

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA**  
**ENGENHARIA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Estudo das Propriedades de Transporte Elétrico em**  
**Heteroestruturas baseadas em ZnO/CdO**

**Matheus José da Silva**

Itajubá, novembro de 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA**  
**ENGENHARIA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Estudo das Propriedades de Transporte Elétrico em**  
**Heteroestruturas baseadas em ZnO/CdO**

**Matheus José da Silva**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Materiais para Engenharia como parte dos requisitos à  
obtenção do título de *Doutor em Materiais para*  
*Engenharia.*

Orientador: **Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares**

Coorientador: **Prof. Dr. Marcelos Lima Peres**

Curso: **Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metals**

Itajubá, novembro de 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA**  
**ENGENHARIA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Estudo das propriedades de transporte elétrico em**  
**heteroestruturas baseadas em ZnO/CdO**

**Matheus José da Silva**

**Banca Examinadora:**

Dr. Demétrio Artur Werner Soares (UNIFEI)

Dr. Marcelos Lima Peres (UNIFEI)

Dr. Adhimar Flávio Oliveira (UNIFEI)

Dra. Sandra Nakamatsu (UNIFEI)

Dr. Wagner Souza Machado (UFSJ)

Dr. Márcio Peron de Godoy (UFSCar)

Itajubá, novembro de 2021

## **Agradecimentos**

À Deus.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares e Prof. Dr. Marcelos Lima Peres. Agradeço pelos ensinamentos, presença na minha formação, paciência, pela amizade e por confiarem a mim este trabalho de tese.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio, por tudo que já fizeram para minha formação acadêmica e pessoal.

A minha esposa Lidiane pelo suporte emocional e sempre presente com puxões de orelha e compreensão da minha ausência em alguns momentos, e também minha filha Letícia que me acompanhou em vários momentos durante esta jornada nos laboratórios da UNIFEI.

Ao professor DR. Márcio Peron de Godoy pela fabricação das amostras utilizadas neste trabalho e pela gentileza e disponibilidade com que nos atende sempre.

Aos colegas de laboratório Luis, Daniel, Fernando, Karine, Marília, Isabela pela convivência e pela ajuda nas discussões e procedimentos experimentais.

Ao colega de trabalho Jonas pela disponibilidade de realizar as caracterizações de DRX no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE).

A todos os meus amigos que foram importantes nestes anos de pós-graduação, que me apoiaram e tornaram esses anos especiais apesar de todas as dificuldades.

Aos integrantes da Comissão examinadora pelas contribuições para o aprimoramento desse trabalho.

*“Tenho o privilégio de não saber quase tudo”*  
**Manoel de Barros**

## Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre as propriedades de transporte elétrico em heteroestruturas semicondutoras do tipo ZnO/CdO crescidas pela técnica de Spray Pirólise (SP) bem como a caracterização morfológica destas amostras. Medidas de magneto-transporte realizadas com a amostra de ZnO/CdO crescida em silício (Si) apresentaram oscilações quânticas do tipo Shubnikov de-Haas (SdH) associadas à região de depleção formada na interface entre os óxidos de zinco e cádmio, o que pode estar relacionada a um confinamento de um gás bidimensional de elétrons. Tal fenômeno não foi observado na amostra crescida em vidro. A partir da análise das oscilações, foi possível comparar as medidas de magnetorresistência (MR) entre as amostras crescidas em silício e vidro, levando ao entendimento que a formação do gás bidimensional está relacionada a cristalinidade do substrato de silício. As propriedades estruturais e morfológicas foram estudadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), permitiram verificar diferenças entre os depósitos dos óxidos sobre as superfícies dos substratos de vidro e de silício, indicando que o óxido depositado em substrato de silício apresenta maior cristalinidade.

É também apresentado resultados de caracterização por efeito Hall entre as temperaturas de 300 K e 77 K para três amostras de CdO crescidas sobre substrato de Si pela técnica de SP. Destas amostras, duas passaram por um processo de tratamento térmico em atmosfera a 500°C, uma submetida a uma atmosfera de O<sub>2</sub> e outra em N<sub>2</sub>. A caracterização morfológica destas amostras também foi realizada pelas técnicas de DRX, MEV e EDS. Foi verificado pela técnica de DRX que para as amostras submetidas a tratamento térmico, houve um aumento no tamanho cristalito, e isso leva a uma alteração na superfície dos filmes, confirmado pelo MEV e EDS. Essas mudanças morfológicas acarretam numa variação das propriedades elétricas confirmadas pelo efeito Hall e fotocondutividade.

Palavras-chave: ZnO/CdO, CdO, Shubnikov de-Haas, magnetotransporte, tratamento térmico

## Abstract

This work presents a study on the electrical transport properties of ZnO/CdO semiconductor heterostructures grown by the Spray Pyrolysis (SP) technique, as well as a morphological characterization of the samples. Magnetotransport measurements performed with the ZnO/CdO sample grown on silicon (Si) showed Shubnikov de-Haas (SdH) quantum oscillations associated with the depletion region formed at the interface between zinc and cadmium oxides, which may be related to a confinement of a two-dimensional electron gas. Such non-phenomenon was observed in the sample grown in glass. From the analysis of oscillations, it was possible to compare magnetoresistance (MR) measurements between those grown on silicon and glass, leading to the understanding that the formation of two-dimensional gas is related to the crystallinity of the silicon substrate. The structural and morphological properties were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), allowing to verify differences between oxide deposits on the surfaces of glass substrates and silicon, indicating that the oxide deposited on silicon substrate has better crystallinity.

Hall Effect characterization results between temperatures of 300 K and 77 K for three CdO samples grown on Si substrate by the SP technique are also presented. Of these samples, two underwent a heat treatment process in an atmosphere at 500°C, one submitted to an atmosphere of O<sub>2</sub> and the other one in N<sub>2</sub>. The morphological characterization of these samples was also performed by the techniques of XRD, SEM and EDS. It was verified by the XRD technique that for samples submitted to heat treatment, there was an increase in crystallite size, and this leads to a change in the surface of the films, confirmed by SEM and EDS. These morphological changes lead to a variation in electrical properties confirmed by the Hall Effect and photoconductivity.

**Keywords:** ZnO/CdO, CdO, Shubnikov de-Haas, magnetoresistance, heat treatment

## Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta do tipo Wurtzita para o ZnO (Fonte: <a href="https://whatiszincoxide.weebly.com/structure.html">https://whatiszincoxide.weebly.com/structure.html</a> ).....	4
Figura 2 - Estrutura Cristalina cúbica de face centrada (CFC) para o CdO. (Fonte: <a href="https://www.webelements.com/compounds/cadmium/cadmium_oxide.html">https://www.webelements.com/compounds/cadmium/cadmium_oxide.html</a> ).....	5
Figura 3 - Representação esquemática do fenômeno de fotocondutividade, onde uma energia radiante promove elétrons da banda de valência para banda de condução. ....	6
Figura 4 - Exemplos de fotocondução positiva em (a) e fotocondução negativa em (b). Amostra de CdO crescida sobre Si. ....	7
Figura 5 - Ao se aplicar um campo magnético $B_z$ sobre a amostra, há o surgimento de uma pequena diferença de potencial $V_H$ entre dois pontos devido a força de Lorentz e os portadores de carga são desviados para um lado da amostra. ....	10
Figura 7 - Ilustração esquemática do aparato de SP para crescimento das amostras. ....	17
Figura 8 – Ilustração da amostra após a deposição das camadas de CdO e ZnO pelo método de SP e contatos prontos para caracterização elétrica. ....	19
Figura 9 - Representação de uma amostra com os contatos preparados para medidas utilizando o método Van der Pauw. ....	20
Figura 10 - Montagem do aparato para medidas de fotocondução. a) Controladores para aplicação de corrente, aquisição de dados, controle de temperatura e LED. b) Bomba de vácuo, Dewar com nitrogênio líquido e criostato que comporta a amostra. ....	21
Figura 11 - Representação de uma amostra com os contatos elétricos utilizando geometria Van der Pauw e o led utilizado para iluminação perpendicular da amostra. ....	22
Figura 12 - Imagem do sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS).....	23
Figura 13 - Porta amostras com possibilidade de medir até 3 amostras alternadamente. ....	24
Figura 14 - Ilustração do aparato para realização das imagens de MEV e EDS. ....	25
Figura 15 - Ilustração do funcionamento do MEV. [54] .....	25
Figura 16 - Imagem obtida pelo detector BSE em uma amostra de CdO, os tons de cinza representam diferentes átomos na superfície do material.....	26
Figura 17 - Histograma obtido pela técnica de EDS de uma amostra de ZnO/CdO (vidro). ...	27
Figura 18 - Difratorômetro de raios-X localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) UNIFEI. ....	28

Figura 19 – (a) Resistência elétrica longitudinal ( $R_{xx}$ ) em função da temperatura para ZnO/CdO na faixa de temperatura de 1,8K – 60,0K para a amostra crescida em substrato de Si e vidro. O inset inferior ilustra a composição das amostras e a seta vermelha o sentido do campo magnético. (b) Magnetoresistência (MR) na faixa de 1.8K – 6,0K para a amostra crescida em Si.....	31
Figura 20 – (a) Valores de $d^2R_{xx}dB^2$ em função do campo B, para T = 4.2K, onde a presença de batimentos é clara para B > 6 T. (b) $d^2R_{xx}dB^2$ em função de 1/B incluindo outras temperaturas em regiões de altos campos onde é possível verificar que as amplitudes de oscilação não seguem uma dependência clara com a temperatura.....	32
Figura 21 - (a) Comparação entre $d^2R_{xx}dB^2$ e $d^2R_{xy}dB^2$ em função de B, em 4,2 K, é possível observar que os máximos e mínimos das oscilações são bem próximos. b) MR a 4,2 K para ZnO/CdO crescida em vidro, onde é observada MR negativa de 0T - 9T. c) $d^2R_{xx}dB^2$ também a 4,2 K, não apresentando padrões de oscilação. ....	33
Figura 22 - a) Transformada de Fourier (FFT) nas curvas de $d^2R_{xx}dB^2$ em função de 1/B é obtido as frequências responsáveis pelas oscilações periódicas em 1/B. b) Massa ciclotrônica efetiva extraída a partir da dependência térmica das oscilações. ....	34
Figura 23 - Imagem de MEV utilizando detector de SE para amostra ZnO/CdO crescida em Si. Em (a) um aumento de 80 vezes e em (b) um aumento de 800 vezes. ....	35
Figura 24 - Imagem obtida por BSE da superfície de ZnO/CdO (Si). A diferença notável de cor entre regiões da amostra neste tipo de imagem é devido a diferença de número atômico entre os elementos que a compõem. ....	36
Figura 25 - Picos de EDS para a amostra de ZnO/CdO crescida em Si. São notados picos de Zn, Cd e O como o esperado. Tem-se uma grande contagem de Si, evidenciando falha no depósito dos óxidos sobre o substrato. Há também um pico menos pronunciado para o C, que pode ser devido a contaminação da superfície do material. ....	36
Figura 26 - Mapeamento da superfície da amostra ZnO/CdO (Si). Em (a) tem-se a imagem de MEV de uma região da superfície de ZnO/CdO (Si). (b) distribuição do elemento O na região selecionada. (c) distribuição de Cd é menos homogênea com algumas concentrações mais evidente. (d) distribuição de Zn sobre a amostra, com boa cobertura, mas ainda evidenciando algumas regiões escuras sem depósito.....	37
Figura 27 – Em (a) a imagem de MEV da região selecionada sobre a superfície de ZnO/CdO. Comparação do mapeamento para os átomos de (b) Si, (c) Cd, e (d) Zn, evidenciando o substrato de Si em amarelo coincide com as regiões escuras nos depósitos de Cd e Zn, confirmando que há regiões da superfície da amostra que não preenche totalmente o substrato. ....	38
Figura 28 - Microscopia para ZnO/CdO utilizando detector SE na amostra crescida em vidro em (a) e a amostra crescida em Si em (b). Ambas imagens apresentam magnificação de 800 vezes, há uma relativa diferença na forma em que os óxidos se depositam sobre a superfície	

de cada substrato. Em (c) a comparação do DRX para as amostras crescidas em Si e vidro, apesar da morfologia distinta, a estrutura cristalina se mostra preservada para ambas amostras. .... 39

Figura 29 - MEV para ZnO/CdO utilizando detector BSE. Amostra crescida em vidro em (a) e amostra crescida em Si em (b). Há uniformidade nos tons de cinza para amostra crescida em vidro em comparação com a amostra crescida em Si que apresenta ilhas com cores diferentes sugerindo que o depósito em vidro é mais uniforme..... 40

Figura 30 - Espectro de EDS para amostra ZnO/CdO crescida em vidro. .... 41

Figura 31 - Mapeamento da superfície da amostra crescida em vidro. Em (a) a imagem da superfície analisada, (b) distribuição do elemento O, (c) distribuição do elemento Cd e (d) distribuição do elemento Zn. O depósito dos óxidos parece ser mais homogêneo em comparação com a amostra crescida em Si. .... 42

Figura 32 - Mapeamento transversal das amostras crescidas sobre Si em (a) e sobre o vidro em (b). Há uma evidente diferença na forma dos depósitos sobre cada substrato. Em (a) há uma distinta formação de camadas de CdO e ZnO, já em (b) não é possível afirmar que há formação de uma heteroestrutura. .... 43

Figura 33 - Imagens de MEV da superfície de amostras de CdO em (a), CdO (O<sub>2</sub>) em (b) e CdO (N<sub>2</sub>) em (c) com aumento de 300x. A topologia da superfície destas amostras se assemelham ao visto nas imagens de MEV da amostra de ZnO/CdO (Si)..... 44

Figura 34 - Imagens de MEV com aumento de 700x para amostras de CdO em (a), CdO (O<sub>2</sub>) em (b) e CdO (N<sub>2</sub>) em (c). Há a presença de pequenas rachaduras nos depósitos dos óxidos nestas amostras. .... 45

Figura 35 - Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para as amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>). Estão presentes os elementos, C, O, Si e Cd. A diferença na contagem para picos do mesmo elemento pode estar relacionada a não uniformidade no depósito do CdO sobre a superfície do substrato de Si e a escolha da região para análise de EDS. .... 47

Figura 36 - Difratoograma de raios-X para as amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>)..... 48

Figura 37 – (a) Resistividade em função da temperatura para amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) na faixa de 77 até 300 K. Imagens de MEV com aumento de 100 vezes para amostras de CdO em (b), CdO(O<sub>2</sub>) em (c) e CdO(N<sub>2</sub>) em (d). .... 50

Figura 38 – (a) Mobilidade em função da temperatura para amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) na faixa de 77 até 300 K. Imagens de MEV com magnificação de 100 vezes para amostras de CdO em (b), CdO(O<sub>2</sub>) em (c) e CdO(N<sub>2</sub>) em (d). É possível perceber que há uma relação entre a maior mobilidade de portadores quando há menos contagem de Si nas imagens do mapeamento..... 51

Figura 39 - Densidade de portadores em função da temperatura. As três amostras analisadas apresentam portadores do tipo n e alta concentração de portadores na ordem de 10<sup>23</sup>m<sup>-3</sup>..... 52

Figura 40 - Fotocondução em função do tempo na presença de luz azul. (a) em CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) a 10 K apresentam fotocondução positiva, e (b) em CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) a 3 K apresentam fotocondução negativa. As setas indicam os momentos em que a luz é ligada e desligada. ....53

Figura 41 – Amplitudes máximas de fotocondução para CdO, CdO(N<sub>2</sub>) e CdO(O<sub>2</sub>) na faixa de temperatura de 1,8 K a 300 K sob luz azul. Há uma variação de fotocondutividade positiva para negativa com a diminuição da temperatura. Amplitude máxima da fotocondução para cada temperatura.....54

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1: Algumas propriedades físicas para amostras de ZnO e CdO a 300 K.....	5
Tabela 2 - Características dos substratos utilizados para deposição das heteroestruturas.....	16
Tabela 3 - Parâmetros para deposição das camadas de ZnO e CdO sobre os substratos. ....	16
Tabela 4 - Tamanho dos cristalitos e largura meia altura referentes ao DRX dos óxidos de cádmio. ....	49

