada ao *bandgap* direto para as amostras com concentração nominal de Cu de (a) 0,9, (b) 0,95, (c) 0,975 e (d) 0,99.

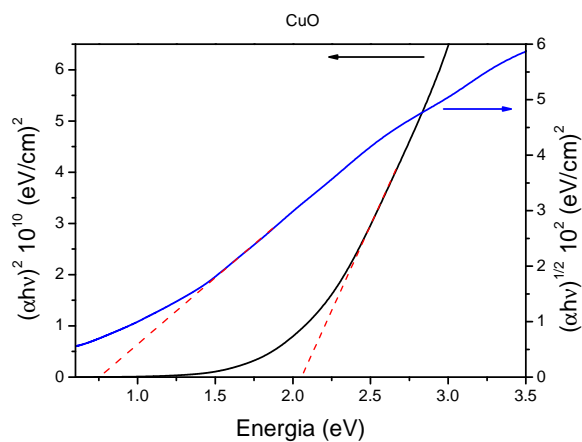


Figura 2.20: Curvas da Equação de Tauc para  $r = \frac{1}{2}$  (azul), relacionada ao *bandgap* indireto e  $r = 2$  (preto), relacionada ao *bandgap* direto para a amostra de CuO

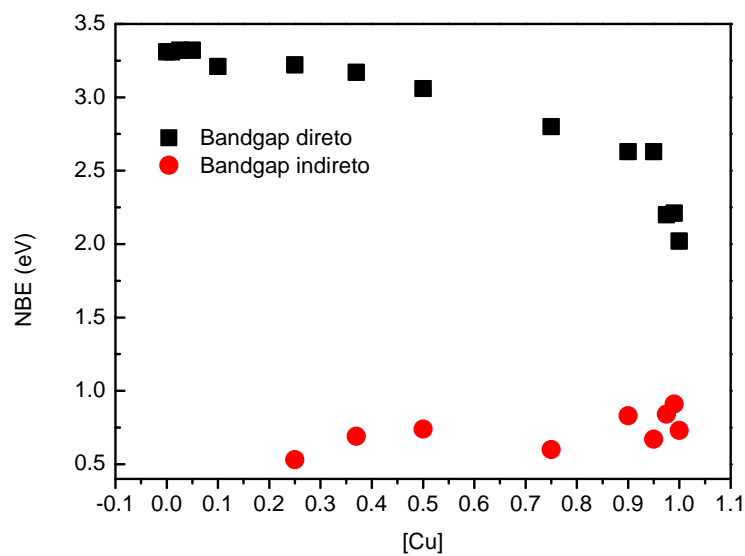


Figura 2.21: Estimativa do NBE em função do conteúdo de Cu.

para baixas e médias concentrações de Cobre e um para altas concentrações. Novamente, o limite de baixas concentrações pode ser visto como uma matriz de ZnO onde se adiciona átomos de Cobre e o limite de altas concentrações de Cobre pode ser encarado como uma matriz de CuO onde se adiciona átomos de Zinco. Assim podemos tratar o primeiro regime como sendo o sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$  para valores de  $x$  entre 0 e 0,50 e o segundo como o sistema  $Cu_{1-x}Zn_xO$ , com valores de  $x$  entre 0 e 0,25. Os detalhes destes comportamentos estão na figura 2.22 e na tabela 2.3.

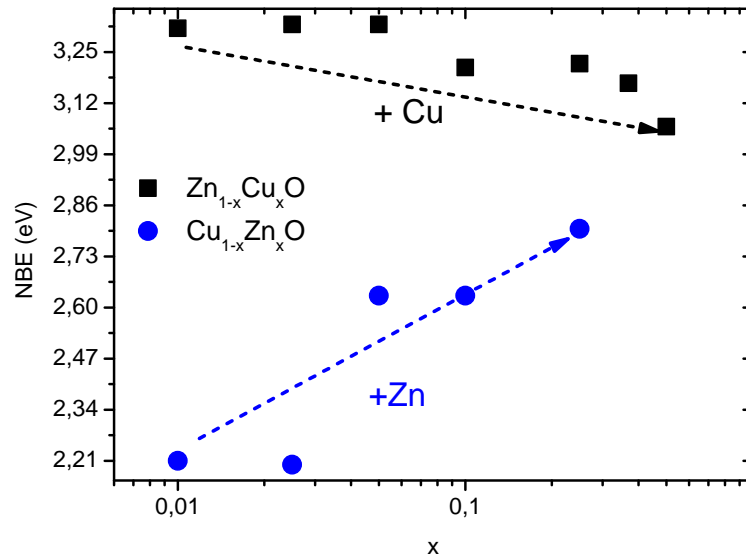


Figura 2.22: Comportamento do valor de borda de absorção para sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , onde a conteúdo nominal de Cu chega a 0,50 (preto) e para o sistema  $Cu_{1-x}Zn_xO$  onde o conteúdo de Cu é elevado.

A tabela 2.3 mostra os valores calculados para cada um destes regimes.

Ao analisar estes dois regimes notamos que a matriz de ZnO apresenta uma baixa sensibilidade à incorporação de átomos de Cu em sua estrutura, visto que o valor de NBE se reduz em apenas 7% com uma concentração nominal de 50% de Cu. A matriz CuO por sua vez, apresenta uma sensibilidade muito maior, dado que o valor de NBE aumenta mais de 38% para uma concentração nominal de 25% de átomos de Zn.

Tabela 2.3: Valores da *bandgap* direto das amostras com menor concentração de Zinco (esquerda) e Cobre (centro) e os de *bandgap* indireto para amostras com concentração de Cobre a partir de 0,25 (direita).

[Cu] %	NBE (eV)	[Zn] %	NBE (eV)	[Cu] %	NBE (eV)
0 (ZnO)	3,31	0 (CuO)	2,02	25	0,53
1	3,31	1	2,21	37	0,69
2,5	3,31	2,5	2,20	50	0,74
5	3,32	5	2,63	75	0,60
10	3,21	10	2,63	90	0,83
25	3,22	25	2,80	95	0,71
37	3,17			97,5	0,91
50	3,06			99	0,84
				100 (CuO)	0,73

A diminuição da borda de absorção muito conhecida na literatura por *Redshift* que significa, em inglês, "deslocamento para o vermelho", simbolizando um deslocamento para energias menores (pois o vermelho representa as energias mais baixas da porção visível do espectro eletromagnético). O *Redshift* acontece como consequência da inserção de átomos de Cobre na rede, como vemos pelos resultados mostrados nesta sessão, o que bastante razoável uma vez que o *bandgap* do CuO é menor que do ZnO. Além disso ocorre, segundo Ferhat, et al [24] a hibridização p-d entre orbitais d do íon  $Cu^{2+}$  e orbitais p do íon  $O^{2-}$ , isto é, a sobreposição de orbitais eletrônicos. Também existem níveis localizados que surgem através da presença de defeitos estruturais causados, principalmente, por vacâncias de O, Zn e Cu.



## 2.5 Fotoluminescência - PL

O espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO, medido à temperatura de 12K, se encontra na figura 2.23. É possível notar que os picos se dividem em 2 grupos, um de altas energias entre  $2,8eV$  e  $3,4eV$  e outro, de menores energias, entre  $2,1eV$  e  $2,5eV$ .

O primeiro grupo de emissões, com mais alta energia, conta com 6 picos. Os picos centrados em  $3,37eV$ ,  $3,25eV$  e  $3,15eV$ , reportados em por Loan, et al [37] estão relacionados ao éxciton livre do ZnO e ao éxciton ligado a estados doadores neutros e ionizados, respectivamente. O pico de energia em  $3,05eV$  é a transição entre a banda de condução e um nível associado a vacâncias de Zn, como mencionado por Y. Sun [38]. Wang, et al [39] encontra o pico centrado em  $2,94eV$  e o associa à transição entre banda de condução e níveis associados à presença de átomos de Zn ocupando posições intersticiais. O último pico está centrado em  $2,8088eV$  está relacionado à transição entre o nível associado à vacância de O e a banda de valência, reportado em [40] e [41]. Este grupo está relacionado às emissões próximas da borda de absorção do ZnO (NBE).

O segundo grupo, com 4 picos de emissão, estão relacionado, principalmente, à presença de níveis de defeitos na estrutura do ZnO. Os picos centrados em  $2,47eV$  e  $2,39eV$  estão relacionados, respectivamente, aos níveis de vacâncias de O e Zn, reportados no *review* de Rodnyi ehodyuk [42]. O pico em  $2,25eV$  está relacionado à transição doador-aceitador vinculada a vacâncias de Zn, segundo Heo, et al[43]. Por último, o pico centrado em  $2,11eV$  está relacionado a estados de armadilha de superfície, que capturam buracos da banda de valência que podem, por sua vez, tunelar para o nível de vacância de O e recombinar com um elétron, emitindo um fóton de, aproximadamente,  $2,00eV$  reportado em trabalhos anteriores do grupo, como na dissertação de mestrado de Yina Onofre [18] e reportado por Van Dijken, et al [44].