## Abreviaturas

BC	Banda de condução
BSE	Elétrons retroespalhados
BV	Banda de valência
CdO	Óxido de Cádmi
CdS	Sulfeto de cádmio
CdSe	Seleneto de cádmio
CFC	Cúbica de face centrada
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
GaAs	Arseneto de Gálio
Ge	Germânio
GOX	Grupo de Óxidos Semicondutores
InSb	Antimoneto de índio
LED	Diodo emissor de luz
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LMEV	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura
LTEBT	Laboratório de Transporte Elétrico em Baixas Temperaturas
MBE	Epitaxia por Feixe Molecular
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
MVOPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy
NPC	Fotocondutividade Negativa
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
PC	Fotocondutividade
PLD	Pulsed Laser Deposition
PPMS	Physical Property Measurement System
SE	Elétrons secundários
Se	Selênio
SdH	Shubnikov de Haas
Si	Silício

SP	Spray Pirólise
TCO	Transparent conducting oxide
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
ZnO	Óxido de Zinco
Zn <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> O	Óxido de cádmio e zinco

## Sumário

Capítulo 1 .....	1
Introdução .....	1
Capítulo 2 .....	3
2.1 Propriedades óticas e estruturais do ZnO .....	3
2.2 Propriedades óticas e estruturais do CdO .....	5
2.3 Fotocondutividade .....	6
2.4 Efeito Hall .....	8
2.5 Efeito Shubnikov de Haas (SdH) .....	12
Capítulo 3 .....	15
Materiais e Métodos .....	15
3.1 Crescimento das amostras .....	15
3.2 Método Van der Pauw .....	19
3.3 Medidas de Fotocondutividade .....	21
3.4 Medidas de Magnetotransporte via PPMS .....	23
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	24
3.6 Difração de Raios-X .....	28
Capítulo 4 .....	30
Resultados .....	30
4.1 Medições de Magnetotransporte para ZnO/CdO (Si) e ZnO/CdO (vidro) .....	30
4.2 Caracterização Morfológica para ZnO/CdO .....	35
4.3 Caracterização Morfológica para amostras de CdO, CdO(O <sub>2</sub> ), CdO (N <sub>2</sub> ) .....	44
4.4 Caracterização Elétrica por Efeito Hall para amostras de CdO, CdO (O <sub>2</sub> ) e CdO (N <sub>2</sub> ) .....	49
4.5 Fotocondução em amostras de CdO .....	52
Capítulo 5 .....	55
Conclusões .....	55

Referências Bibliográficas.....	57
---------------------------------	----

# Capítulo 1

## Introdução

Semicondutores são a base para a construção dos dispositivos eletrônicos que atualmente são desenvolvidos e produzidos para os mais diversos fins, como por exemplo, lasers de diodo [1], díodos emissores de luz [2], detectores ópticos [3] e células solares [4,5]. Dentre a gama de materiais investigados para a aplicação em semicondutores, estão os compostos baseados em CdO e ZnO, amplamente utilizados na construção de dispositivos fotovoltaicos [6], sensores de gás [7], detectores eletroquímicos [8] e como eletrodos transparentes para filmes finos [9]. Neste trabalho é apresentado a investigação das propriedades elétricas de uma heteroestrutura constituída por dois materiais, ZnO e CdO, que podem ser sólidos amorfos ou cristalinos, condutores ou isolantes [10,11]. Pode-se apontar como características importantes neste composto o gap de energia, índice de refração, mobilidade efetiva dos portadores de carga e outros [12,13]. É também apresentado um estudo sobre as propriedades morfológicas e de transporte elétrico em amostras de CdO crescidas em substrato de Si submetidas a tratamento térmico em atmosferas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Nestas estruturas as propriedades das interfaces entre os compostos podem afetar fortemente as características elétricas e ópticas, tais como confinamento de portadores e confinamento óptico. Desta forma, o controle no crescimento das amostras é de suma importância para fabricação deste tipo de estrutura.

Dentre as diferentes técnicas para o crescimento de heteroestruturas podemos citar algumas como MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) [14], MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) [15], PLD (*Pulsed Laser Deposition*) [16], MVOPE (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*) [17], Dip Coating [18] e Spray Pirólise (*SP*) [19]. Sendo *SP* a técnica a utilizada para crescimento das amostras apresentadas neste trabalho, pois conta com a simplicidade do aparato experimental e bom controle de crescimento das heteroestruturas, e como substratos para o crescimento das amostras, foram utilizados vidro e Si, como são materiais distintos, é verificado a possível influência dos substratos nas propriedades morfológicas e eletrônicas das amostras.

Para as heteroestruturas, foram escolhidos o óxido de zinco (ZnO) e óxido de cádmio (CdO), pois possuem uma ampla faixa de energia proibida, gap direto e boa transmitância. O semicondutor óxido de zinco (ZnO) é de grande interesse por possuir muitas aplicações no

campo da microeletrônica e optoeletrônica, além da facilidade de obtenção deste óxido. Já óxido de cádmio (CdO) possui alta transparência a região da luz visível e alta condutividade elétrica, que em forma de filmes finos é amplamente utilizado em foto transistores, células fotovoltaicas e detectores infravermelho [20, 21]. Para estes materiais é dedicado um capítulo com mais detalhes sobre suas características.

Como a estrutura destes materiais não são semelhantes, a incompatibilidade das estruturas destaca o papel dos defeitos para altas concentrações de Cd na liga  $Zn_{1-x}Cd_xO$  [22]. Estes defeitos criam níveis dentro do gap de energia podendo modificar as propriedades ópticas e elétricas da liga ternária, sendo assim um material de especial interesse para fabricação de heterojunções de ZnO/ $Zn_{1-x}Cd_xO$  e super-redes, que são elementos chave para emissores e detectores de luz baseados em ZnO [23, 24]. Além disso, a adição de Cd leva a um estreitamento do intervalo de bandas de energia alterando as propriedades de transporte elétrico em ligas do tipo  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Portanto é de interesse o estudo destas estruturas a fim de poder explicar melhor o funcionamento e aplicação destes compostos na indústria eletrônica.

O objetivo desse estudo é explorar as propriedades de transporte em campos magnéticos de até 9 T, em amostras de ZnO/CdO crescidas em substratos de Si e vidro, na faixa de temperaturas de 1.9 até 300 K. Por sua vez os filmes de CdO crescidos sobre Si têm suas propriedades eletrônicas investigadas através de medidas de efeito Hall e fotocondução.

Além disso, as amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de Raios-X (DRX) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Foram obtidos a concentração de portadores e a massa efetiva da amostra crescida em Si por medições de magnetorresistência e efeito Hall em baixas temperaturas.

Este trabalho foi discutido em capítulos, sendo que o capítulo 2 traz as características elétricas e estruturais dos compostos ZnO e CdO e seus substratos. A técnica de crescimento usada para a fabricação das amostras é descrita em detalhes no capítulo 3, juntamente com os equipamentos e métodos empregados para caracterização das amostras. No capítulo 4, são apresentadas as discussões e resultados experimentais. Por fim, no capítulo 5, são tecidas as conclusões.

## Capítulo 2

Neste capítulo é apresentado as propriedades dos óxidos de zinco e cádmio, e também dos substratos utilizados para o crescimento das amostras.

### 2.1 Propriedades óticas e estruturais do ZnO

Óxido de Zinco (ZnO) é um composto inorgânico que se apresenta como um pó branco em condições ambiente e é de fácil obtenção e largamente utilizado em diversas áreas, como na indústria farmacêutica, alimentos, cerâmica, cosméticos e polímeros [25,26]. Na indústria eletrônica o ZnO é utilizado em varistores para eliminação de picos de tensão e em para-raios [27]. Nas últimas décadas houve um crescente interesse em pesquisas sobre óxido de zinco (ZnO) como semicondutor. Utilizado inicialmente como substrato para ligas de GaN, apresentando facilidade de se obter cristais de alta qualidade e controle no seu crescimento, este composto se tornou um candidato para aplicação em dispositivos da indústria eletrônica. Sabe-se que a maioria dos óxidos são isolantes, mas óxidos como CuO, Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> e o próprio ZnO são conhecidos por *TCO's* (Transparent conducting oxide), sendo estes materiais opticamente transparentes, eletricamente ativos e apresentam características semicondutoras.

ZnO é um semicondutor do grupo II-VI tipo *n*, devido à sua natureza não estequiométrica que gera átomos de zinco em excesso, que se comportam como doadores de elétrons [28]. O gap de energia direto tem valor de 3,4 eV e alta energia excitônica (60 meV), fornecendo estabilidade contra a dissociação térmica dos éxcitons a temperatura ambiente [29]. Estas características o tornam transparente a luz visível fazendo com que possa ser utilizado em dispositivos que operam na faixa do UV até azul.

O ZnO possui estrutura cristalina hexagonal compacta do tipo *wurtzita* (figura 1) em condições ambiente, com parâmetros de rede  $a=b \neq c$  e  $\alpha=\beta=90^\circ$  e  $\gamma=120^\circ$ . Apresenta também alta mobilidade eletrônica [29-30], boa condutividade térmica, baixa toxicidade [31], facilidade e baixo custo para crescimento das amostras. Essas propriedades são de interesse industrial para aplicações em diodos emissores de luz, displays de cristal líquido, fotodetectores, transistores de filmes finos, lasers azul/UV, células solares e também como sensores de gás [27-31]. Filmes finos baseados em ZnO podem ser obtidos a partir de várias técnicas de crescimento como já descrito anteriormente, e esses processos de crescimento podem ser realizados com a dopagem dos filmes já que a estrutura wurtzita facilita a introdução de impurezas ou dopantes em sua

matriz. Tais métodos geralmente utilizam elementos das famílias III e IV da tabela periódica e também alguns metais como cobalto (Co), magnésio (Mg) e cádmio (Cd), além disso, o ZnO é usado para a formação de heteroestruturas como diodos n-ZnO/p-SnO [32], fotodetectores Si/ZnO/CdO [33] e eletrodos n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O [34].

Como citado, a estrutura hexagonal do tipo *wurtzita* do ZnO torna possível introduzir átomos de cádmio na sua estrutura para formação de filmes de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O. De acordo com Castro *et. al.* [35], análises de difração de raios-X mostram que os filmes de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O são policristalinos com estrutura hexagonal *wurtzita* para  $x = 0$  e cúbica de face centrada para  $x = 1$ , além de medidas de transmitância que mostraram que a largura do *gap* diminui quando a concentração de cádmio aumenta.

Neste sentido a introdução de elementos como Co, Mg e Cd podem ser interessantes para aplicação em pesquisa básica. Em especial, a adição de Cd se mostra interessante já que o óxido de Cádmio (CdO) apresenta baixa resistividade.

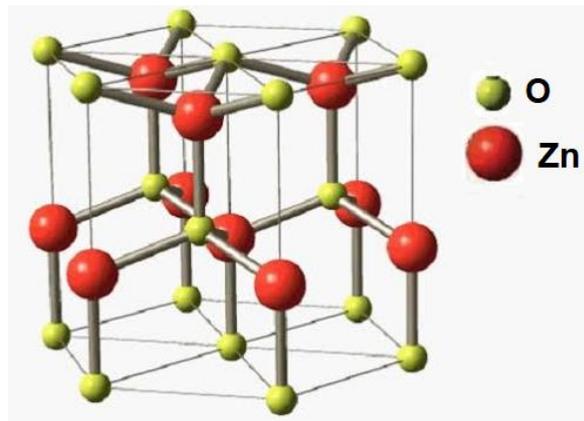


Figura 1 - Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta do tipo Wurtzita para o ZnO (Fonte: <https://whatiszincioxide.weebly.com/structure.html>).

## 2.2 Propriedades óticas e estruturais do CdO

O CdO é um óxido semicondutor do grupo II-VI que apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC) (figura 2) e *gap* de energia direto com valor 2,6 eV a temperatura ambiente, sendo também um semicondutor do tipo *n* [24]. O óxido de Cádmiu foi reportado pela primeira vez como filme fino condutor em 1907 por Karl Baedeker e desde então vem sendo amplamente utilizado na construção de fotodiodos, foto-transistores [36], células solares [37], eletrodos transparentes [38], telas de cristal líquido [39] e sensores de gás [40]. Filmes de CdO apresentam alta transparência a região da luz visível, baixa resistividade  $\sim 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ , alta concentração de elétrons  $\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Na tabela 1 são apresentadas algumas propriedades do CdO em comparação com ZnO.

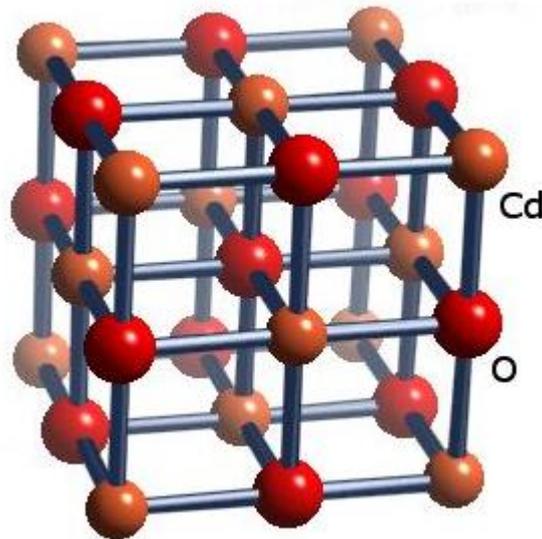


Figura 2 - Estrutura Cristalina cúbica de face centrada (CFC) para o CdO. (Fonte: [https://www.webelements.com/compounds/cadmium/cadmium\\_oxide.html](https://www.webelements.com/compounds/cadmium/cadmium_oxide.html))

Tabela 1: Algumas propriedades físicas para amostras de ZnO e CdO a 300 K.

Parâmetros	ZnO <sup>[29]</sup>	CdO <sup>[37]</sup>
Parâmetro de rede (Å)	$a = 3,2495, c = 5,2069$	$a = 4,69$
Massa molar (g/mol)	81,4	128,4
Mobilidade Eletrônica (cm <sup>2</sup> /V.s)	205	531
$E_g$ (eV)	3,4	2,6
Susceptibilidade magnética (cm <sup>3</sup> /mol)	$-27,2 \cdot 10^{-6}$	$-3 \cdot 10^{-5}$

## 2.3 Fotocondutividade

Fotocondutividade é um fenômeno óptico e elétrico na qual um material tem sua condutividade elétrica alterada quando exposto a radiação eletromagnética. Esta é uma importante propriedade dos semicondutores que tem sido amplamente utilizada em muitos ramos da ciência e tecnologia na fabricação de fotodetectores [41,42].

Assim que um material semicondutor absorve radiação eletromagnética, elétrons da banda de valência (BV) são promovidos para banda de condução (BC) aumentando sua condutividade elétrica, gerando fotocondutividade positiva (FCP). Para que isso aconteça, a luz que atinge o semicondutor deve ter energia suficiente para que os elétrons vençam a banda proibida de energia, conforme ilustra a Figura 3.

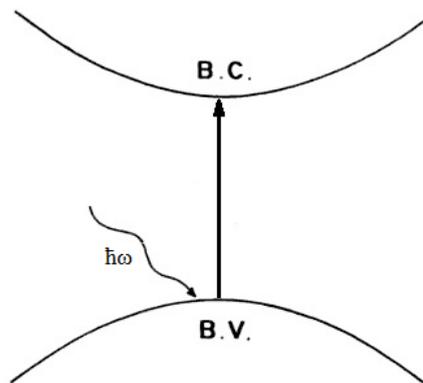


Figura 3 - Representação esquemática do fenômeno de fotocondutividade, onde uma energia radiante promove elétrons da banda de valência para banda de condução.

A fotocondutividade em semicondutores, como Ge, Si, Se, CdS, CdSe, InSb e GaAs, é bem conhecida e, por isso, tais materiais são amplamente utilizados em dispositivos fotodetectores [43,44]. Na figura 4 (a) é apresentado uma curva de aumento na condutividade elétrica quando uma amostra de CdO crescida em substrato de Si é irradiada por luz azul, e assim que a iluminação é desligada a condutividade volta aos valores próximos ao inicial.

O efeito oposto ao aumento de condução elétrica por incidência de luz também pode ocorrer, dando origem ao efeito de fotocondutividade negativa (FCN). A fotocondutividade negativa é observada em materiais que, quando expostos à luz, têm uma diminuição da condutividade elétrica para valores menores que aqueles encontrados quando o material está no escuro, conforme pode ser verificado na figura 4 (b). Essa situação pode existir quando a foto excitação permite que portadores sejam removidos da banda de valência e fiquem localizados em armadilhas dentro da banda proibida [45]. Recentemente foi demonstrado para o composto

$\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{Mn:Pb})\text{I}_3$  que a fotocondução pode induzir uma magnetização no material, despertando o interesse na aplicação em dispositivos magneto-ópticos e armazenamento de dados [46], outros estudos também relatam o efeito de FCN em materiais como Au-Ge, Si:Co,  $n\text{-InP}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  [47-50].

Em trabalho publicado por Luis M. B. Vargas [22], foi observado o efeito de FCP e FCN em filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  com o aumento da concentração de Cd na liga, característica que pode estar relacionada a desordem na estrutura dos filmes que afetam os processos de geração e recombinação de pares elétron/buraco no sistema. Essa desordem pode atuar como armadilhas e também gerar a mudança de fase na estrutura do ZnO devido a incorporação dos átomos de cádmio. Desta maneira, o efeito de FCN observado é atribuído aos níveis de armadilha, enquanto o comportamento anômalo da amplitude de fotocondutividade persistente é causado por flutuações de potencial local aleatório, responsáveis pela separação espacial de elétrons e buracos em altas temperaturas [51]. Deste modo, o estudo da fotocondução em filmes baseados em CdO são de interesse, portanto, neste trabalho também é apresentado resultados para fotocondutividade no capítulo 4.

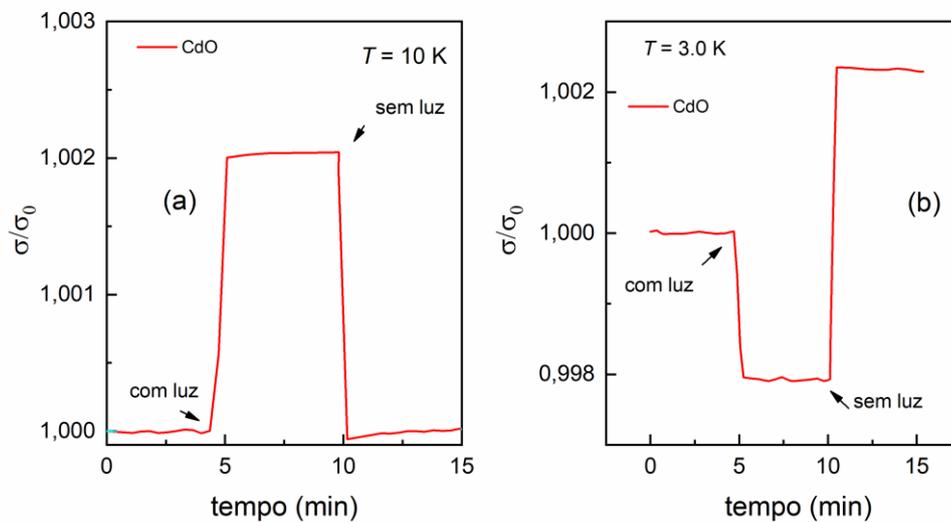


Figura 4 - Exemplos de fotocondução positiva em (a) e fotocondução negativa em (b). Amostra de CdO crescida sobre Si.

## 2.4 Efeito Hall

Para definirmos as oscilações Shubnikov-de Haas utilizaremos o conceito de efeito hall, e para isso será feito uma definição deste efeito.

Seja um sólido sujeito a aplicação de campos magnético  $\mathbf{B}$  e elétrico  $\mathbf{E}$ , uma força resultante aparecerá sobre suas cargas que pode ser descrita pela força de Lorentz.

$$m_e \frac{dv}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad (2.4.1)$$

Sendo  $m_e$ ,  $e$  e  $\mathbf{v}$  a massa, a carga e a velocidade do elétron,  $t$  o tempo.

Como os portadores de carga sofrem alteração no movimento ao longo do seu caminho devido a defeito, átomos, íons ou vibrações na rede, o último termo da equação relaciona o tempo de espalhamento  $\tau$  com a perda de momento linear  $p$ .

Deste modo, em condição de equilíbrio, quando um campo elétrico  $\mathbf{E} = E\hat{x} + E\hat{y}$  é aplicado no plano x,y e um campo magnético  $\mathbf{B} = B\hat{z}$  é aplicado na direção z, a aceleração das cargas é nula, então pode-se reescrever a equação 1 na forma matricial.

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{m_e}{-e\tau} & -B \\ B & \frac{m_e}{-e\tau} \end{pmatrix} \quad (2.4.2)$$

Sabendo que  $v$  pode ser dada pela densidade de corrente da forma  $v = -\mathbf{J}/ne$ , o vetor velocidade pode ser escrito como:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = \frac{-1}{ne} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \quad (2.4.3)$$

Assim, a equação 2.4.3, pode ser reescrita como:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_0 & B/ne \\ -B/ne & \rho_0 \end{pmatrix} \quad (2.4.4)$$

em que  $\rho_0 = \frac{m_e}{e^2 n \tau}$  é a resistividade quando o campo magnético é nulo.

Como a condutividade é o inverso da resistividade,  $\sigma = \rho^{-1}$ , tem-se:

$$\sigma = ne^2/m_e \begin{pmatrix} \tau/(1 + \omega_c^2 \tau^2) & -\omega_c \tau^2/(1 + \omega_c^2 \tau^2) \\ \omega_c \tau^2/(1 + \omega_c^2 \tau^2) & \tau/(1 + \omega_c^2 \tau^2) \end{pmatrix} \quad (2.4.5)$$

Sendo  $\omega_c = eB/m_e$  a frequência ciclotrônica.

A condutividade e a resistividade são representadas por tensores que se relacionam da seguinte maneira:

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (2.4.6)$$

e

$$\rho_{xy} = \rho_{yx} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (2.4.7)$$

Tendo que  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  e  $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$

Devido à natureza tensorial da resistividade, as componentes  $\rho_{xx}$  e  $\rho_{yy}$  são chamadas de resistividades diagonais, relacionando correntes de diferenças de potencial ao longo da mesma direção, de outro modo  $\rho_{xy}$  e  $\rho_{yx}$  relacionam diferenças de potencial e correntes transversas.

Como consequência da curvatura das bandas de energia as forças eletromagnéticas atuam sobre as cargas com massa efetiva  $m^*$  diferente da massa de repouso do elétron  $m_e$ . Desta maneira a componente paralela,  $\sigma_{xx}$ , e a transversal,  $\sigma_{xy}$ , do tensor condutividade podem ser definidas como:

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2 \tau / m^*}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \quad (2.4.8)$$

e

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2 \omega_c \tau^2 / m^*}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \quad (2.4.9)$$

Considera-se então uma amostra cristalina como na Figura 5, percorrido por uma corrente elétrica ao longo do eixo  $x$  ( $I_x$ ) sob ação de um campo magnético  $B$  aplicado ao longo do eixo  $z$ . A presença do campo faz com que os portadores de carga sofram uma deflexão na trajetória na direção  $y$ . Essa mudança de trajetória gera um gradiente de cargas e, portanto, na direção  $y$  surge um campo elétrico  $E_y$ .

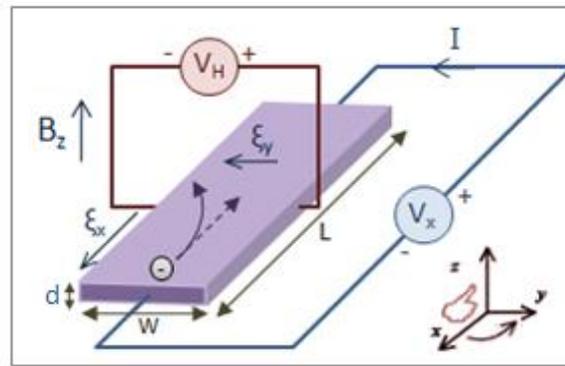


Figura 5 - Ao se aplicar um campo magnético  $B_z$  sobre a amostra, há o surgimento de uma pequena diferença de potencial  $V_H$  entre dois pontos devido a força de Lorentz e os portadores de carga são desviados para um lado da amostra.

Consideremos então uma densidade de corrente estabelecida na direção  $x$ , um campo magnético aplicado na direção  $z$  e a inexistência de fluxo de corrente na direção  $y$ . Assim tem-se o fluxo de corrente como:

$$\mathbf{J} = \rho^{-1} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.4.10)$$

Que pode ser reescrito na forma:

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.4.11)$$

Sendo:

$$E_y = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} E_x \quad (2.4.12)$$

e

$$J_x = \frac{E_x}{\sigma_{xx}} (\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2) \quad (2.4.13)$$

A constante Hall é definida como a relação entre o campo elétrico  $E_y$ , e a densidade de corrente na direção  $x$ .

$$R_H = \frac{E_y}{BJ_x} \quad (2.4.14)$$

E a partir de  $E_y$  e  $J_x$ , rescrevemos a equação acima como:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.4.15)$$

Que é a constante de proporcionalidade entre o campo de Hall e o produto do campo magnético com o fluxo de corrente. O sinal de  $R_H$  fornece o tipo dos portadores de carga. Para o caso de condução por buracos, o sinal é positivo. A forma do coeficiente de Hall para semicondutores é mais complexa, uma vez que podemos ter dois tipos de portadores de carga, elétrons e buracos, com concentração e mobilidades diferentes. Para o caso de campos magnéticos moderados podemos escrever o coeficiente de Hall como sendo:

$$R_H = \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_p^2}{e(n\mu_p + p\mu_e)} \quad (2.4.16)$$

$n$  e  $p$  são as concentrações e  $\mu_e$  e  $\mu_p$  as mobilidades para os elétrons e buracos respectivamente. No caso de campos magnéticos altos o coeficiente de Hall é análogo ao caso de um único portador.

$$R_H = \frac{-(p - nb^2)}{e(p + nb)^2} \quad (2.4.17)$$

Tem-se  $b = \frac{\mu_e}{\mu_p}$

Conhecendo-se o coeficiente Hall e a resistividade do material, pode-se também calcular a mobilidade da amostra, com a seguinte relação:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.4.18)$$

Uma vez conhecido os parâmetros experimentais, campo magnético, corrente aplicada na amostra, e sua geometria, pode-se realizar as medições de resistividade e tensão Hall, então

encontrar o valor de  $R_H$  bem como a concentração de portadores e mobilidade, sendo assim possível descrever a dinâmica do transporte em um semiconductor.

## 2.5 Efeito Shubnikov de Haas (SdH)

O efeito Shubnikov-de Haas (SdH) é um fenômeno de magnetotransporte em metais e semicondutores sobre influência de um campo magnético intenso. Este efeito é identificado quando há oscilações na resistência elétrica em função do aumento do campo magnético aplicado sobre a amostra. Este comportamento foi descrito pela primeira vez em 1930 quando L. Shubnikov e W. J. Haas observaram oscilações na resistência em amostras de bismuto [52]. Nesta tese é utilizado o efeito de SdH para estudar o magnetotransporte nas amostras de ZnO/CdO.

Como apresentado na seção anterior, a condutividade elétrica longitudinal pode ser escrita como:

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \quad (2.5.1)$$

em que  $\sigma_0 = ne\mu$  é a condutividade quando  $B = 0$  e  $\mu = e\tau/m_*$

Como se sabe, a aplicação de um campo magnético externo causa o desvio da trajetória dos portadores, como também causa a alteração na condutividade elétrica da amostra como segue:

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma_0}{1 + (\mu B)^2} \quad (2.5.2)$$

Sob a influência de altos campos magnéticos, quando  $\omega_c \tau > 1$  ou quando  $\mu B > 1$ , os portadores movem-se em órbitas ciclotrônicas, na qual a energia cinética destes portadores perpendicular ao campo magnético é quantizada em estados permitidos chamados níveis de Landau. As possíveis energias para os níveis de Landau são representadas por:

$$e = (N + 1/2)\hbar \omega_c \quad (2.5.3)$$

Sendo que  $N$  é a indexação dos níveis de Landau e  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida.

A separação entre os Níveis de Landau é igual a  $\hbar\omega_c = \hbar eB/m^*$ , ou seja, é diretamente proporcional a intensidade do campo magnético e, portanto, a degenerescência dos níveis permitidos aumenta com o aumento do campo. Cada vez que um nível de Landau corta o nível de Fermi com energia  $E_F$ , a densidade de estados diminui, causando uma depleção de portadores no nível, razão pela qual a condutividade longitudinal,  $\sigma_{xx}$ , oscila periodicamente em  $1/B$ :

$$\sigma_{xx} \propto \cos\left[2\pi\left(\frac{f}{B} + \frac{1}{2} + \beta\right)\right] \quad (2.5.4)$$

Sendo que  $f$  é a frequência das oscilações dada por  $f = (\hbar/2\pi e)S_F$ , conhecida como relação de Onsager [53].  $S$  é a área da seção transversal da superfície de Fermi perpendicular ao campo magnético  $S_F = \pi k_F^2$ . Sendo  $k_F$  o vetor de onda de Fermi, dado por:

$$k_f = \left(\frac{3\pi^2 n}{N}\right)^{1/3} \quad (2.5.5)$$

Sendo que  $n$  é a concentração de portadores,  $N$  é o número de vales ocupados do material,  $k_f$  depende da densidade de elétrons e é independente do tamanho do sistema.

Este comportamento oscilatório da magnetorresistência é conhecido como oscilações Shubnikov–de Haas (SdH) [52]. A equação geral que descreve as oscilações é conhecida como fórmula de Lifshitz-Kosevich.

$$\rho_{xx}(B) = A \frac{\frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar\omega_c}}{\sinh\left(\frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar\omega_c}\right)} \exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c \tau}\right) \cos\left(\frac{2\pi E_F}{\hbar\omega_c} + \phi\right) + \rho_{xx}(0) \quad (2.5.6)$$

Em que  $\phi$  é uma fase,  $T$  é temperatura e  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e o efeito oscilatório da resistividade (determinada pela função cosseno) é denominada Shubnikov-de Haas.

Pelo ajuste matemático dessa função com medidas experimentais, pode-se extrair a massa efetiva ciclôtrônica. A dependência da amplitude das oscilações com a temperatura pode ser usada para determinar a massa ciclôtrônica e a concentração de portadores, pelo ajuste da expressão de Lifshitz-Kosevich.

$$A_{\text{FFT}} = A_0 \left( \frac{2\pi^2 k_B m_c T}{e\hbar \bar{B}} \right) / \sinh \left( \frac{2\pi^2 k_B m_c T}{e\hbar \bar{B}} \right) \quad (2.5.7)$$

Sendo  $A_{\text{FFT}}$  a amplitude do pico da transformada rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*),  $A_0$  é uma constante de ajuste, e  $\bar{B} = 1/\frac{1}{2} \left( \frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} \right)$  no qual  $1/B_1$  e  $1/B_2$  são os extremos do intervalo usado para realizar a FFT.

Superfícies de Fermi são no geral mais complexas, apresentando mais de uma seção transversal associada as frequências observáveis nas oscilações. Assim, as oscilações SdH se dão a partir de várias componentes oscilatórias, tornando sua análise mais complexa.

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentado o método de crescimento das amostras investigadas neste trabalho e equipamentos utilizados para o estudo das propriedades morfológicas e de transporte elétrico, bem como a metodologia seguida na caracterização.

#### 3.1 Crescimento das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas no Laboratório de Pesquisas do Grupo de Óxidos semicondutores (GOX) do departamento de física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) sob coordenação do professor Doutor Márcio Peron de Godoy.

A técnica de Spray Pirólise para crescimento de filmes é largamente estudada e aplicada. A décadas é aplicada na indústria de vidros [54] e células solares [J.E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3,148,084 (1964)].

Vários trabalhos publicados utilizam esta técnica para produção de filmes, tais como, H. Kobayashi et. al que estudaram as condições de deposição e tratamento térmico para melhor eficiência de filmes de ZnO/n-Si no uso em células solares, O. Vigil et. al reportam a variação na morfologia devido ao tratamento térmico em filmes finos de CdO crescidos sobre substrato de vidro. R. Romero et. al reportam as propriedades elétricas e estruturais de heterojunção de n-ZnO/c-Si. Portanto é de extrema relevância estudar e aprimorar a técnica de spray pirólise para o crescimento de filmes e heteroestruturas.

Para o crescimento das amostras, foram utilizados dois substratos, wafers de silício e lamínulas de vidro. Como o silício tem orientação cristalina e o vidro é conhecido como um material amorfo, foram usados esses materiais como substratos a fim de verificar a influência na morfologia da superfície das heteroestruturas e na caracterização elétrica. Abaixo é apresentado uma tabela com características de ambos materiais.

Tabela 2 - Características dos substratos utilizados para deposição das heteroestruturas.