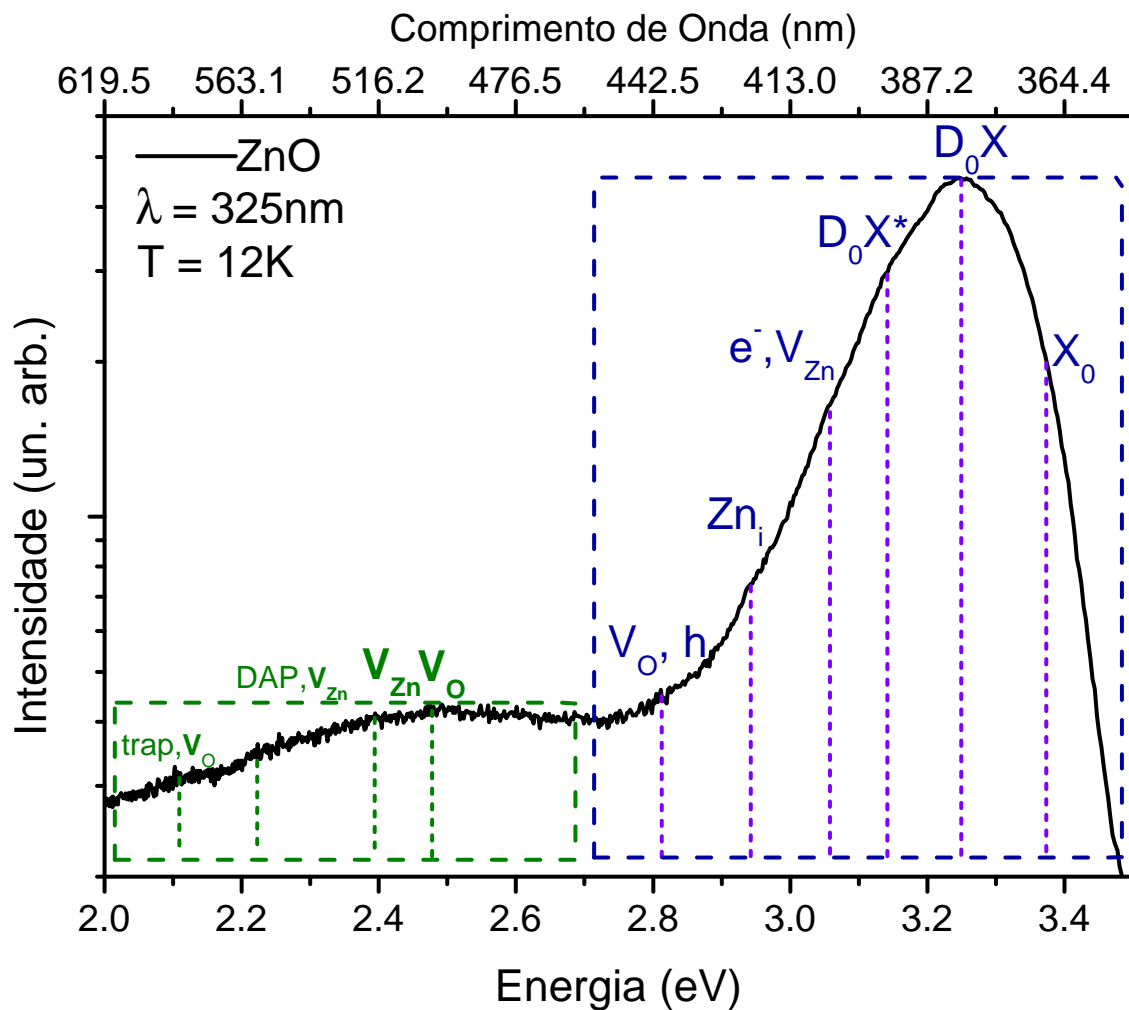


Figura 2.23: Espectro de Fotoluminescência do ZnO, capturado em temperatura de 12K com excitação de comprimento de onda 325nm.



# Capítulo 3

## Efeitos de Atmosferas sobre a Fotocondutividade

Os experimentos de Fotocondutividade foram realizados como forma de ilustrar uma aplicação. As amostras utilizadas para estas medidas são de ZnO e CuO, crescidas a partir de soluções precursoras de molaridade  $10^{-2}molL^{-1}$ . A amostra de ZnO já havia sido caracterizada anteriormente em trabalhos do grupo [18] e apresenta propriedades estruturais e ópticas similares à caracterizada neste trabalho.

Os efeitos da atmosfera sobre a fotocondutividade das amostras são testados com relação à presença de Oxigênio, que atua como agente oxidante na amostra uma vez adsorvido em sua superfície. Para tanto foram utilizadas 3 atmosferas diferentes: ambiente, vácuo e Hélio.

### 3.1 ZnO

A amostra de ZnO foi iluminada com comprimentos de onda diferentes, visando separar os efeitos associados a níveis de defeitos daqueles associados a transições banda-banda.

A figura 3.1 ilustra os experimentos de fotocondutividade da amostra de ZnO. A iluminação

foi feita a partir de um laser ultravioleta com comprimento de onda  $\lambda = 325nm$  com potência fixa de  $10mW$ .

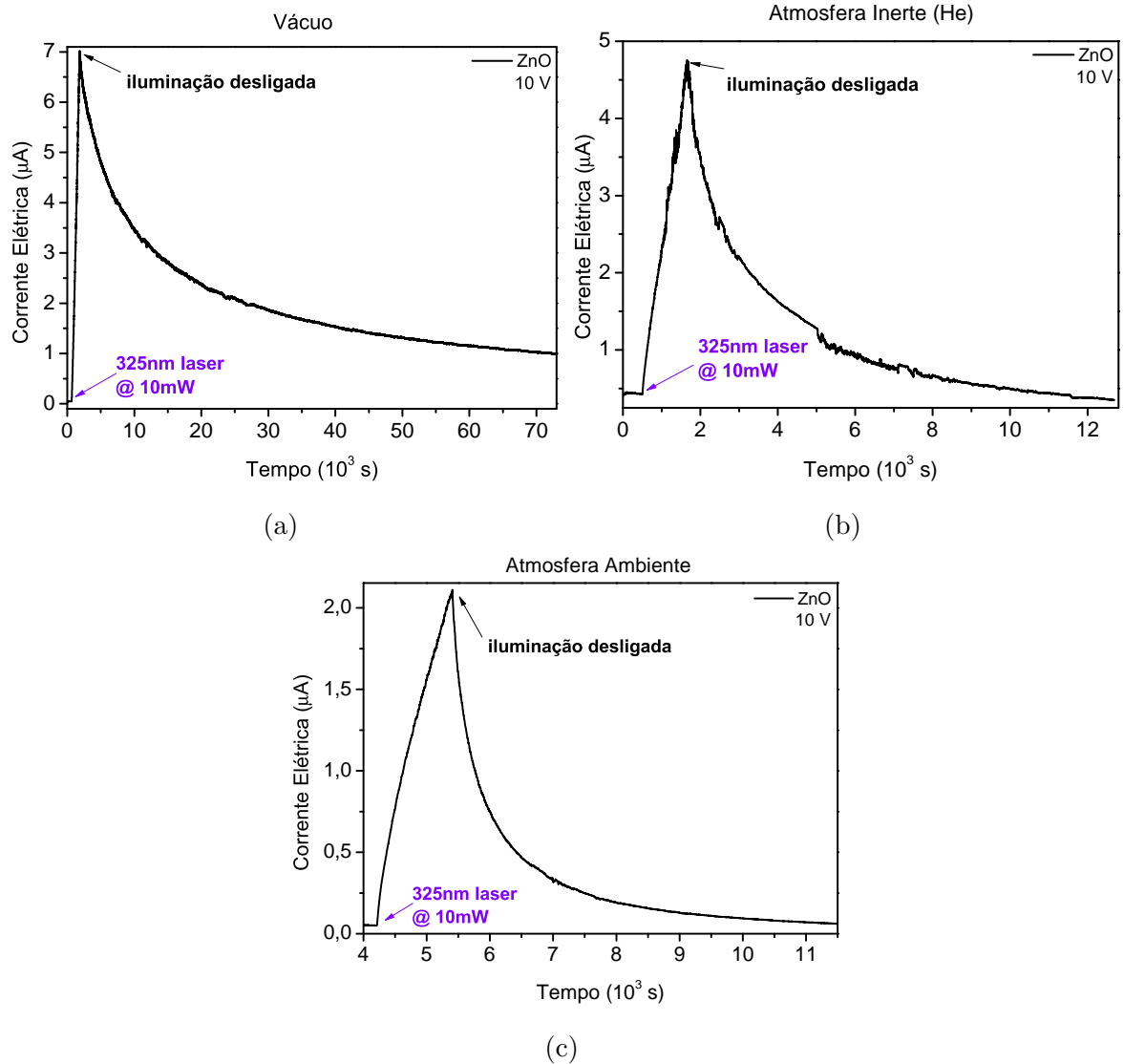


Figura 3.1: Experimento de Fotocondutividade da amostra de ZnO com comprimento de onda  $325nm$  em atmosferas de: (a) Vácuo, (b) Hélio e (c) Ambiente.