<b>Material</b>	Si	Vidro
<b>Espessura</b>	300-350 $\mu\text{m}$	130 – 160 $\mu\text{m}$
<b>Tamanho</b>	18x18 mm	10x10 mm
<b>Orientação cristalográfica</b>	(001 )	-----
<b>Resistência</b>	100 $\Omega\cdot\text{cm}$	-----

Para o crescimento do composto ZnO/CdO, foi utilizada a técnica de Spray Pirólise, que consiste na atomização da solução precursora que é difundida sobre um substrato aquecido para formação do filme. Esta técnica necessita de um arranjo experimental relativamente simples e pode-se dizer que é um método de baixo custo se comparado a outras técnicas aqui citadas, não requerendo equipamentos sofisticados e reagente de alta pureza.

Para obtenção das amostras é necessário monitorar e controlar fatores como temperatura do substrato; tempo de deposição no material; fluxo da solução; pressão do gás de arraste; a distância entre o *spray* e o substrato. Estes parâmetros estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros para deposição das camadas de ZnO e CdO sobre os substratos.

<b>Temperatura do Substrato</b>	220 - 300°C
<b>Gás de arraste</b>	Ar atmosférico (filtrado)
<b>Pressão do gás de arraste</b>	0,1 MPa
<b>Substrato</b>	Vidro e Silício
<b>Distância do bico atomizador</b>	12 cm
<b>Fluxo da solução</b>	0,25 ml/min
<b>Concentração da solução</b>	0,04 M
<b>Tempo de deposição</b>	1-3 h
<b>Ciclos</b>	8 - 20
<b>Espessura de ZnO</b>	50 nm
<b>Espessura de CdO</b>	400 nm

A Figura 6 apresenta um desenho esquemático do equipamento e materiais utilizados para o crescimento das heteroestruturas através da técnica de spray pirólise. Basicamente, após a limpeza dos substratos, a solução que será depositada é conduzida por um gás de arraste através de uma pistola com controle de abertura do feixe de spray. Para regular a quantidade de

material depositado sobre o substrato é controlado o tempo de deposição de cada ciclo. Neste caso a primeira camada depositada é de ZnO com espessura próxima de 50 nm num total de 8 ciclos e, após isso, é pulverizada a camada de CdO totalizando uma espessura próxima de 400 nm depois de 20 ciclos. O processo de deposição ocorre com um fluxo da solução de 0,25 ml/min usando ar comprimido à pressão de 0,1 MPa. Na parte inferior da figura observa-se a chapa com controle de temperatura que aquece o substrato posicionado sobre ela. Com o substrato sempre aquecido (em torno de 220°C) ocorre a pirólise do solvente assim que há contato da solução com o substrato.

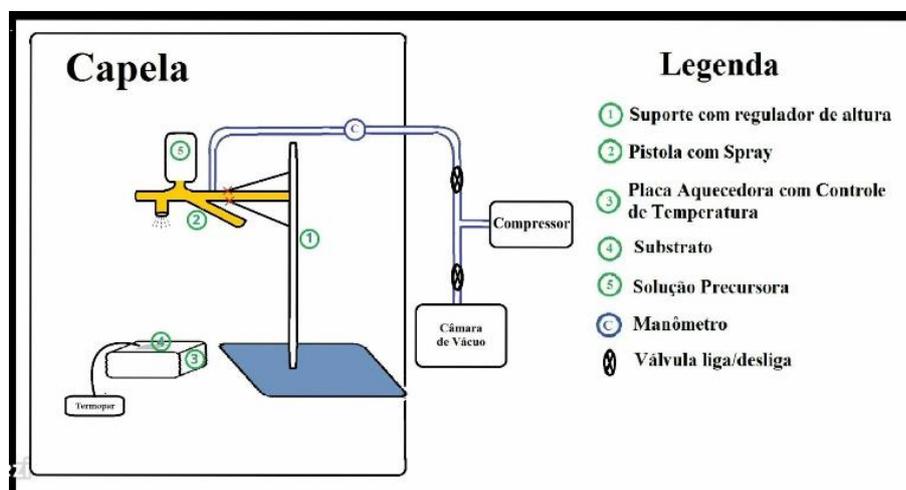


Figura 6 - Ilustração esquemática do aparato de SP para crescimento das amostras.

A solução precursora para os óxidos de zinco e cádmio são preparadas de acordo com a equação:

$$M = \frac{W}{\bar{M}.V} \quad (3.1.1)$$

Em que:

$M$  molaridade (mol/l),  $W$  massa do óxido (g),  $\bar{M}$  massa molar do óxido (g/mol),  $V$  volume da solução (l).

Para que o processo tenha êxito, são utilizados os acetatos de zinco dihidratado  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}.2\text{H}_2\text{O}]$  e acetato de cádmio dihidratado  $[\text{CdC}_4\text{H}_6\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}]$ , ambos diluídos em água destilada, as soluções são agitadas por 20 minutos a 70°C com o auxílio de um agitador magnético para uniformizar a solução.

O substrato de vidro é descontaminado com o uso de acetona e em seguida é levado para um banho ultrassônico com álcool isopropílico durante 10 minutos.

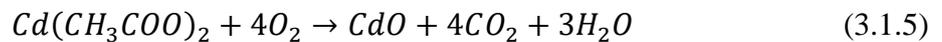
Para o substrato de Si, é utilizado uma solução Piranha que remove resíduos orgânicos do substrato. A solução consiste na utilização de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na proporção de 8:1 durante 10 minutos a 100°C.

Após a descontaminação, ambos substratos são limpos em água destilada e secos com ar comprimido.

O processo de crescimento das amostras é um processo cíclico realizado em uma capela de exaustão, a pulverização começa a 300°C e é mantida até que a temperatura do substrato caia a 220°C, então a pulverização é interrompida. Esta temperatura corresponde aproximadamente à pirólise dos acetatos de zinco e cádmio. O procedimento é reiniciado quando o substrato torna a atingir a temperatura inicial, este processo promove a desidratação conforme equações abaixo.



Resultando na oxidação e deposição do ZnO ou CdO sobre o substrato conforme as equações abaixo.



Após o processo de pirólise, tem-se como produtos os óxidos desejados e como subprodutos gás carbônico e água, conforme equações 3.1.4 e 3.1.5.

Para o estudo com filmes de CdO crescidos sobre substrato de Si, o processo de deposição é o mesmo realizado nas amostras de ZnO/CdO, porém nestas amostras não há a deposição de ZnO.

Foram crescidas 3 amostras de CdO, uma não foi submetida a tratamento térmico em atmosfera, duas delas foram submetidas a tratamento térmico, uma com atmosfera de O<sub>2</sub> e outra sob atmosfera de N<sub>2</sub>. O tratamento térmico após o crescimento das amostras é feito a temperatura fixa de 500°C durante o tempo de 1h.

O processo de tratamento térmico (*annealing*) tem por intenção causar mudanças na estrutura cristalina, isto é, reordenar os átomos na rede, levando a alterações no parâmetro de rede, tamanho de cristalito e fases cristalinas. Belkhalifa *et al.* reportam que o tratamento térmico melhora a cristalinidade de filmes de ZnO puro.

Com as amostras prontas, são feitos os contatos para realização das medidas de caracterização elétrica. Para isso, são utilizados fios de ouro com diâmetro de 0,05 mm, que são

soldados sobre a superfície das amostras com pequenos pontos de Índio (figura 7). A amostra é levada para um aquecedor com temperatura em torno de 180 °C para que o Índio se difunda e una os contatos de ouro com a superfície da amostra. Após estes processos, o material está pronto para ser utilizado nas medidas de caracterização elétrica.

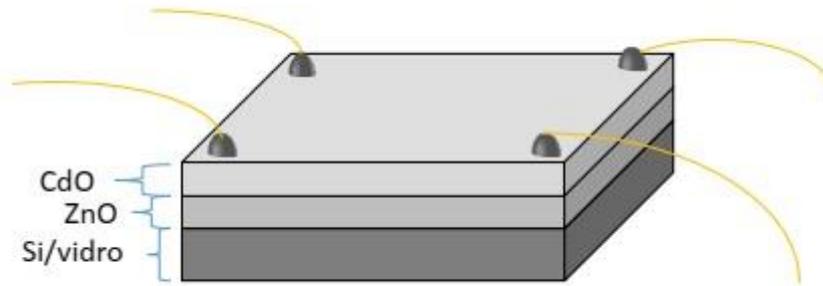


Figura 7 – Ilustração da amostra após a deposição das camadas de CdO e ZnO pelo método de SP e contatos prontos para caracterização elétrica.

### 3.2 Método Van der Pauw

O método de Van der Pauw é uma técnica simples e muito utilizada para realizar as medições de efeito Hall. Este método pode ser aplicado em amostras de geometria arbitrária desde que os filmes sejam homogêneos na superfície e tenha uma espessura constante e conhecida. Além disso, os contatos elétricos devem ser colocados nas bordas dos filmes e devem ser tão pequenos quanto possível.

Considerando um filme fino e satisfeita as condições acima, a resistividade pode ser medida a partir da diferença de potencial entre os contatos conforme a Figura 8. A resistência pode ser calculada como:

$$R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij} , \quad (3.2.1)$$

Na equação 3.2.1,  $I_{ij}$  é a corrente aplicada entre os contatos  $i$  e  $j$  e  $V_{kl} = V_k - V_l$  é a diferença de potencial entre os contatos  $k$  e  $l$ . Para o cálculo da resistividade, faz-se uma permutação entre os contatos invertendo a corrente para todas as permutações de acordo com a relação abaixo:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{1}{8} \left[ \begin{aligned} &(R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41})f_A + \\ &(R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23})f_B \end{aligned} \right] \quad (3.2.2)$$

Sendo que  $d$  é a espessura da amostra e  $f_A$  e  $f_B$  são fatores que levam em conta a geometria dos contatos na superfície da amostra e são obtidos das razões das tensões  $Q_A = \frac{V_{12}-V_{23}}{V_{34}-V_{41}}$  e  $Q_B = \frac{V_{21}-V_{32}}{V_{43}-V_{14}}$  por meio da relação [59].

$$\frac{Q_A - Q_B}{Q_A + Q_B} = \frac{f}{\ln(2)} \operatorname{arccosh} \left[ \frac{e^{(\ln(2)/f)}}{2} \right] \quad (3.2.3)$$

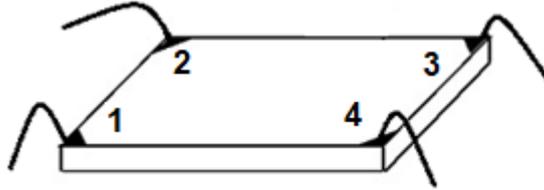


Figura 8 - Representação de uma amostra com os contatos preparados para medidas utilizando o método Van der Pauw.

Neste mesmo método, pode-se calcular a constante Hall  $R_H$ , para isso a expressão é dada por:

$$R_H = \frac{d}{8B} \left[ \begin{aligned} &R_{31,42}(+B) - R_{13,42}(+B) + R_{42,13}(+B) - R_{24,13}(+B) \\ &+ R_{13,42}(-B) - R_{31,42}(-B) + R_{24,13}(-B) - R_{42,13}(-B) \end{aligned} \right] \quad (3.2.4)$$

Na equação (3.2.4), foi extraída uma média dos valores das resistências para combinações de corrente e campo magnético perpendicular ao plano da superfície da amostra, quando as polaridades são invertidas. Assim, para um campo magnético constante, podemos calcular o valor de  $R_H$  pela relação (3.2.4) e a partir dele, a mobilidade com a equação (3.2.5).

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.2.5)$$

Deste modo, realizando medidas de efeito Hall com a geometria de Van der Pauw, é possível obter as propriedades de transporte elétrico nas amostras investigadas neste trabalho.

### 3.3 Medidas de Fotocondutividade

As medições de fotocondução foram realizadas no Laboratório de Caracterização Eletro-óptica de Materiais Semicondutores da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) sob coordenação do professor Doutor Demétrio A. W. Soares. Para isso, foram utilizados uma unidade fonte de corrente *Keithley 237*, multímetro *Keithley 2001* e um sistema de chaveamento *Keithley 7001* com Hall Effect Card integrada, modelo 7065, e criostato *Huntington EV – 100 SF*; os equipamentos são acoplados a um microcomputador com placa GPIB para aquisição dos dados e controlados pelo software *LabView*, que faz a leitura da tensão através da corrente elétrica aplicada na amostra pelo método de Van der Pauw (figura 9(a)).

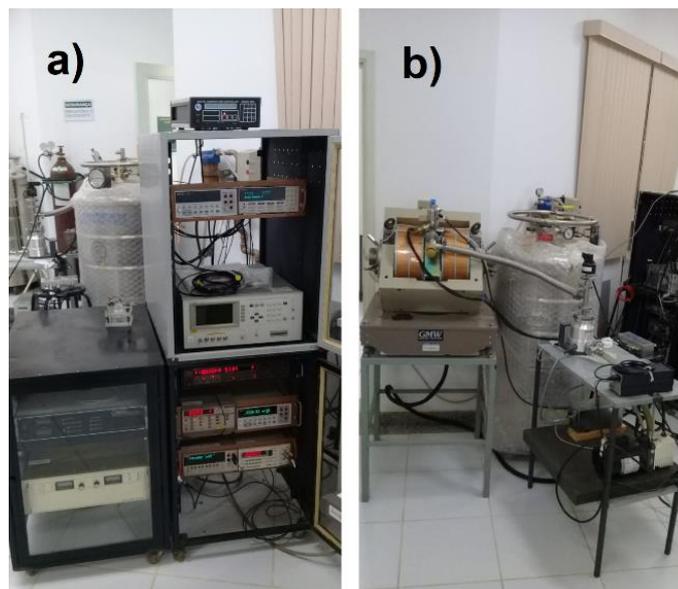


Figura 9 - Montagem do aparato para medidas de fotocondução. a) Controladores para aplicação de corrente, aquisição de dados, controle de temperatura e LED. b) Bomba de vácuo, *Dewar* com nitrogênio líquido e criostato que comporta a amostra.

Para medidas em baixas temperaturas utilizou-se nitrogênio líquido. A transferência do nitrogênio líquido se dá através da ligação do reservatório *Dewar* e o criostato por um tubo acoplado entre eles. Essa transferência se dá pela diferença de pressão entre reservatório e criostato. O controle do fluxo de nitrogênio é feito manualmente por válvulas que controlam a saída de nitrogênio do *Dewar* e entrada no criostato. Uma vez que o nitrogênio está em circulação dentro do sistema, este entra em contato com a amostra a partir do dedo frio do tubo.

As amostras são montadas em um porta-amostra e suas conexões são feitas através dos fios de ouro. Um *LED* é montado de forma que a iluminação incida diretamente sobre a superfície da amostra (Figura 10).

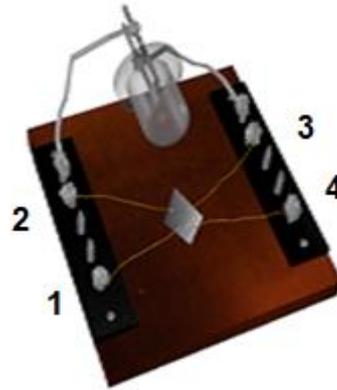


Figura 10 - Representação de uma amostra com os contatos elétricos utilizando geometria Van der Pauw e o led utilizado para iluminação perpendicular da amostra.

O aparato é então colocado no criostato *Huntington EV – 100 SF* e submetido a vácuo, utilizando um sistema de bomba mecânica, a fim de eliminar o efeito de radiação externa e interação com os gases e umidade do ambiente (figura 9(b)).

Para este trabalho foi feita uma varredura na temperatura de 300 K até próximo a 77 K. Para o controle e estabilização da temperatura, foi utilizado um controlador digital *Scientific Instruments*, modelo 9650, que por meio de dois sensores próximos a amostra faz o controle da temperatura através do aquecimento de uma resistência elétrica. Uma vez que a temperatura é estabilizada em um valor determinado, a amostra é iluminada com o *led*, que é alimentado pela fonte *Yokogawa 7651*.

A corrente elétrica é aplicada utilizando uma fonte medidora *Keithley 237* na amostra através de 2 pontos, por exemplo, 1 e 2 conforme figura 10, com valor fixo de corrente contínua de  $10\mu A$ , enquanto a tensão é medida nos pontos 3 e 4, obtendo-se o valor da resistência elétrica.

A calibração dos instrumentos de medição e a atenção aos controles de temperatura, fluxo de nitrogênio e vácuo se fazem necessários para minimizar interferências nos dados coletados e garantir que possam ser reproduzíveis.