Analisando as figuras vemos que, em todas as atmosferas, a iluminação promove um rápido aumento na corrente elétrica e, uma vez que é desligada a corrente passa a cair lentamente. Medimos a resposta de fotocorrente e ajustamos a queda da corrente segundo o modelo dado

pela equação 1.8. A resposta pode fornecer uma noção a respeito da taxa da subida, uma vez que a iluminação teve duração igual de 30 minutos em todos os experimentos. Os tempos de vida que foram encontrados pelo ajuste exponencial foram utilizados para o cálculo de um tempo médio,  $t_{med}$  a partir de uma média ponderada pelas constantes do ajuste. Estes dados são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores referentes ao ajuste da queda de corrente elétrica da amostra de ZnO iluminada com comprimento de onda de  $325nm$  e potência de  $10mW$  e o valor de resposta.

Atmosfera	$I_D$ ( $\mu A$ )	$I_1$ ( $\mu A$ )	$t_1$ (s)	$I_2$ ( $\mu A$ )	$t_2$ (s)	$I_3$ ( $\mu A$ )	$t_3$ (s)	$t_{med}$ (s)	resposta
Vácuo	0,50	2,60	32730	2,10	6410	0,57	1870	28830	142,80
He	0,35	2,97	2320	1,23	320	0,14	60	2200	9,80
Ambiente	0,05	0,74	1720	1,22	400	1,26	90	1260	40,40

Pelos resultados obtidos é possível notar uma clara influência da atmosfera. Em princípio notamos a diferença entre a corrente no escuro em cada atmosfera, que está ilustrada de maneira comparativa na figura 3.2a, onde notamos que a corrente elétrica é mais elevada em vácuo que nas outras atmosferas.

É possível, também, notar diferenças no aumento da corrente quando a amostra em iluminada em atmosferas diferentes, exibindo uma resposta mais elevada em vácuo, indicando uma taxa de aumento mais elevada, como mostrado na figura 3.2b.

Quando a iluminação é desligada podemos notar que o comportamento nas atmosferas diferentes se torna mais distante, como mostrado na figura 3.2c. O experimento feito em vácuo exhibe tempos de queda muito longos, da ordem de 30000 segundos, o que corresponde a quase 10 horas, enquanto as demais apresentam tempos de vida cerca de 15 vezes menores, o que indica que a relaxação da corrente é altamente influenciada pela atmosfera na qual a amostra se encontra.

Podemos notar que, mesmo transcorrido um longo período de tempo, a corrente elétrica pode não retornar ao valor anterior à iluminação,  $I_D$ , o que é chamado de Fotocondutividade

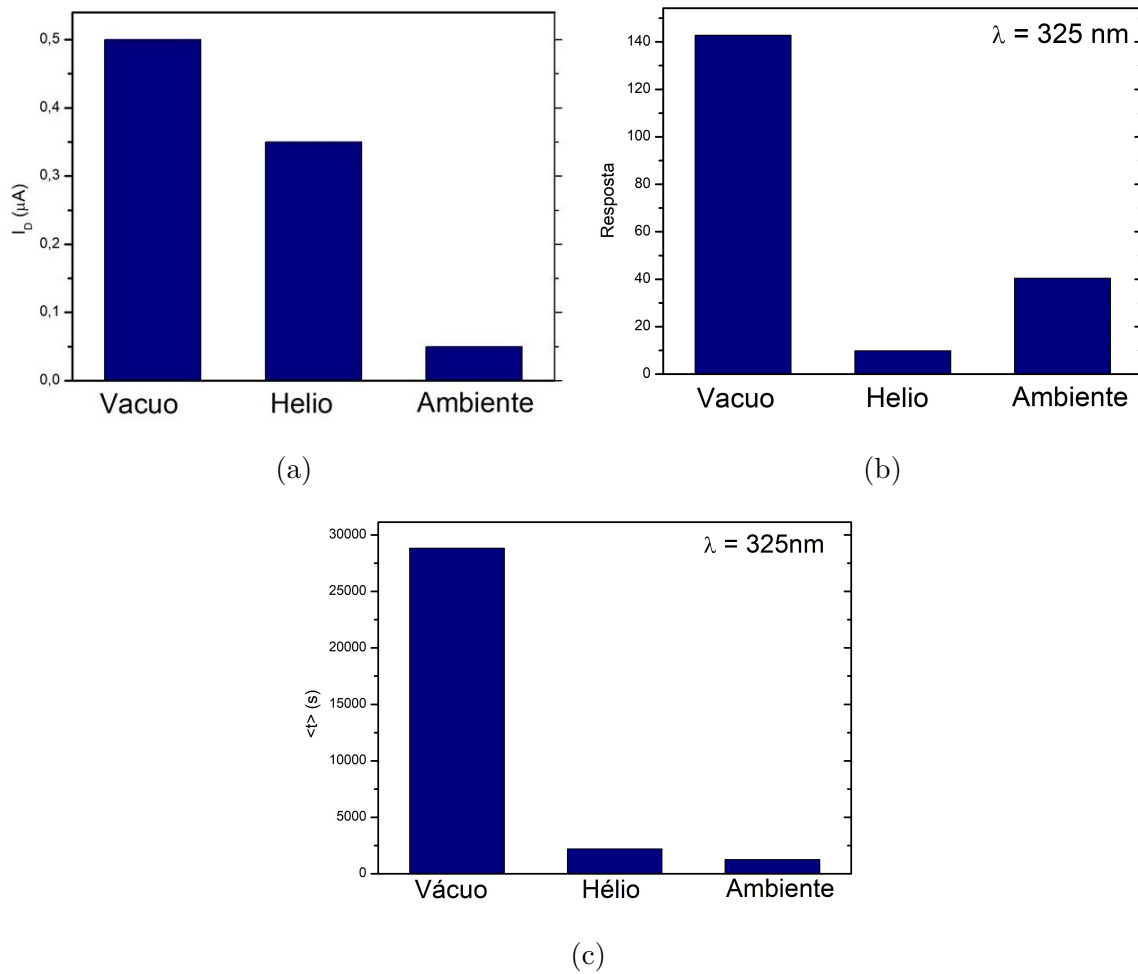


Figura 3.2: Comparação entre os resultados do experimento de fotocondutividade da amostra de ZnO com iluminação de comprimento de onda  $325 \text{ nm}$  para atmosferas diferentes: (a) Corrente no escuro, (b) Resposta e (c) Tempo médio de decaimento.

Persistente.

A figura 3.3 mostra as curvas de corrente em função do tempo para o experimento feito nas mesmas 3 atmosferas com iluminação de comprimento de onda  $442nm$ .

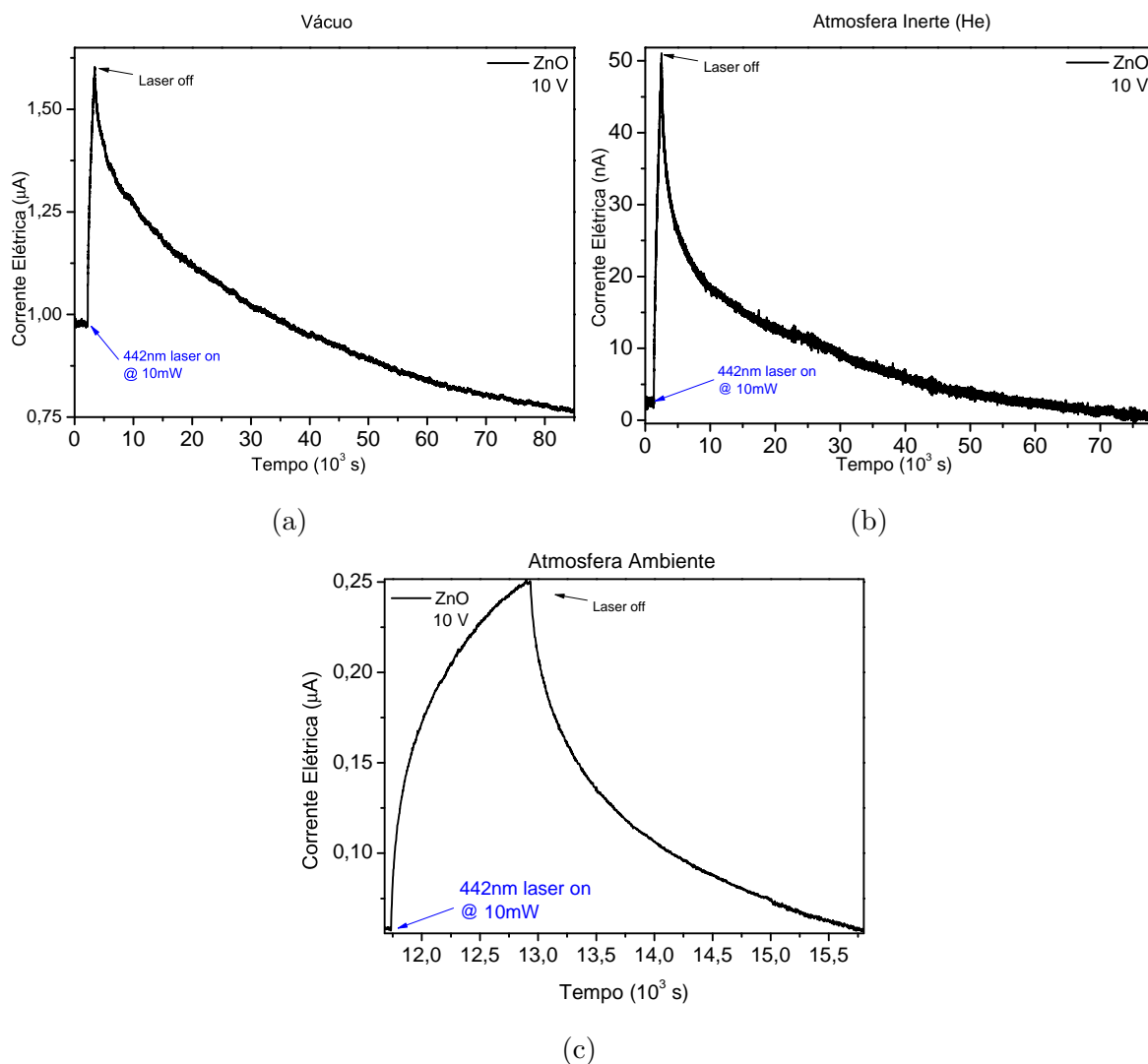


Figura 3.3: Experimento de Fotocondutividade da amostra de ZnO com iluminação com comprimento de onda  $325nm$  em atmosferas de: (a) Vácuo,(b) Hélio e (c) Ambiente.

Das figuras notamos que o comportamento é bastante parecido com o do experimento anterior, com uma rápida subida da corrente quando a iluminação é ligada seguida por uma queda lenta quando retiramos a iluminação. Na maioria dos casos a corrente continua caindo



para a além do valor anterior à iluminação devido ao fato dessas medidas terem sido feitas logo depois daquelas com luz ultravioleta, deste modo a corrente ainda persistia e não havia atingido o valor  $I_D$ . A tabela 3.2 contém os dados extraídos dos ajustes.

Tabela 3.2: Valores referentes ao ajuste da queda de corrente elétrica da amostra de ZnO iluminada com comprimento de onda de  $442nm$  e potência de  $10mW$  e o valor de resposta.

Atmosfera	$I_D$ ( $\mu A$ )	$I_1$ ( $\mu A$ )	$t_1$ (s)	$I_2$ ( $\mu A$ )	$t_2$ (s)	$I_3$ ( $\mu A$ )	$t_3$ (s)	$t_{med}$ (s)	Resposta
Vácuo	0,50	0,67	43460	0,12	4320	0,15	700	42620	0,7
He	0,35	0,02	23640	0,03	1150	0	0	22600	9,8
Ambiente	0,05	0,14	2160	0,06	280	0,04	40	2050	4,0

Os valores de corrente do escuro são os mesmos do experimento anterior visto que este valor depende apenas da natureza da amostra e da atmosfera na qual ela está inserida. Notamos que as respostas são mais baixas que nos experimentos feitos com luz ultravioleta e, além disso, que os tempos médios de queda são menores na atmosfera ambiente. como vemos na figura 3.4.

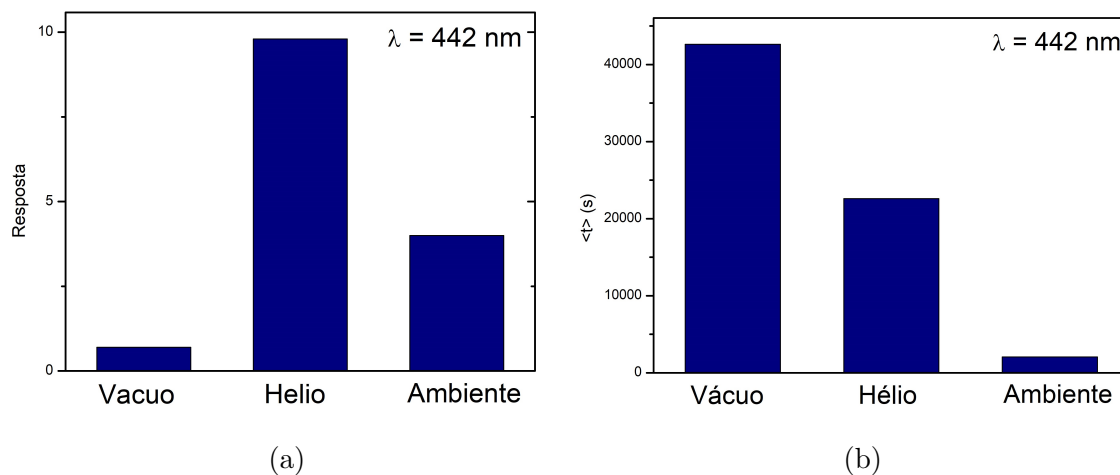


Figura 3.4: Comparação entre os resultados do experimento de fotocondutividade da amostra de ZnO com iluminação de comprimento de onda  $442nm$  para atmosferas diferentes: (a) Corrente no escuro, (b) Resposta e (c) Tempo médio de decaimento.

Para entender os fenômenos observados podemos começar com um mecanismo bastante

simples da foto-excitação de portadores da mesma maneira que acontece na fotoluminescência. Inicialmente a iluminação promove elétrons para a banda de condução, aumentando a condutividade da amostra. Estes elétrons podem decair para a banda de valência, emitindo um fóton ao recombinar, ou, ainda, decair para algum nível doador sem emitir luz (canal não-radiativo). A depender da profundidade do nível doador os elétrons podem retornar para a banda de condução por excitação térmica a partir de onde podem tanto decair para a banda de condução quanto retornar para níveis doadores. Este processo pode se repetir de modo semelhante a um equilíbrio dinâmico por um tempo bastante longo, até que todos os elétrons tenham decaído para a banda de condução, dando origem à fotocondutividade persistente e às componentes longas no decaimento da condutividade quando a iluminação é desligada. A figura 3.5 ilustra o processo.

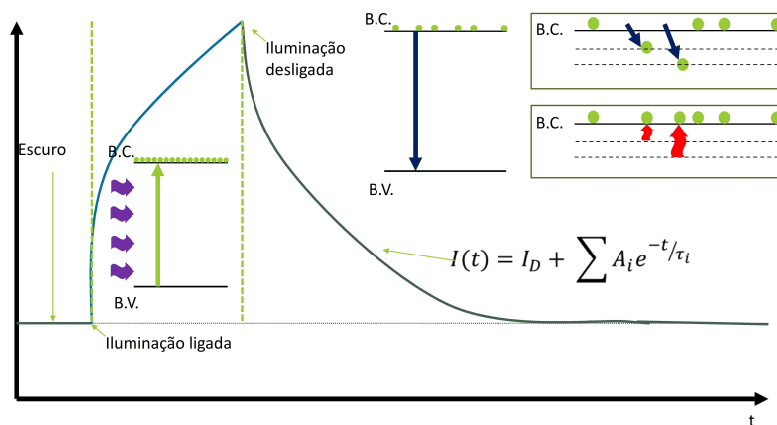


Figura 3.5: Esquema representando os processos envolvidos na fotocondutividade e como cada um reflete na corrente elétrica medida. Inicialmente os portadores são foto-excitados aumentando a corrente. Quando a luz é cortada alguns decaem rapidamente para a banda de condução diminuindo a corrente enquanto outros podem ficar aprisionados em níveis doadores e podem demorar para recombinar .

A influência da atmosfera sobre a fotocondutividade está associada à presença de Oxigênio, que atua como agente oxidante na superfície da amostra. Moléculas de oxigênio podem, aleatoriamente, ser adsorvidas sobre a maioria das superfícies, incluindo a amostra de ZnO, onde capturam elétrons da banda de condução diminuindo a condutividade, como na figura 3.6. Ao capturar elétrons as moléculas acumulam uma carga negativa dando origem a uma interface com a amostra semelhante a uma junção metal-semicondutor dando origem, portanto, a um entortamento de bandas (*band-bending*) próximo da superfície, ilustrado na figura 3.7. O *band-bending* adiciona, aos portadores fotoexcitados, uma barreira de potencial adicional  $\Delta\phi$ , tornando a recombinação menos eficiente como constatado por Davide Cammi e Carsten Ronning [29].