### 3.4 Medidas de Magnetotransporte via PPMS

As medidas de magnetorresistência para as heteroestruturas de ZnO/CdO foram realizadas no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS – *Physical Property Measurement System*) da Quantum Design. O equipamento está localizado no Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) no Laboratório de Transporte Elétrico em Baixas Temperaturas (LTEBT) sob supervisão do Professor Doutor Marcelos L. Peres. Este equipamento permite efetuar medidas de magnetotransporte com circuito fechado de hélio (He) com uma linha de recuperação interna do gás. O equipamento pode operar em faixas de temperatura de 1,9 K a 400 K, e com variação de campo magnético de 0 a 9 T.

Na Figura 11 é apresentado o equipamento de PPMS, no qual foram realizadas as medidas de magnetotransporte. A esquerda tem-se a câmara de amostras e o *dewar* que recebe e liquefaz o gás He, além de sensores de temperatura, bobina supercondutora, conexões para o porta-amostra e bomba de vácuo. A direita tem-se o sistema de controle que pode ser feito *in loco* ou remotamente pelo software disponível pela Quantum Design.



Figura 11 - Imagem do sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS)

A preparação das amostras neste sistema é semelhante à realizada nas medidas de fotocondução. Os 4 contatos realizados com fios de ouro sobre a superfície da amostra são soldados no porta-amostra com estanho (figura 12). Este porta-amostra pode comportar até 3 amostras simultaneamente, este sistema permite testar os contatos das amostras antes de serem inseridos no PPMS.



Figura 12 – Porta-amostras com possibilidade de medir até 3 amostras alternadamente.

### 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para caracterização das superfícies das amostras foram utilizadas as técnicas de MEV e EDS. As imagens e as espectroscopias foram obtidas a partir de um microscópio Shimadzu modelo SSX-550, que está localizado no laboratório de microscopia de Eletrônica de Varredura (LMEV) pertencente ao Instituto de Física e Química da UNIFEI. Na figura 13 é ilustrada a bancada com o microcomputador que recebe as imagens do microscópio, a câmara onde é inserida as amostras, acima dela a coluna que é atravessada pelo feixe de elétrons e o *Dewar* que recebe nitrogênio líquido para realização do EDS.

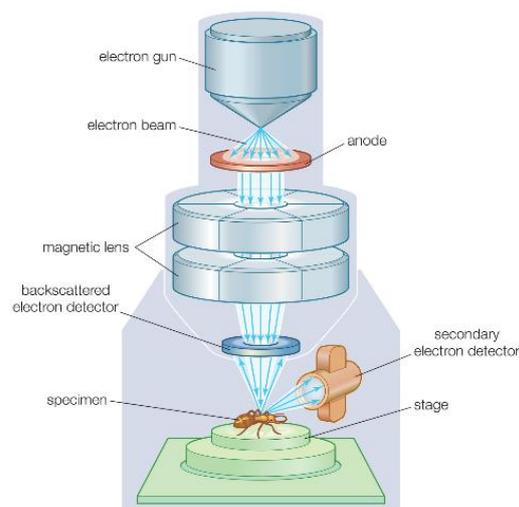
Esta técnica é fundamental na investigação da superfície de diversos tipos de materiais, sendo possível avaliar os aspectos topográficos e de composição das amostras e, isso pode ser feito com magnificações da ordem de milímetros até nanômetros. Devido a maneira da criação das imagens pelo microscópio, é possível ter uma visualização tridimensional, sendo útil para avaliar a estrutura superficial dos materiais. Além disso, esta técnica permite a realização de microanálises por EDS, que possibilita a identificação dos elementos químicos presentes na amostra, bem como o mapeamento deles sobre a superfície do material.



Figura 13 - Ilustração do aparato para realização das imagens de MEV e EDS.

O funcionamento do MEV consiste em um filamento de Tungstênio que é submetido a uma tensão da ordem de 50kV, o filamento então é aquecido e emite feixes de elétrons que por sua vez são guiados por uma coluna onde existe uma série de três lentes eletromagnéticas. Esse feixe ao colidir com a amostra, produz elétrons e fótons que são coletados por detectores e são convertidos em imagem pelo software do MEV (figura 14). Esse processo é realizado dentro de uma câmara em vácuo para evitar colisões dos elétrons com moléculas do ar.

Quando um feixe incide na amostra parte dos elétrons se difundem, constituindo um volume de interação, no qual os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens. Partículas resultantes desta interação que são espalhadas além da amostra podem atingir os detectores e assim, dependendo da energia que atingem o detector contribuem para a resolução espacial e formação das imagens.



© 2012 Encyclopædia Britannica, Inc.

Figura 14 - Ilustração do funcionamento do MEV. [54]

Dentre os sinais emitidos, contribuem para a formação das imagens os elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) e os elétrons retroespalhados (BSE – *Backscattering Electrons*). Elétrons secundários possuem energia inferior a 50 eV, e são de fácil detecção por apresentar baixa velocidade, em geral, são elétrons da banda de valência que pela baixa energia e proximidade com a superfície do material podem ser ejetados facilmente e possibilitam a visualização da topografia da amostra com boa profundidade e foco.

Em contrapartida elétrons retro espalhados apresentam energia mais elevada, e tornam-se mais difíceis de coletar, pois apresentam alta velocidade. Estes elétrons sofreram espalhamento elástico no material, e a intensidade do espalhamento está relacionada com o número atômico do átomo, quanto maior o número atômico, maior será o retro espalhamento. Com isso é possível identificar fases através do contraste entre tons de cinza em função do número atômico médio. Na figura 15 tem-se a imagem da superfície de uma amostra de ZnO/CdO crescida em Si, nesta imagem capturada por BSE, os tons diferentes de cinza podem ser interpretados como diferentes átomos que compõem o material, para auxiliar na identificação destes átomos é utilizado a técnica de EDS.

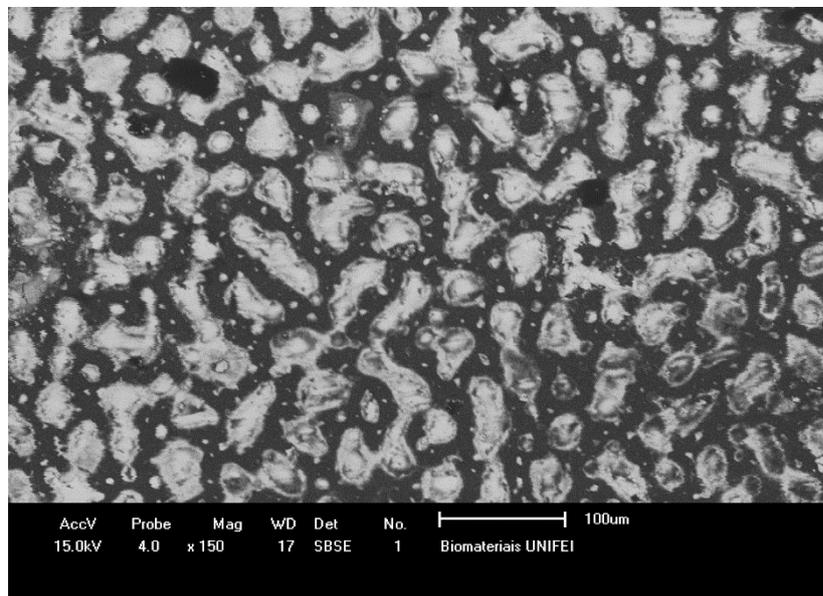


Figura 15 - Imagem obtida pelo detector BSE em uma amostra de CdO, os tons de cinza representam diferentes átomos na superfície do material.

Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) ou Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) é uma técnica não destrutiva na qual os raios-X característicos gerados a partir da interação feixe de elétrons e amostra, são analisados para proporcionar a composição

elementar da amostra na forma de espectros (histogramas) nos quais, elementos individuais podem ser identificados. Os picos nos espectros EDS correspondem a linhas de raios-X característicos de um elemento específico. Assim, os espectros proporcionam uma caracterização química qualitativa e quantitativa das amostras com elementos de número atômico  $Z > 3$ .

Basicamente, quando o feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra, elétrons que compõem a amostra são ejetados. Estes elétrons deixam uma vacância que é preenchida por um elétron de um orbital superior e, para que isso aconteça, um raio-X é emitido com energia igual a diferença de energia entre os orbitais adjacentes, sendo esta energia característica do elemento em que foi ejetado o elétron.

Os dois tipos de raios-X que resultam da interação entre o feixe de elétrons e a amostra são raios-X Bremsstrahlung, que significa "radiação de frenagem", e também são referidos como raios-X contínuos, e os raios-X característicos.

As energias dos raios-X característico permitem que os elementos que constituem a amostra sejam identificados, enquanto que as intensidades dos picos de raios-X característicos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificadas.

Em um EDS os raios-X são apresentados no espectro por ordem crescente de sua energia e do número atômico dos elementos que o compõem, conforme pode ser visto na figura 16.

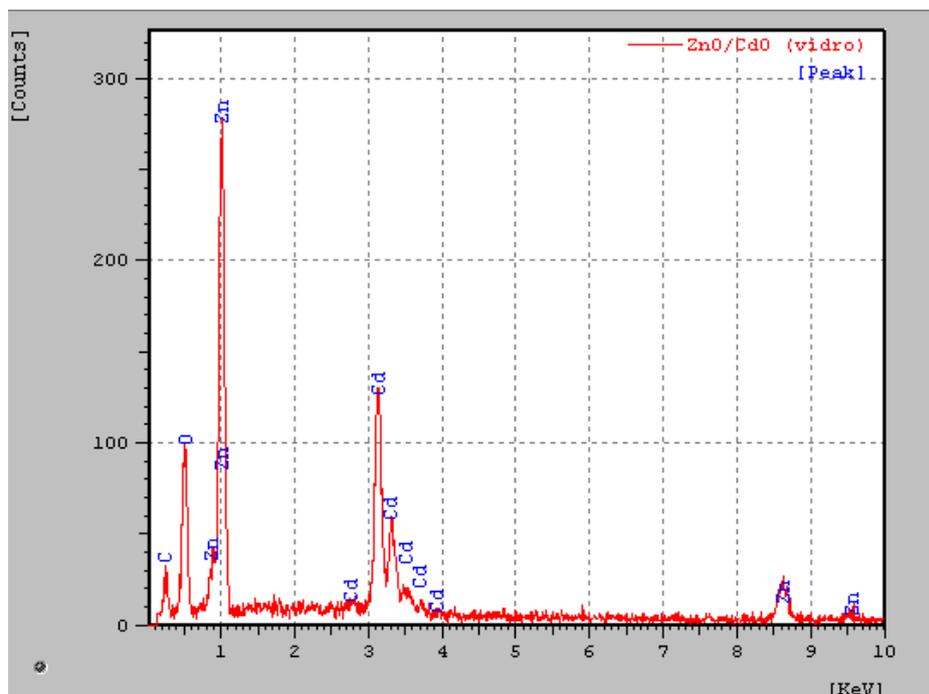


Figura 16 - Histograma obtido pela técnica de EDS de uma amostra de ZnO/CdO (vidro).

A partir das informações contidas no espectro de raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica.

### 3.6 Difração de Raios-X

Para complementar a caracterização morfológica das amostras utilizadas neste trabalho, foram realizadas medições de difração de raios-X (DRX) no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), localizado na UNIFEI. O equipamento utilizado é um difratômetro fabricado pela Panalytical, modelo X'Pert PRO conforme figura 17.



Figura 17 - Difratômetro de raios-X localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) UNIFEI.

Difração de Raios-X é um fenômeno em que um feixe de radiação é emitido e incide sobre uma amostra. Esta técnica é usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal.

Quando o ângulo de incidência do feixe ( $\theta$ ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos da amostra ( $d_{hkl}$ ) tem valores que satisfaçam a lei de Bragg ( $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ ), tem-se o registro de um pico no difratograma de raios-X.

Os raios-X difratados contêm informação sobre as posições dos átomos permitindo identificar a estrutura cristalina do material. Para uma amostra policristalina, a difração ocorre quando algum plano cristalográfico satisfaz a condição de difração, gerando-se vários picos no

espectro. A intensidade dos raios-X difratados depende da absorção de raios-X e do próprio material.

A resolução do difratograma depende basicamente da cristalinidade da amostra e das condições experimentais empregadas na análise. A resolução pode ser alterada variando o tempo de contagem e o passo. Porém este processo acarreta em considerável aumento do tempo de análise.

Empregou-se neste trabalho as seguintes condições experimentais: radiação Cu  $K\alpha$ ,  $20^\circ < \theta < 80^\circ$ , tempo de contagem de 2s, tensão do filamento 42kV, passo de  $0,05^\circ$ . A análise qualitativa dos difratogramas foi realizada por comparação aos padrões do JCPDS (*International Center for Diffraction Data*).

## Capítulo 4

### Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados das medições de magneto-transporte, caracterização morfológica e fotocondutividade nas amostras de ZnO/CdO crescidas sobre substrato de Si e vidro utilizando a técnica de spray-pirólise. Também é apresentada uma análise detalhada dos fenômenos observados utilizando os modelos teóricos descritos no capítulo 2. Observar-se-á que as propriedades elétricas sofrem alteração com a variação da temperatura, aplicação de campo magnético e com o tipo de substrato utilizado. É apresentado também uma investigação em filmes de CdO depositados sobre substrato de Si, e a influência do tratamento térmico sob atmosferas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> sobre as propriedades morfológicas e elétricas.

#### 4.1 Medições de Magnetotransporte para ZnO/CdO (Si) e ZnO/CdO (vidro)

A figura 18(a) apresenta a resistência elétrica longitudinal ( $R_{xx}$ ) para a heteroestrutura crescida em substrato de Si na faixa de temperatura de 1,8 K a 150 K. A resistência  $R_{xx}$  aumenta com o decréscimo de temperatura, evidenciando um comportamento isolante. Entretanto, ao invés de divergir conforme a temperatura diminui, a inclinação de  $R_{xx}$  tende a saturar entre 75 K e 25 K, o que indica que o transporte elétrico pode ocorrer em mais de um canal de condução. Além disso, para temperaturas abaixo de 10 K, a inclinação da curva  $R_{xx}$  muda drasticamente. Nesta mesma figura, é apresentada a resistência  $R_{xx}$  para a amostra crescida em vidro, é aparente a diferença no comportamento da resistência para esta amostra em comparação com a amostra crescida em Si, há uma suave queda da resistência com o decréscimo da temperatura até próximo de 60 K, mas torna a crescer após essa temperatura, este comportamento é similar ao encontrado para filmes de Zn<sub>25</sub>Cd<sub>0,75</sub>O [22], indicando que a condução elétrica em amostras crescidas em vidro é dominada pelo CdO que está difundido sobre a superfície da amostra conforme é visto na próxima seção.

A figura 18(b) apresenta a magnetorresistência (MR) na faixa de temperatura de 1,8 K a 6,0 K onde a dependência de  $R_{xx}$  com o campo magnético apresenta um comportamento anômalo. Para temperaturas de 6,0 K, 3,2 K e 2,5 K observa-se MR negativa para campos entre  $-2 \text{ T} < B < 2 \text{ T}$ . Em 4,2 K e 1,8 K é possível observar MR positiva para baixos campos. De fato,

nesta temperatura, a taxa  $dR_{xx}/dT$  assume um mínimo, indicando a existência de um mecanismo adicional de transporte abaixo deste ponto. A MR negativa indica a presença do efeito de localização fraca, que também se manifesta com um aumento na resistência elétrica com a queda de temperatura e deve ser a razão pelo rápido aumento em  $R_{xx}$  após 10 K [60]. As curvas de MR apresentadas na figura 18(b) apresentam, além do efeito de localização fraca em baixo campo, uma composição de efeitos que incluem oscilações Shubnikov-de Haas, efeitos parabólicos clássicos e componentes lineares originados da desordem presente nos filmes [61,62]. Desta forma, para uma análise mais precisa das oscilações presentes nestas curvas para campos mais altos, aplicamos a segunda derivada da resistência longitudinal em relação ao campo magnético  $d^2R_{xx}/dB^2$ .