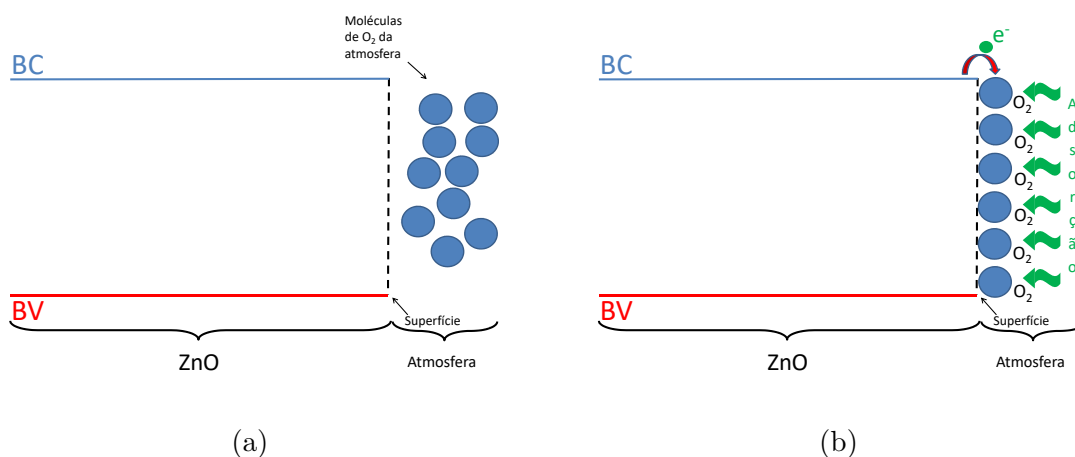


Figura 3.6: Moléculas de Oxigênio presentes na atmosfera, em (a), podem ser adsorvidas na superfície da amostra (b) onde irão capturar elétrons da banda de condução, aumentando sua resistência elétrica.

Podemos, agora, compreender porque a corrente medida no escuro é diferente para cada atmosfera, visto que seu valor será menor na presença de Oxigênio, ou seja, na atmosfera ambiente, como observado. Dentre as atmosfera de Hélio e vácuo ainda existem diferenças entre este valor de corrente por motivos relacionados à execução do experimento: é feito bombeamento contínuo na atmosfera de vácuo, de modo que moléculas de Oxigênio que degasam são levadas

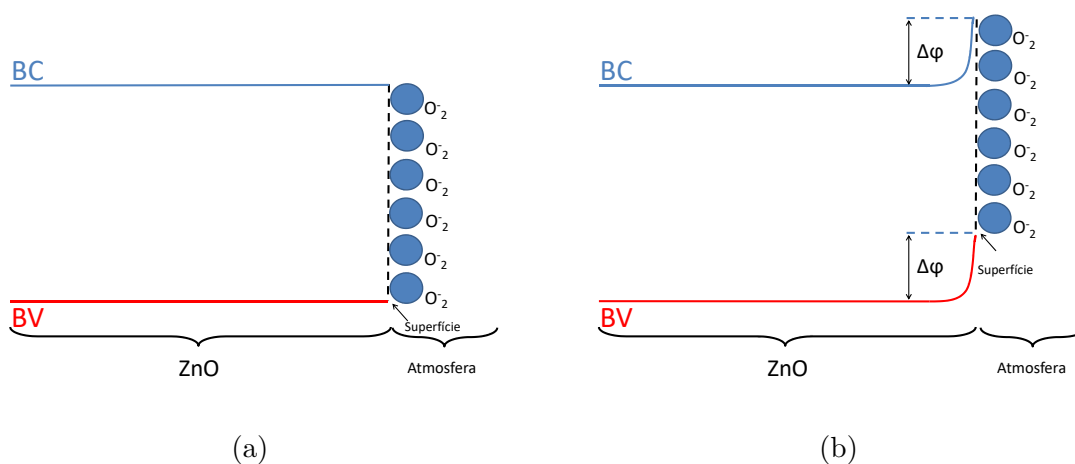


Figura 3.7: As moléculas acumulam uma carga negativa na superfície da amostra, em (c), dando origem ao *band-bending* em (d).

para longe da amostra resultando em uma condutividade maior, enquanto que na atmosfera de Hélio existe uma pressão positiva sobre a amostra que dificulta a degasagem, mantendo a condutividade em um valor intermediário, exatamente como observado.

Quando a amostra é iluminada e a corrente elétrica aumenta também podemos notar que existe influência da atmosfera, visto que os valores de resposta são diferentes. Como os experimentos são feitos com o mesmo tempo de iluminação a resposta pode ser encarada como uma medida da taxa de aumento da corrente elétrica e esta última é bastante suscetível à presença de Oxigênio na atmosfera.

Vamos considerar uma amostra cuja superfície esteja coberta de moléculas de Oxigênio adsorvidas, como descrito no caso da figura 3.7. Ao incidir luz sobre a amostra elétrons serão promovidos para a banda de condução e buracos serão deixados na banda de valência, como antes. Agora, devido ao *band-bending* os buracos são capazes de alcançar as moléculas de Oxigênio da superfície, recombinao com os elétrons que foram capturados, induzindo a degasagem de algumas moléculas, o que diminui a barreira de potencial  $\Delta\phi$ , diminuindo a resistência elétrica da amostra. Este processo está ilustrado na figura 3.8.

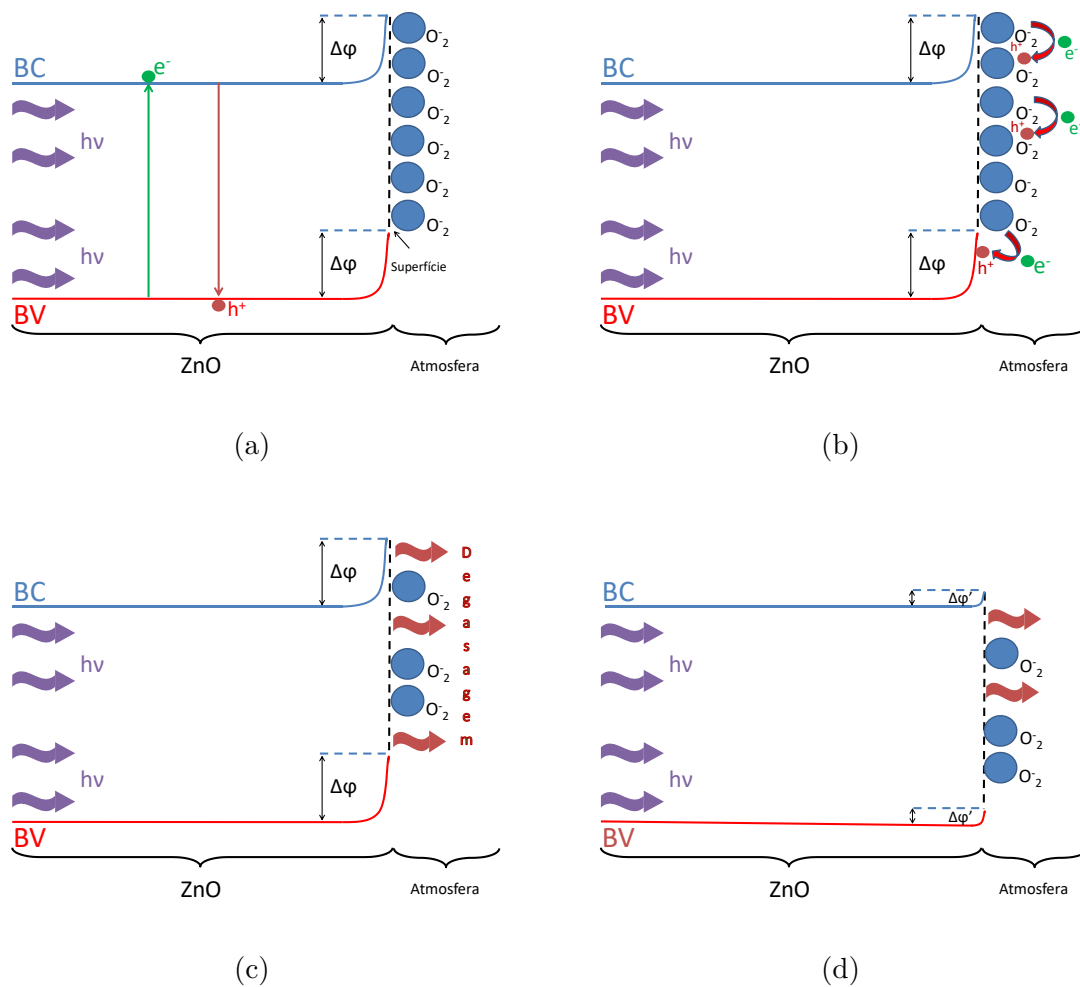


Figura 3.8: Os portadores são foto-excitados em (a), de modo que buracos podem alcanças as moléculas da de Oxigênio da superfície, em (b), induzindo a degasagem forçada de algumas moléculas, (c), diminuindo o entoramento das bandas (d).

Enquanto a amostra está submetida à iluminação ainda é possível que algumas moléculas de Oxigênio sejam, novamente, adsorvidas, tendendo a recuperar o entortamento das bandas e, a depender da concentração de Oxigênio na atmosfera, pode ocorrer um equilíbrio entre degasagem e readsorção, fazendo a corrente atingir um valor constante durante seu aumento, indicado uma saturação. A taxa de aumento da corrente será, portanto, inversamente proporcional à concentração de Oxigênio, visto que a readsorção será tão rápida e eficiente quanto a atmosfera possa proporcionar, justificando os dados que foram obtidos.

Por ultimo, uma vez que a iluminação é interrompida, não haverá mais buracos para recombinar com os elétrons capturados pelas moléculas de Oxigênio e, assim, adsorção irá prevalecer sobre a degasagem e a resistência elétrica aumentará proporcionalmente à concentração de Oxigênio na atmosfera. Deste modo a corrente elétrica cai mais rapidamente em atmosfera ambiente e mais lentamente em vácuo com bombeamento.

Nos experimentos realizados com luz azul, de comprimento de onda  $442nm$ , os elétrons fotoexcitados ganham uma energia de, aproximadamente,  $2,8eV$ , o que não é suficiente para leva-los da banda de valência para banda de condução, pois é menor que a energia de *bandgap*. É possível, no entanto, promover elétrons aprisionados nos níveis aceitadores relacionados a vacâncias de Oxigênio segundo Zhang, et al [45] e, deste modo, o processo segue da mesma maneira exibindo respostas mais baixas devido à menor quantidade de elétrons promovidos para a banda de condução.

Concluimos a discussão acerca das medidas de fotocondutividade da amostra de ZnO relacionando os tempos de vida obtidos através do ajuste aos processos de recombinação de portadores e às influências da atmosferas. Os tempos longos estão relacionados com o aprisionamento de elétrons nos níveis doadores, enquanto a componente mais rápida é dominada por efeitos de atmosfera. Vale ressaltar que a fotocondutividade do ZnO é bastante suscetível à atmosfera na qual a amostra está, sinalizando a possibilidade de se fabricar sensores baseados no material.

## 3.2 CuO

A figura 3.9 ilustra os experimentos de fotocondutividade da amostra de CuO. A iluminação foi feita a partir de um laser azul com comprimento de onda  $\lambda = 442nm$ , com potências de  $30mW$  e  $80mW$ .

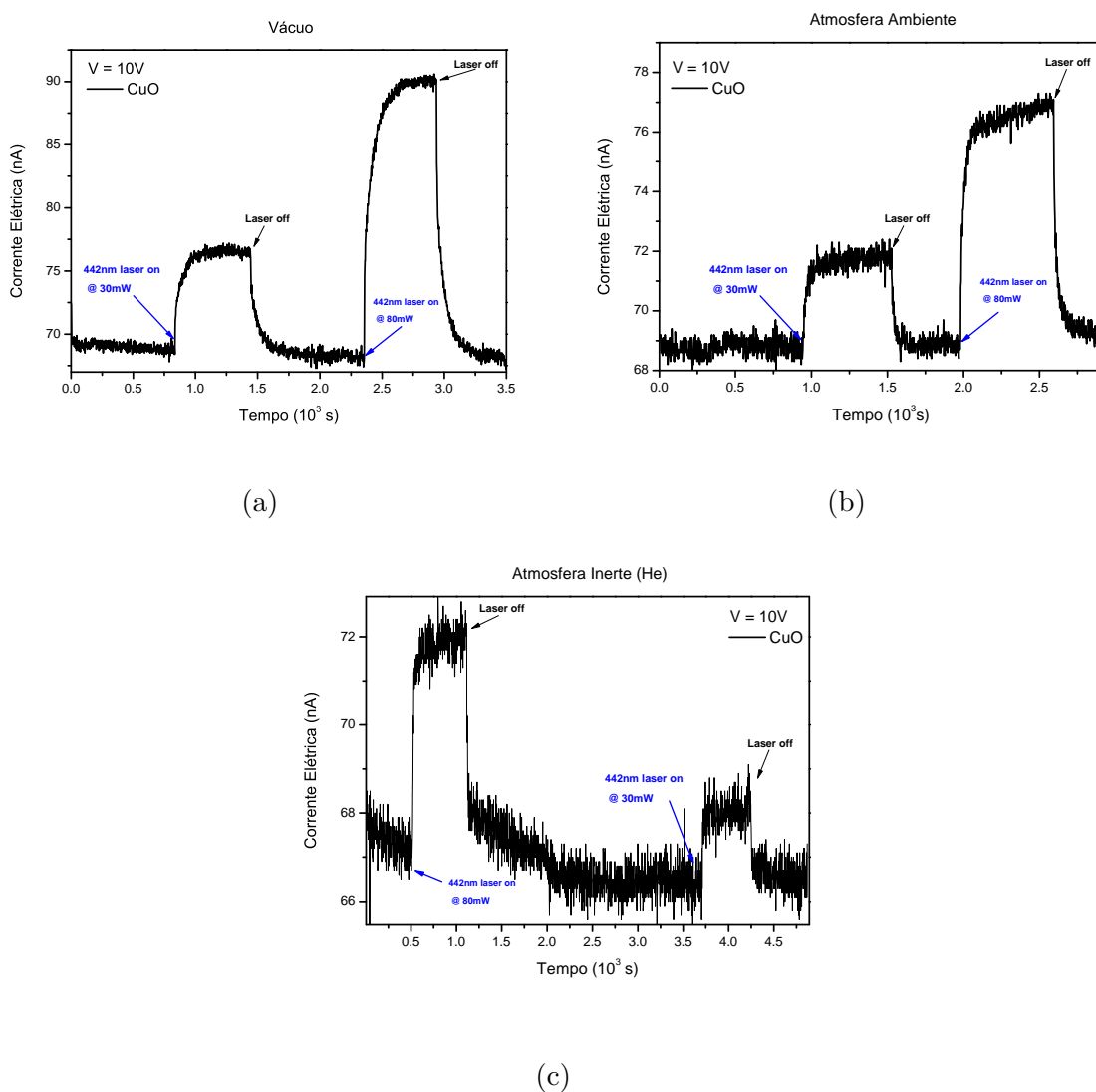


Figura 3.9: Experimento de Fotocondutividade da amostra de CuO com iluminação com comprimento de onda  $442nm$  em atmosferas de: (a) Vácuo, (b) ambiente e (c) Helio.

Assim como noa amostra de ZnO os dados referentes aos experimentos estão na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores referentes ao ajuste da queda de corrente elétrica da amostra de CuO iluminada com comprimento de onda de  $442nm$  e potências de  $30mw$  e  $80mW$ .

Atmosfera	Potência (mW)	$I_D$ ( $\mu A$ )	$I_1$ ( $\mu A$ )	$t_1$ (s)	$I_2$ ( $\mu A$ )	$t_2$ (s)	Resposta
Vácuo	30	68,00	5,24	81,00	3,31	6,00	0.10
	80	68,00	0,13	79,00	0,11	6,00	0.30
He	30	67,00	1,90	6,00	0,00	0,00	0.02
	80	67,00	2,90	12,00	0,00	0,00	0.10
Ambiente	30	69,00	0,63	56,00	2,35	10,00	0.04
	80	69,00	3,45	40,00	4,76	6,00	0.10

Notamos, inicialmente, que a corrente medida no escuro é a mesma em todas as atmosferas, indicando uma possível independência quanto à presença de Oxigênio na atmosfera. Os valores de resposta e os tempos de queda da corrente elétrica, no entanto, apresentam valores diferentes em cada atmosfera, como mostra a figura 3.10. É necessário, no entanto, tomar cuidado ao se comparar os valores de respostas, uma vez que são bastante baixos e possuem um erro relevante.

Novamente mostraremos como o Oxigênio da atmosfera pode atuar sobre a amostra. Temos agora um semiconductor de tipo-p, diferente do ZnO que é de tipo-n. Na presença de Oxigênio irá se estabelecer o mesmo tipo de entortamento de bandas com a diferença de que, agora, os buracos da banda de valência ganham uma barreira de potencial adicional ao invés dos elétrons, como ilustrado na figura 3.11. Além disso a condução majoritária é feita por buracos, de modo que a captura de elétrons não afeta a condutividade da amostra.