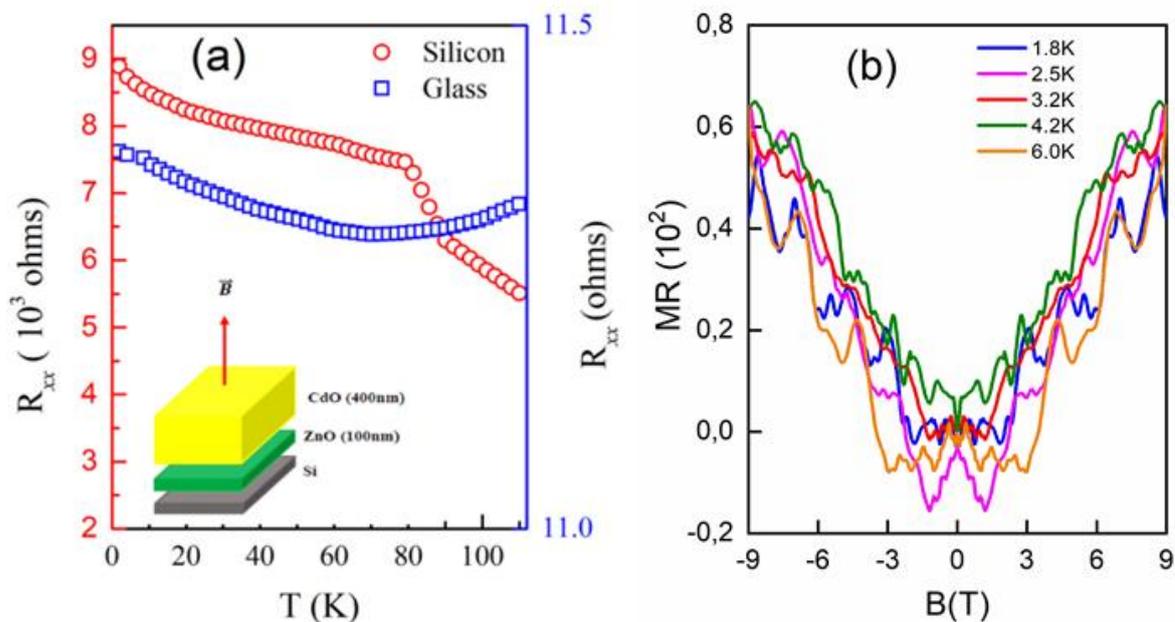


Figura 18 – (a) Resistência elétrica longitudinal ( $R_{xx}$ ) em função da temperatura para ZnO/CdO na faixa de temperatura de 1,8K – 60,0K para a amostra crescida em substrato de Si e vidro. O *inset* inferior ilustra a composição das amostras e a seta vermelha o sentido do campo magnético. (b) Magnetorresistência (MR) na faixa de 1.8K – 6,0K para a amostra crescida em Si.

A figura 19(a) apresenta a curva de  $d^2R_{xx}/dB^2$  para  $T = 4,2$  K onde é possível perceber um padrão de batimento para  $B > 6$  T, evidenciado um efeito Shubnikov-de Haas (SdH). Esse efeito pode indicar a presença de um gás de elétrons bidimensional (2DEG – 2 *dimensional Electron Gas*) formado na interface da heteroestrutura que domina o transporte nesta região. O *inset* apresenta um esquema da formação de um 2DEG na camada de depleção na interface entre ZnO/CdO, que pode ser responsável pelas oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH) [63]

A figura 19(b) apresenta as curvas de  $d^2R_{xx}/dB^2$ , para as temperaturas de 1,8, 2,5, 3,2 e 4,2 K em função de  $1/B$  que decrescem com a diminuição da temperatura. Nota-se que em 1,8 K as oscilações estão ausentes. Além disso, para temperaturas mais altas, não são observadas oscilações, indicando que este estado existe apenas para  $T < 6,0$  K, região de provável atuação de um canal de condução mais efetivo.

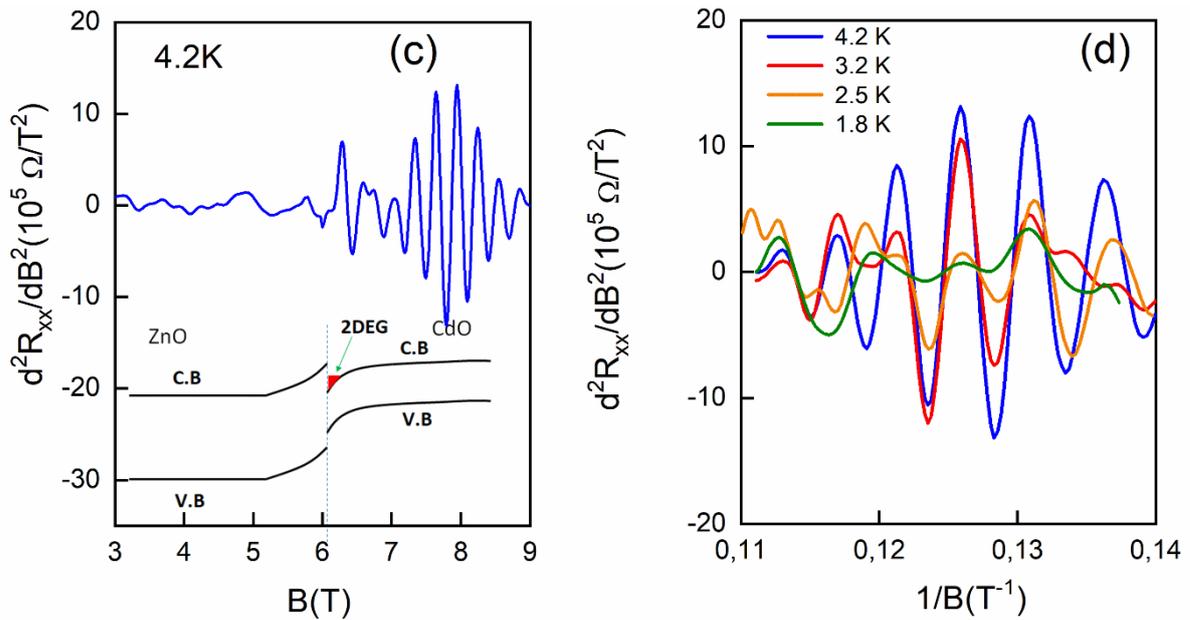


Figura 19 – (a) Valores de  $d^2R_{xx}/dB^2$  em função do campo  $B$ , para  $T = 4.2$  K, onde a presença de batimentos é clara para  $B > 6$  T. (b)  $d^2R_{xx}/dB^2$  em função de  $1/B$  incluindo outras temperaturas em regiões de altos campos onde é possível verificar que as amplitudes de oscilação não seguem uma dependência clara com a temperatura.

A figura 20(a) apresenta a comparação entre  $d^2R_{xx}/dB^2$  e  $d^2R_{xy}/dB^2$  em função do campo magnético em  $T = 4.2$  K, onde  $d^2R_{xy}/dB^2$  foi obtido a partir da curva da magnetorresistência transversal  $R_{xy}(B)$ . É possível observar que os máximos e mínimos das oscilações longitudinais e transversais estão bem próximos, o que indica a presença de uma superfície de Fermi bem definida e o efeito é isotrópico. Em contraste com a amostra crescida em Si, para a heteroestrutura crescida em substrato de vidro, uma MR negativa é observada para campos entre 0 e 9 T a temperatura de 4,2 K conforme figura 20(b). Em consequência disto, tem-se que  $d^2R_{xx}/dB^2$  a 4,2 K não apresenta evidências de padrões de batimento. Portanto, nesta amostra, não há formação de um 2DEG.

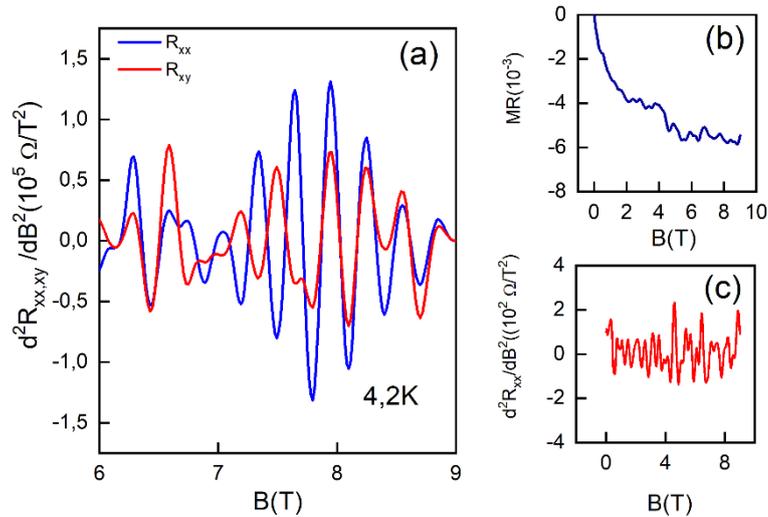


Figura 20 - (a) Comparação entre  $d^2R_{xx}/dB^2$  e  $d^2R_{xy}/dB^2$  em função de  $B$ , em 4,2 K, é possível observar que os máximos e mínimos das oscilações são bem próximos. b) MR a 4,2 K para ZnO/CdO crescida em vidro, onde é observada MR negativa de 0T - 9T. c)  $d^2R_{xx}/dB^2$  também a 4,2 K, não apresentando padrões de oscilação.

Como a amplitude das oscilações em  $R_{xx}$  são maiores que em  $R_{xy}$ , para a amostra crescida em Si, as análises seguintes serão de acordo com  $R_{xx}$ .

Utilizando a transformada rápida de Fourier (FFT – *Fast Fourier Transform*) nas curvas  $d^2R_{xx}/dB^2$  em função de  $1/B$  apresentadas na figura 18(b) é possível obter as frequências responsáveis pelas oscilações SdH, uma vez que essas oscilações têm periodicidade em  $1/B$ . Na figura 21(a) é apresentado os valores obtidos para FFT dos dados apresentados nas curvas da figura 19(b), sendo possível identificar uma frequência dominante de  $f = 75,7$  T. A partir deste valor é possível estimar a concentração de bidimensional de portadores aplicando  $k_F = (2ef/\hbar)^{1/2}$  [64], onde  $k_F$  é vetor de onda de Fermi,  $e$  é a carga elementar,  $f$  é a frequência e  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck. Com  $k_F$  calcula-se  $n_{2D} = k_F^2/4\pi$  [64,65], obtendo  $n_{2D} = 1,80 \times 10^{16} m^{-2}$ . Com o valor de  $n_{2D}$  é possível estimar o comprimento do 2DEG, considerando que  $n_{2D} = d \times n_{Hall}$  [66], onde  $n_{Hall}$  é a concentração de portadores obtidas a partir das medidas de efeito Hall. Foi obtido experimentalmente  $n_{Hall} = 4,8 \times 10^{24} m^{-3}$ , tendo então o valor para  $d \cong 3,8$  nm que corresponde a espessura do gás bidimensional de elétrons confinado na camada de depleção. Este valor para concentração de portadores está de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [67-71].

Também é possível calcular a massa ciclotrônica dos portadores de carga a partir do decaimento da amplitude da curva de FFT com a temperatura, usando a equação de Lifshitz – Kosevich (LK).

$$A_{\text{FFT}} = A_0 \left( \frac{2\pi^2 k_B m_c T}{e\hbar \bar{B}} \right) / \sinh \left( \frac{2\pi^2 k_B m_c T}{e\hbar \bar{B}} \right) \quad (4.1.1)$$

Em que  $A_0$  é uma constante de ajuste,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $e$  a carga elementar,  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck,  $m_c$  é a massa ciclotrônica efetiva,  $T$  a temperatura e  $\bar{B} = 1/\frac{1}{2} \left( \frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} \right)$  no qual  $1/B_1$  e  $1/B_2$  são os extremos do intervalo usado para realizar a FFT, neste caso o intervalo entre  $0,11\text{T}^{-1}$  e  $0,15\text{T}^{-1}$ . Com isso foi possível encontrar  $m_c/m_e \cong 0.51$ , como representado na figura 21(b). Este valor diverge de valores encontrados na literatura para algumas amostras baseadas em ZnO [70, 71], porém os métodos de crescimento, espessura dos filmes e composição são diferentes. Os valores de referência são apresentados na tabela 5.

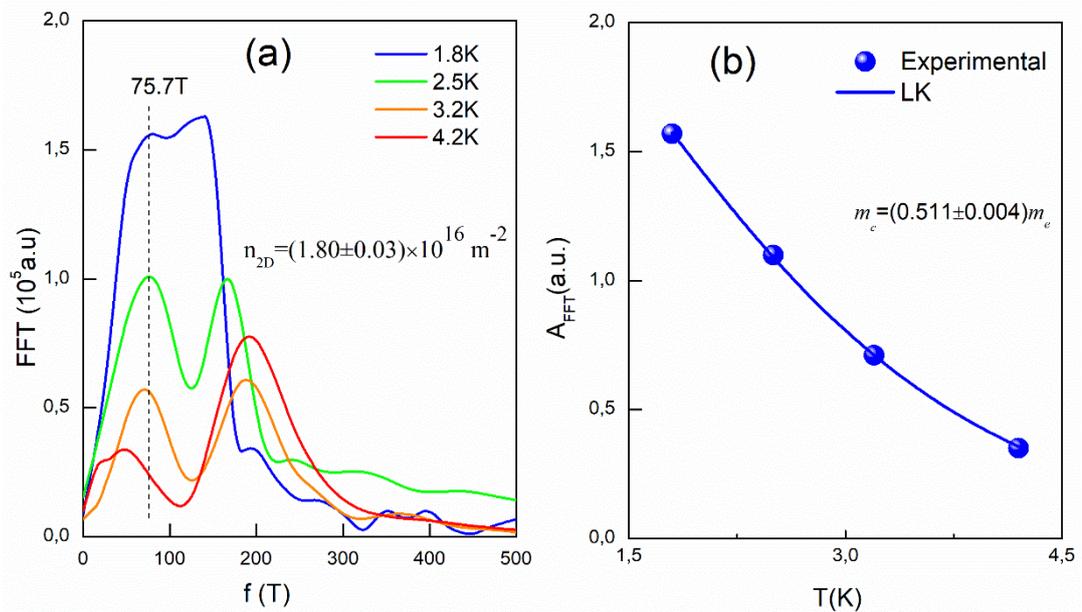


Figura 21 - a) Transformada de Fourier (FFT) nas curvas de  $d^2R_{xx}/dB^2$  em função de  $1/B$  é obtido as frequências responsáveis pelas oscilações periódicas em  $1/B$ . b) Massa ciclotrônica efetiva extraída a partir da dependência térmica das oscilações.

Tabela 5 - Valores de referência para massa efetiva encontrada na literatura.

	<b>A. Tsukazaki et al.<sup>[70]</sup></b>	<b>Y. Kasahara et al.<sup>[71]</sup></b>	<b>T. Edahiro et al.<sup>[72]</sup></b>
$m_c/m_e$	0,30	0,32	0,318

A partir destes resultados, foi realizada a caracterização morfológica utilizando microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de verificar a dependência da

magnetorresistência com a morfologia e qualidade cristalina das amostras crescidas sobre diferentes substratos.

## 4.2 Caracterização Morfológica para ZnO/CdO

A figura 22 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando detector de elétrons secundários - *Secondary Electrons* (SE) para a amostra ZnO/CdO crescida em substrato de Si. Na imagem 22(a) é utilizado uma magnificação de 80 vezes que abrange uma grande área da superfície da amostra. Nesta imagem é possível perceber regiões aglomeradas do depósito de ZnO/CdO pela técnica de spray pirólise que apresentam um aspecto rugoso do tipo “cúpula”, estas características são atribuídas às regiões hidrofóbicas restantes, mesmo na presença de óxido residual no topo dos substratos de Si [73]. Além disso, há também algumas partículas, que podem ser algum aglomerado que ocorreu durante o crescimento da amostra ou contaminante externo aderido à superfície. Na figura 22(b) é usada uma magnificação de 800 vezes para selecionar uma região a ser estudada pela técnica de EDS.