Também é importante notar que, uma vez que iluminamos a amostra de CuO, os buracos da banda de valência não tem acesso à superfície de modo que não podem recombinar com elétrons capturados e forçar a degasagem das moléculas de Oxigênio. Algumas moléculas, no entanto, podem degasar espontaneamente diminuindo o entortamento das bandas, tendendo a



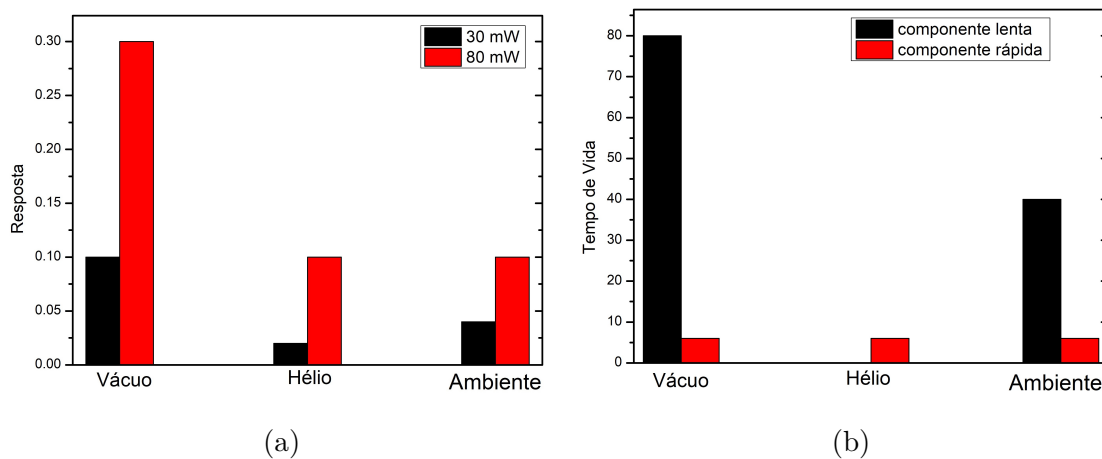


Figura 3.10: Comparação entre os resultados do experimento de fotocondutividade da amostra de CuO com iluminação de comprimento de onda  $442\text{nm}$  com potências de  $30\text{mW}$  e  $80\text{mW}$  para atmosferas diferentes: (a) Resposta e (b) componentes do decaimento.

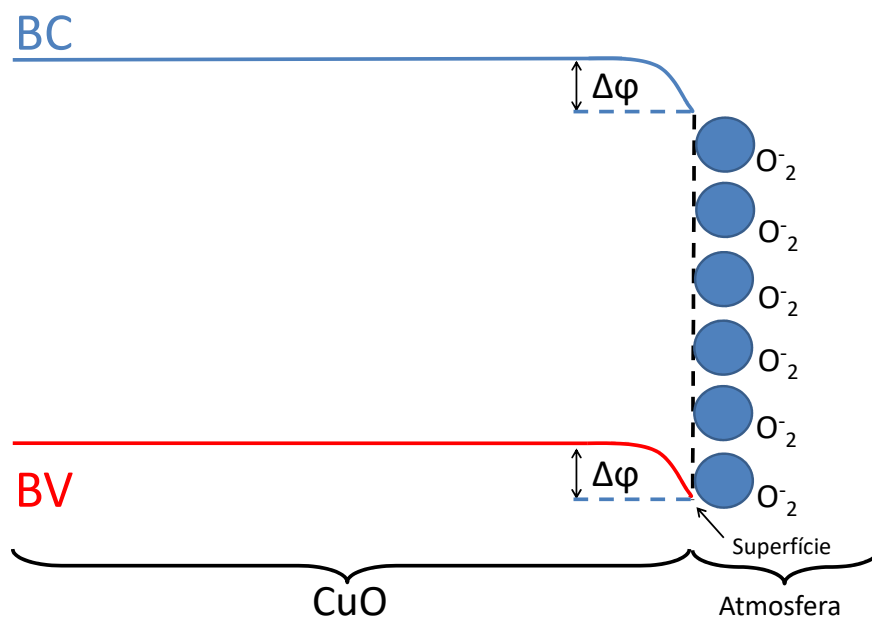


Figura 3.11: Esquema do *band-bending* para o CuO na presença de Oxigênio da atmosfera.

facilitar a recombinação de portadores fotoexcitados. A concentração de Oxigênio na atmosfera, neste ponto, pode acelerar o processo de readsorção das moléculas que degasaram naturalmente, indicando que a atmosfera ambiente tende a exibir uma queda mais rápida.

O experimento feito em atmosfera de Hélio foi executado sem tomar o cuidado de esperar a corrente cair para seu valor original. Além disso a media é bastante ruidosa devido ao baixo sinal, deste modos há um erro substancial associado aos valores que foram retirados.

Deste modo podemos notar que a influência da atmosfera é mais sutil sobre o CuO.



# Capítulo 4

## Conclusões

Realizamos, neste trabalho, o estudo de filmes finos do sistema  $Zn_{1-x}Cu_xO$  de maneira sistemática desde sua produção até a investigação de suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. Foram produzidos filmes finos do sistema para valores de x entre 0 e 1 através da técnica experimental da *Spray-Pirólise* e foram conduzidos experimentos de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrofotometria, Fotoluminescência e Fotocondutividade.

O crescimento das amostras foi feito utilizando os acetados de Zinco e Cobre como precursores, diluídos em água com concentração molar de  $4 * 10^{-3} mol/L$ . Os filmes possuem espessura que variam da ordem de  $0,3\mu m$  a  $1,5\mu m$  e todos são policristalinos.

A difração de Raios-X nos permite dividir as amostras em 3 grupos: um com concentrações de Cobre menores que 0,1 onde se forma a fase cristalina Wurtzita, típica do ZnO com orientação preferencial (002); um para concentrações acima de 0,9 onde é formada uma estrutura cristalina monoclinica do grupo espacial C2/C, típica do CuO. Concentrações intermediárias apresentam coexistência de ambas as estruturas, indicando a segregação de fases mais ricas em Zinco e outras mais ricas em Cobre. A qualidade cristalina acompanha este comportamento, se reduzindo com a inserção de um terceiro átomo na estrutura cristalina.

A morfologia das amostras se mostra bastante uniforme e sem defeitos, trincas ou falhas, salvo casos ligados à temperatura do substrato durante a deposição. A incorporação de átomos de Cobre contribui para a rugosidade e a porosidade das amostras.

Os experimentos de transmitância e absorvância ópticas mostram uma redução da borda de absorção como consequência do aumento da concentração de Cobre. O espectro do coeficiente de absorção evidencia que a presença de átomos de Cobre na rede torna as amostras menos transmissivas para luz visível, o que pode torná-las aplicáveis em dispositivos fotônicos e fotovoltaicos de uso cotidiano, uma vez que temos um bom material absorvedor de luz visível. A partir da concentração de 25% detectamos tanto *bandgap* direto quanto indireto para as amostras.

As medidas de fotoluminescência indicam a presença de duas regiões espectrais de emissão para a amostra de ZnO: uma delas associada à borda de absorção do material, contendo as emissões vinculadas ao éxciton livre e ligado a defeitos; o outro grupo contém as emissões associadas a níveis de defeitos pontuais, como vacâncias de átomos ou ocupações de sítios intersticiais.

A presença de defeitos pontuais nas amostras tem um papel fundamental no fenômeno da fotocondutividade, uma vez que podemos vincular a fotocondutividade persistente a níveis doadores rasos. Além disso o ZnO apresenta uma sensibilidade maior à presença de Oxigênio da atmosfera que o CuO.

Aliados, os resultados das caracterizações estrutural e óptica destacam o sistema como um bom candidato para aplicações em dispositivos ópticos de uso cotidiano, visto que apresentam, como função da quantidade de Cobre, uma progressão clara de fase estrutural e uma janela óptica sintonizável, capaz de absorver luz visível  $620nm$  até o ultravioleta próximo  $375nm$ . Ainda destacamos a forte relação com a atmosfera em que a amostra se encontra, podendo resultar na aplicação em sensores de gás e dispositivos de memória. Podemos, portanto, concluir que os objetivos do trabalho foram alcançados com êxito.

Surgiram, naturalmente, dúvidas com o desenvolvimento no projeto que requerem esforços e investigações que não se fazem presentes neste trabalho e permanecem como perspectivas futuras. Dentre estas destacam-se o estudo dos efeitos de *annealing* nas amostras do sistema, sobretudo feito em atmosferas de natureza diferente. Também nasce a possibilidade da produção de dispositivos protótipos utilizando as amostras que já foram crescidas. Ainda se pode investigar as mesmas propriedades deste trabalho adicionando o tipo de substrato como variável e estudar sua influência.



# Referências Bibliográficas

- [1] Dainius Perednis and Ludwig J Gauckler. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14(2):103–111, 2005.
- [2] WJ Fan, Jian-Bai Xia, PA Agus, Swee Tiam Tan, SF Yu, and XW Sun. Band parameters and electronic structures of wurtzite zno and zno/ mgzno quantum wells. *Journal of applied physics*, 99(1):013702, 2006.
- [3] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger. Band structure and phase stability of the copper o  $cu_2o$ ,  $cuo$ , and  $cu_4o_3$ . *Physical Review B*, 87(11):115111, 2013.
- [4] N. L. Tarwal, K. V. Gurav, S. H. Mujawar, S. B. Sadale, K. W. Nam, W. R. Bae, A. V. Moholkar, J. H. Kim, P. S. Patil, and J. H. Jang. Photoluminescence and photoelectrochemical properties of the spray deposited copper doped zinc oxide thin films. *Ceramics International*, 40(6):7669–7677, 2014.
- [5] Shibu Zhu, Xin Tian, Liming Shan, Zhaoying Ding, Zhengxing Kan, Xiaoling Xu, Zuowan Zhou, and Li Wang. Effect of al 3+ on the growth of zno nanograss film and its application in dye-sensitized solar cells. *Ceramics International*, 39(8):9637–9644, 2013.
- [6] T Kryshtab, VS Khomchenko, VB Khachatryan, NN Roshchina, JA Andraca-Adame, OS Lytvyn, and VI Kushnirenko. Effect of doping on properties of zno: Cu and zno: Ag thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(11):1115–1118, 2007.
- [7] KV Gurav, MG Gang, SW Shin, UM Patil, PR Deshmukh, GL Agawane, MP Suryawanshi,



- SM Pawar, PS Patil, CD Lokhande, et al. Gas sensing properties of hydrothermally grown zno nanorods with different aspect ratios. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190:439–445, 2014.
- [8] T Dietl, H Ohno, F Matsukura, J Cibert, and D Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1022, 2000.
- [9] Paulo Victor Coutinho Vieira. Deposição e caracterização de filmes de óxidos de cobre por spray pirólise. Master's thesis, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE - Brasil, 2014.
- [10] Yunxia Jin, Qiliang Cui, Gehui Wen, Qiushi Wang, Jian Hao, Shuang Wang, and Jian Zhang. Xps and raman scattering studies of room temperature ferromagnetic zno: Cu. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(21):215007, 2009.
- [11] Gun Hee Kim, Dong Lim Kim, Byung Du Ahn, Sang Yeol Lee, and Hyun Jae Kim. Investigation on doping behavior of copper in zno thin film. *Microelectronics Journal*, 40(2):272–275, 2009.
- [12] Prabhakar Rai, Suraj Kumar Tripathy, Nam-Hee Park, In-Hwan Lee, and Yeon-Tae Yu. Ctab-assisted hydrothermal synthesis of single-crystalline copper-doped zno nanorods and investigation of their photoluminescence properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21(10):1036–1041, 2010.
- [13] Supriya N Rishikeshi and Satyawati Joshi. Cu–zno nanocrystallites by aqueous thermolysis method: thermal and vibrational study. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(3):1473–1479, 2012.
- [14] Susie Eustis, Douglas C Meier, Michael R Beversluis, and Babak Nikoobakht. Analysis of copper incorporation into zinc oxide nanowires. *ACS nano*, 2(2):368–376, 2008.
- [15] JB Kim, D Byun, SY Ie, DH Park, WK Choi, Ji-Won Choi, and Basavaraj Angadi. Cu-

- doped zno-based p–n hetero-junction light emitting diode. *Semiconductor Science and Technology*, 23(9):095004, 2008.
- [16] Mustafa Öztas and Metin Bedir. Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed zno: Cu films. *Thin Solid Films*, 516(8):1703–1709, 2008.
- [17] Metin Bedir, Mustafa Öztas, A Necmeddin Yazici, and E Vural Kafadar. Characterization of undoped and cu-doped zno thin films deposited on glass substrates by spray pyrolysis. *Chinese Physics Letters*, 23(4):939, 2006.
- [18] Yina Julieth Onofre Ramirez. Síntese e caracterização de filmes do sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$  obtidos por spray pirólise. Master’s thesis, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP - Brasil, 2016.
- [19] Holger T Grahn. *Introduction to semiconductor physics*. World Scientific Publishing Co Inc, 1999.
- [20] S de Castro, SL dos Reis, AD Rodrigues, and MPF de Godoy. Defects-related optical properties of  $zn_{1-x}cd_xo$  thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 212:96–100, 2016.
- [21] M Hübner, CE Simion, A Tomescu-Stănoiu, S Pokhrel, N Bârsan, and U Weimar. Influence of humidity on co sensing with p-type cuo thick film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 153(2):347–353, 2011.
- [22] B. D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. 2001.
- [23] Y Wang, Stephan Lany, J Ghanbaja, Y Fagot-Revurat, YP Chen, F Soldera, D Horwat, F Mücklich, and JF Pierson. Electronic structures of  $cu_2o$ ,  $cu_4o_3$ , and  $cuo$ : A joint experimental and theoretical study. *Physical Review B*, 94(24):245418, 2016.
- [24] M Ferhat, Ali Zaoui, and R Ahuja. Magnetism and band gap narrowing in cu-doped zno. *Applied Physics Letters*, 94(14):142502, 2009.
- [25] W Jothi Jeyarani, Tenzin Tenkyong, Neena Bachan, D Arun Kumar, and J Merline Shyla.

- An investigation on the tuning effect of glucose-capping on the size and bandgap of cuo nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 27(2):338–346, 2016.
- [26] Michael P Marder. *Condensed matter physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [27] Jacques I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 2012.
- [28] Luís Miguel Bolaños Vargas. Estudo do Efeito de Transição de Fotocondutividade Negativa para Positiva em Filmes de  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Master’s thesis, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG - Brasil, 2017.
- [29] Davide Cammi and Carsten Ronning. Persistent photoconductivity in zno nanowires in different atmospheres. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014, 2014.
- [30] Paul C Snijders, Cengiz Şen, Michael P McConnell, Ying-Zhong Ma, Andrew F May, Andreas Herklotz, Anthony T Wong, and T Zac Ward. Dynamic defect correlations dominate activated electronic transport in  $srtio_3$ . *Scientific reports*, 6, 2016.
- [31] TongShuo Zhang, Ji Yu, YuFu Deng, Ning Tian, and Peng Gao. Fast response ultraviolet photodetectors based on solution-processed zno nanocrystals. *Science China Technological Sciences*, 58(8):1328–1332, 2015.
- [32] Ahmad Hossein Adl, Piyush Kar, Samira Farsinezhad, Himani Sharma, and Karthik Shankar. Effect of sol stabilizer on the structure and electronic properties of solution-processed zno thin films. *RSC Advances*, 5(106):87007–87018, 2015.
- [33] Takehisa Fukui, Satoshi Ohara, Makio Naito, and Kiyoshi Nogi. Synthesis of nio–ysz composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis. *Powder technology*, 132(1):52–56, 2003.
- [34] N Lehraki, MS Aida, S Abed, N Attaf, A Attaf, and Marcel Poulain. Zno thin films deposition by spray pyrolysis: influence of precursor solution properties. *Current Applied Physics*, 12(5):1283–1287, 2012.
- [35] Database for Ionic Radii. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. Acces-

- sed: 2017-09-29.
- [36] A Van der Drift. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. *Philips Res. Rep*, 22(3):267–288, 1967.
- [37] Trinh Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, et al. Photoluminescence properties of co-doped zno nanorods synthesized by hydrothermal method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6):065412, 2009.
- [38] Y. M. SUN. Phd thesis, university of Science and Technology of China, 2000.
- [39] HQ Wang, GZ Wang, LC Jia, CJ Tang, and GH Li. Polychromatic visible photoluminescence in porous zno nanotubes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(21):6549, 2007.
- [40] Zhi-Min Liao, Hong-Zhou Zhang, Yang-Bo Zhou, Jun Xu, Jing-Min Zhang, and Da-Peng Yu. Surface effects on photoluminescence of single zno nanowires. *Physics Letters A*, 372(24):4505–4509, 2008.
- [41] DH Liu, L Liao, JC Li, HX Guo, and Q Fu. Preparation and photoluminescence of zno nanostructures by thermal evaporation growth without catalysts. *Materials Science and Engineering: B*, 121(1):77–80, 2005.
- [42] PA Rodnyi and IV Khodyuk. Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Optics and Spectroscopy*, 111(5):776–785, 2011.
- [43] YW Heo, DP Norton, and SJ Pearton. Origin of green luminescence in zno thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 98(7):073502, 2005.
- [44] A Van Dijken, EA Meulenkaamp, D Vanmaekelbergh, and A Meijerink. The luminescence of nanocrystalline zno particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. *Journal of Luminescence*, 87:454–456, 2000.
- [45] Peishuo Zhang, Guofeng Pan, Bingqiang Zhang, Jiali Zhen, and Yicai Sun. High sensitivity ethanol gas sensor based on sn-doped zno under visible light irradiation at low temperature. *Materials Research*, 17(4):817–822, 2014.