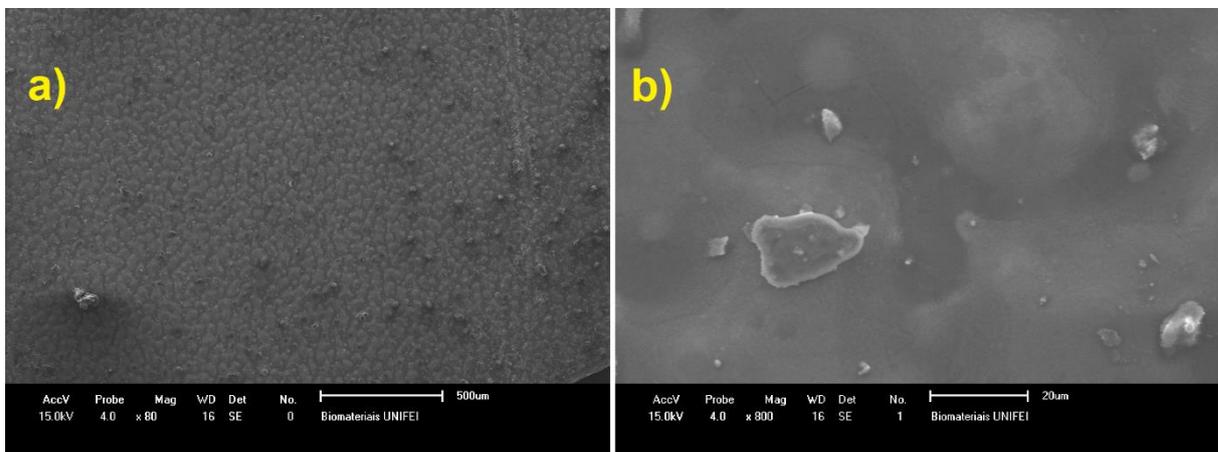


Figura 22 - Imagem de MEV utilizando detector de SE para amostra ZnO/CdO crescida em Si. Em (a) um aumento de 80 vezes e em (b) um aumento de 800 vezes.

Para evidenciar a deposição dos óxidos sobre o substrato, é utilizado o detector de elétrons retroespalhados - *backscattered electron* (BSE) para captar a imagem como mostrado na figura 23. A diferença notável de cor entre regiões da amostra neste tipo de imagem é devido a diferença de número atômico entre os elementos que compõem a superfície do material. Pode-se notar regiões de cores distintas que pode estar relacionada aos depósitos de CdO e ZnO, porém, neste caso não é possível afirmar que o depósito foi homogêneo.

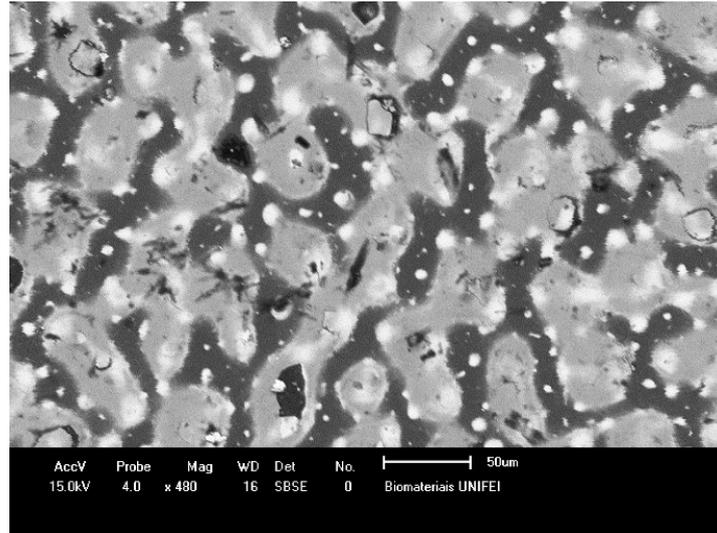


Figura 23 - Imagem obtida por BSE da superfície de ZnO/CdO (Si). A diferença notável de cor entre regiões da amostra neste tipo de imagem é devido a diferença de número atômico entre os elementos que a compõem.

Para confirmar a natureza dos elementos depositados sobre a superfície da amostra foi realizado o EDS. Conforme figura 24, é possível perceber uma maior contagem de átomos de Zn em comparação ao Cd, que é razoável, uma vez que o ZnO foi depositado sobre o CdO. Há também a presença dos elementos C, O e Si. A presença de carbono pode se dar por contaminação durante o manuseio da amostra, o oxigênio está presente na composição dos óxidos e Si é devido ao substrato, porém este último apresentou uma contagem alta, maior até que o Cd que é depositado sobre ele. Com isso, foi realizado um mapeamento da superfície da amostra, a fim de detectar como se dá a distribuição dos elementos sobre sua superfície.

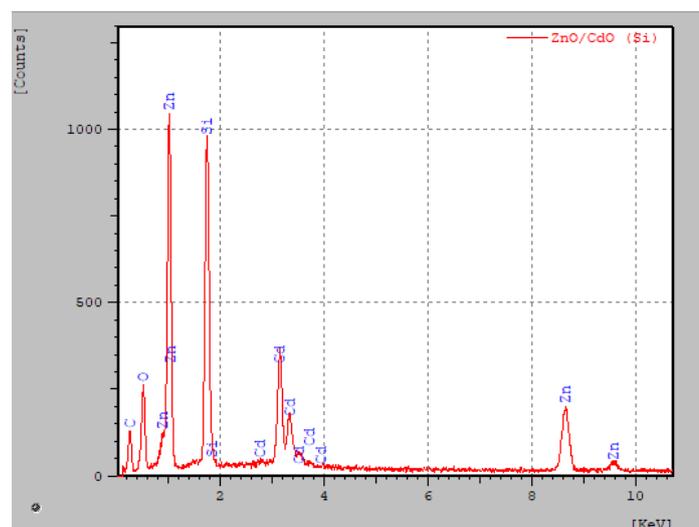


Figura 24 - Picos de EDS para a amostra de ZnO/CdO crescida em Si. São notados picos de Zn, Cd e O como o esperado. Tem-se uma grande contagem de Si, evidenciando falha no depósito dos óxidos sobre o substrato. Há também um pico menos pronunciado para o C, que pode ser devido a contaminação da superfície do material.

A figura 25 (a) mostra a região escolhida para o mapeamento da amostra. Foi escolhida uma região com boa resolução e diferença de relevo. Nota-se na figura 25 (b) que o oxigênio está bem distribuído sobre a superfície da amostra, já que ele faz parte da composição de ambos os óxidos de zinco e cádmio. Nas figuras 25 (c) e (d) são apresentados a distribuição dos elementos cádmio e zinco, respectivamente. Na comparação das duas imagens é evidente a menor quantidade de pontos que representam o Cd, uma vez que ele está depositado abaixo do Zn, que por sua vez cobre uma região maior sobre a amostra. Porém ainda há regiões escuras que são coincidentes tanto no mapeamento de Cd e Zn, o que pode estar relacionado a uma falha no depósito dos filmes. Neste caso foi feito também um mapeamento para o átomo de Si já que é o substrato da amostra.

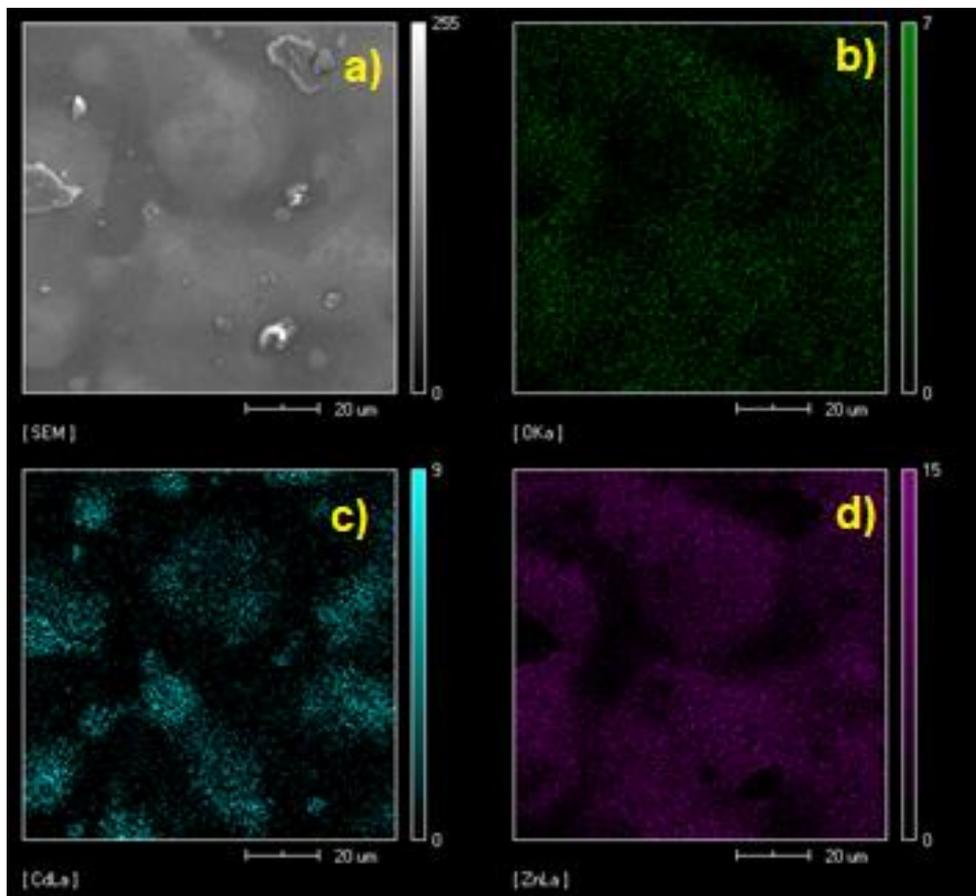


Figura 25 - Mapeamento da superfície da amostra ZnO/CdO (Si). Em (a) tem-se a imagem de MEV de uma região da superfície de ZnO/CdO (Si). (b) distribuição do elemento O na região selecionada. (c) distribuição de Cd é menos homogênea com algumas concentrações mais evidente. (d) distribuição de Zn sobre a amostra, com boa cobertura, mas ainda evidenciando algumas regiões escuras sem depósito.

A figura 26 mostra a comparação do mapeamento da superfície da amostra apresentada na figura 25, mas incluindo a identificação do Si na figura 26(b). Dessa forma, é possível identificar que as regiões escuras observadas na figura 25(a) correspondem ao substrato de silício. Assim, verificamos que o substrato não está totalmente recoberto pelo filme, possuindo regiões onde o Si é evidente.

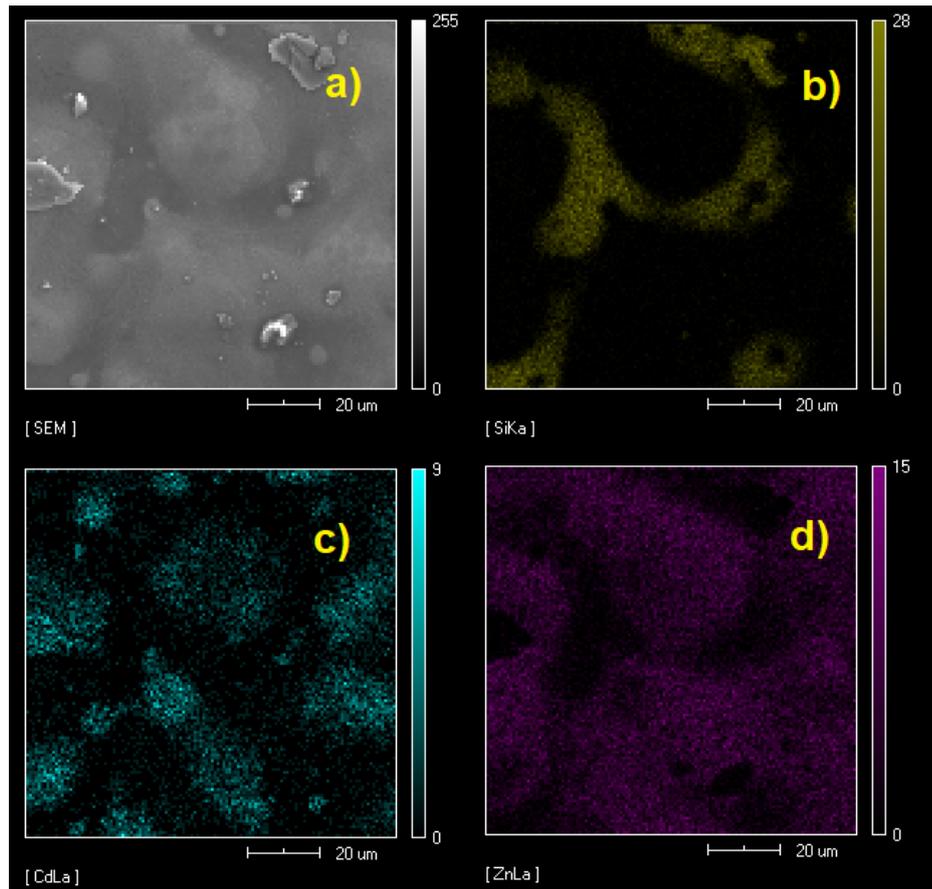


Figura 26 – Em (a) a imagem de MEV da região selecionada sobre a superfície de ZnO/CdO. Comparação do mapeamento para os átomos de (b) Si, (c) Cd, e (d) Zn, evidenciando o substrato de Si em amarelo coincide com as regiões escuras nos depósitos de Cd e Zn, confirmando que há regiões da superfície da amostra que não preenche totalmente o substrato.

A figura 27 mostra a comparação das imagens de MEV obtidas por detector de SE para a amostra crescida em vidro em (a) e em silício em (b), ambas com magnificação de 800 vezes. Nestas imagens, fica evidente a diferença no padrão de deposição dos óxidos sobre os substratos. Na figura 27(a) o depósito parece ter sido mais homogêneo e com aspecto mais rugoso em comparação com a amostra crescida em silício apresentada na figura 27(b), porém, aqui ainda não é possível afirmar que há a formação de uma heteroestrutura. Na figura 27(c) é apresentado o difratograma de raios-X para ambas amostras. Apesar de apresentar morfologias distintas, a estrutura cristalina é bastante semelhante, conforme apontado pelos difratogramas

de DRX na faixa de 25-65 graus. O caráter policristalino de CdO no padrão CFC (JCPDS 05-0640) é evidenciado, enquanto o ZnO apresenta simetria do tipo wurtzita (JCPDS 36-1451) como esperado.

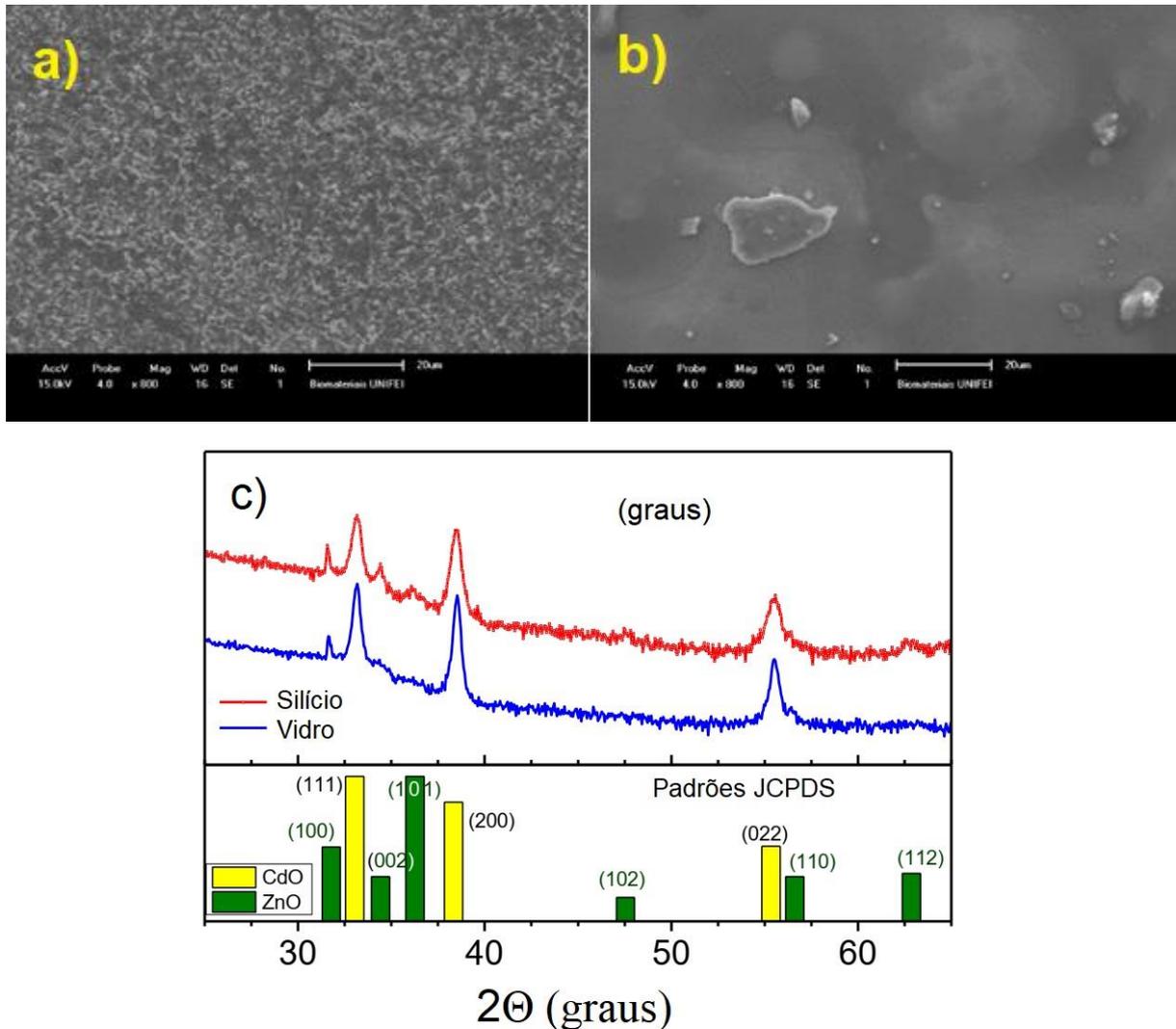


Figura 27 - Microscopia para ZnO/CdO utilizando detector SE na amostra crescida em vidro em (a) e a amostra crescida em Si em (b). Ambas imagens apresentam magnificação de 800 vezes, há uma relativa diferença na forma em que os óxidos se depositam sobre a superfície de cada substrato. Em (c) a comparação do DRX para as amostras crescidas em Si e vidro, apesar da morfologia distinta, a estrutura cristalina se mostra preservada para ambas amostras.

Para auxiliar na identificação de como se deu os depósitos dos óxidos sobre os substratos, foi feita imagens por detector de BSE, que está apresentado na figura 28. Como dito anteriormente, as diferenças de cores na imagem representam elementos químicos diferentes. É notado na figura 28(a) para a amostra crescida em vidro que há um domínio de um tom cinza claro na imagem em comparação com a figura 28(b) para amostra crescida em Si que apresenta

várias regiões distintas. Isso sugere que o depósito em substrato de vidro é uniforme, não revelando o substrato de vidro, e para identificar os elementos que estão presentes na imagem foi realizado o EDS e com ele foi feito o mapeamento da superfície da amostra.

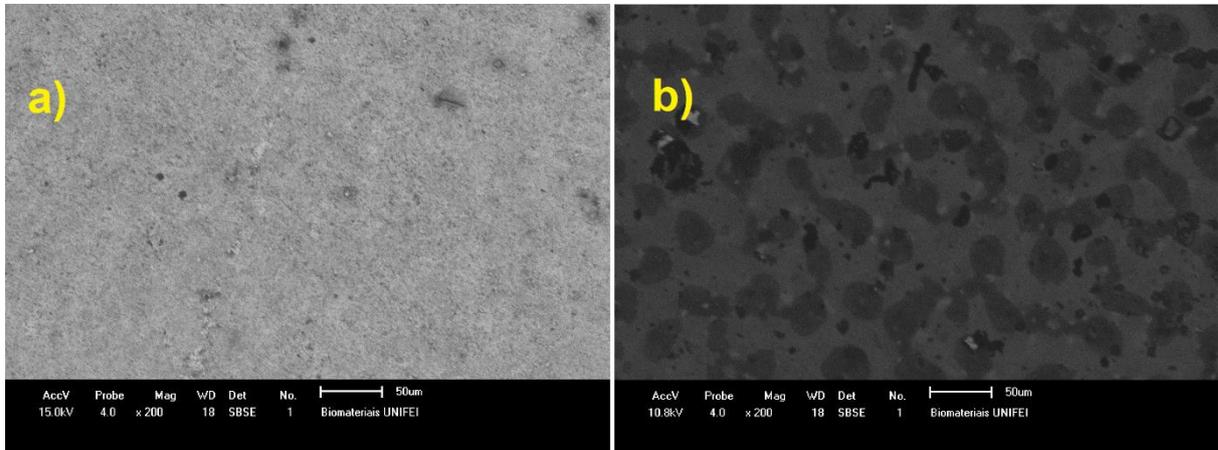


Figura 28 - MEV para ZnO/CdO utilizando detector BSE. Amostra crescida em vidro em (a) e amostra crescida em Si em (b). Há uniformidade nos tons de cinza para amostra crescida em vidro em comparação com a amostra crescida em Si que apresenta ilhas com cores diferentes sugerindo que o depósito em vidro é mais uniforme.

Na figura 29 tem-se o espectro obtido por EDS da superfície da amostra crescida em vidro. É possível identificar que os elementos estão depositados sobre o substrato de vidro de forma semelhante a amostra depositada sobre o Si, neste caso com a ausência do pico para o Si, mais uma vez é notado uma maior contagem para átomos de Zn. O aparecimento de átomos de carbono no espectro pode ser devido a contaminação durante o manuseio das amostras ou durante a limpeza antes de realizar as imagens de MEV. Com a confirmação dos elementos depositados sobre o substrato, foi utilizada a imagem de MEV da figura 30(a) para o mapeamento sobre a superfície.

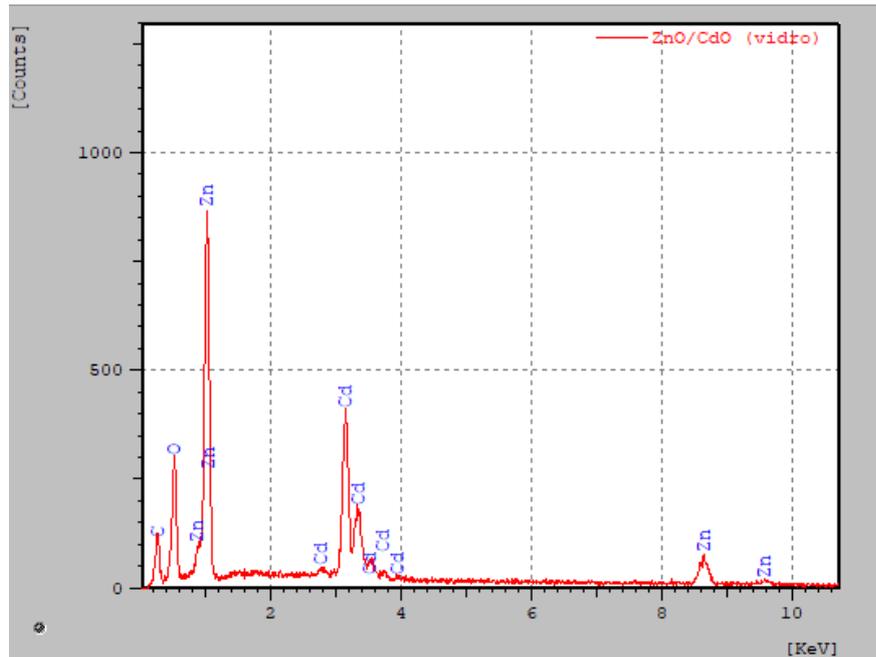


Figura 29 - Espectro de EDS para amostra ZnO/CdO crescida em vidro.

Na figura 30(b) é apresentado a distribuição do elemento O sobre toda superfície da amostra de forma homogênea, este depósito tem semelhança ao visto na figura 25(b). Na figura 30(c) o depósito de Cd também se apresenta de forma homogênea com exceção de duas pequenas regiões na parte superior da imagem, onde há escassez deste elemento. Na figura 30(d) o depósito de Zn se apresenta de forma semelhante ao Cd, e sem falhas. Apesar da notável diferença na forma em que o depósito dos óxidos se dá sobre os diferentes substratos, não é possível dizer se há a formação de uma heteroestrutura, já que as imagens se assemelham a uma distribuição homogênea de ambos os óxidos sobre o substrato de vidro de forma policristalina.

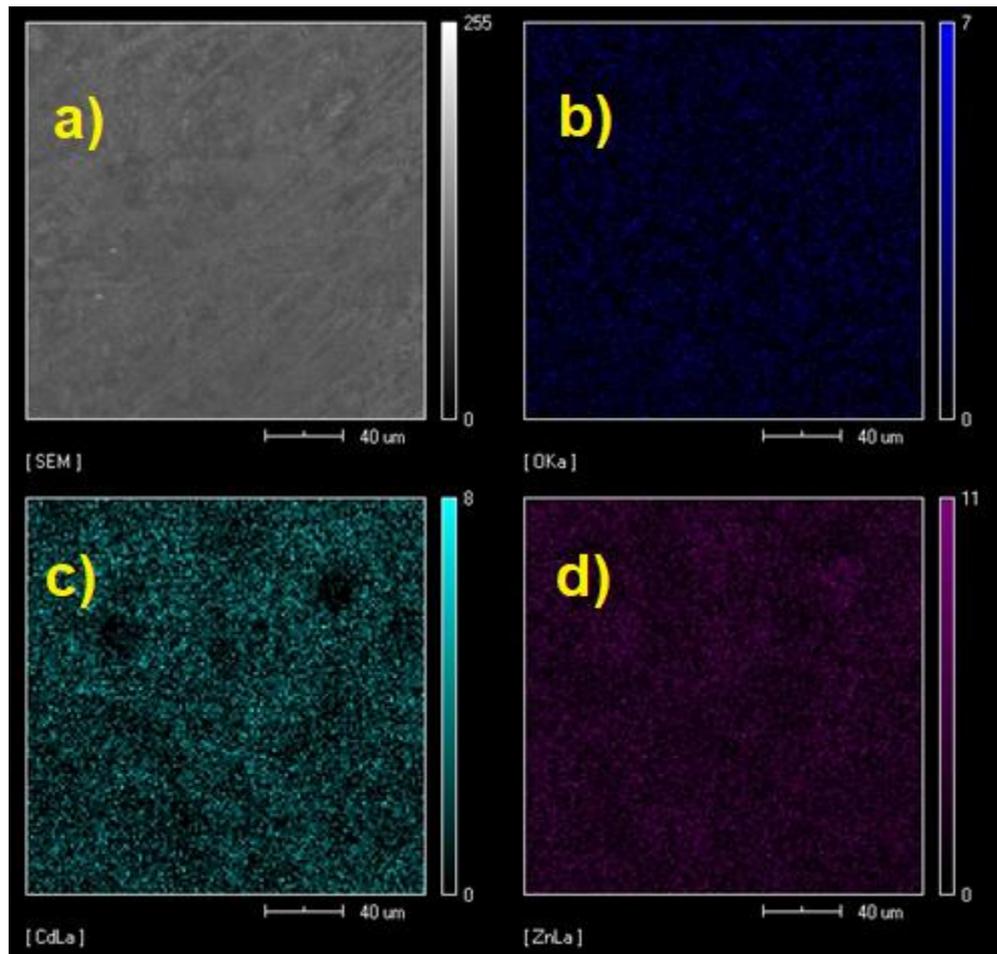


Figura 30 - Mapeamento da superfície da amostra crescida em vidro. Em (a) a imagem da superfície analisada, (b) distribuição do elemento O, (c) distribuição do elemento Cd e (d) distribuição do elemento Zn. O depósito dos óxidos parece ser mais homogêneo em comparação com a amostra crescida em Si.

Portanto, foi realizado também um mapeamento transversal das amostras na tentativa de identificar a formação de camadas de ZnO sobre CdO. Esse mapeamento pode ser observado na figura 31.

Na figura 31(a) tem-se a imagem do mapeamento transversal da amostra crescida sobre substrato de Si. Como já identificado no mapeamento da figura 26, o depósito dos óxidos sobre o substrato não é homogêneo, portanto a depender da região selecionada da seção transversal da amostra, há uma variação sobre a espessura e a forma que os óxidos se depositam sobre o substrato de Si, porém é possível observar nesta figura que há uma camada de ZnO em verde claro apontado pela seta, e sobre ela uma camada de CdO em cor vermelha. A cor ciano representa o substrato de Si. As cores azul e preta na parte superior da imagem, não correspondem a amostra, são referentes ao stub.

Na figura 31(b) é apresentado o mapeamento transversal da amostra crescida em vidro. Nesta imagem fica claro que não há formação de heteroestrutura, já que há uma mistura das

cores vermelha e verde que representam os elementos cádmio e zinco respectivamente. O substrato de vidro é representado pelas cores azul (oxigênio) e ciano (silício) que são elementos predominantes na formação do vidro.

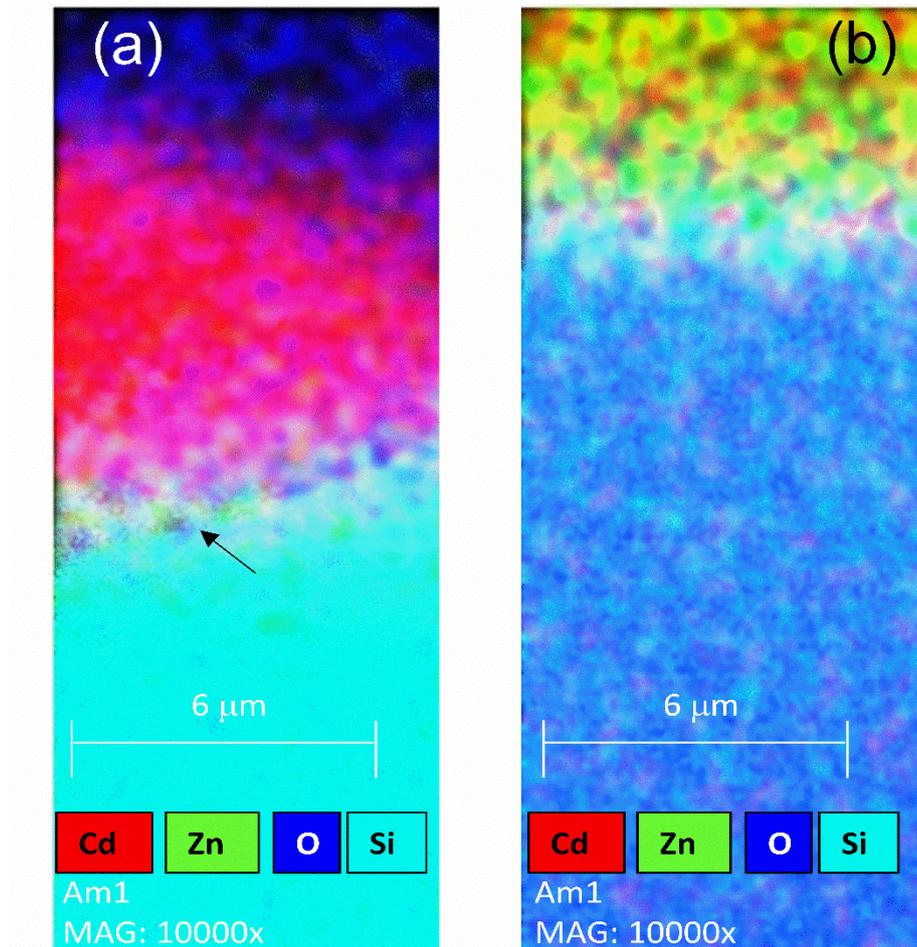


Figura 31 - Mapeamento transversal das amostras crescidas sobre Si em (a) e sobre o vidro em (b). Há uma evidente diferença na forma dos depósitos sobre cada substrato. Em (a) há uma distinta formação de camadas de CdO e ZnO, já em (b) não é possível afirmar que há formação de uma heteroestrutura.

Esta diferença na distribuição dos óxidos de zinco e cádmio sobre o substrato de vidro e Si, pode estar relacionada ao não aparecimento das oscilações durante as medidas de MR na amostra crescida em vidro, sugerindo que o tipo de substrato utilizado interfere na cristalinidade do material.

### 4.3 Caracterização Morfológica para amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>), CdO (N<sub>2</sub>)

Nesta seção é apresentada uma análise sobre o efeito do tratamento térmico sob diferentes atmosferas em filmes de CdO. As amostras foram todas crescidas sobre substratos de Si, pois, como verificado na seção anterior, esse substrato aumenta a qualidade cristalina dos filmes. Assim, são apresentados os aspectos topográficos com o auxílio das imagens de MEV de três amostras de CdO. Uma amostra não foi submetida a tratamento térmico e as outras duas foram tratadas termicamente, uma sob atmosfera de O<sub>2</sub> e outra sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Adicionalmente, para auxiliar no estudo das imagens da superfície destas amostras, foi realizado a espectroscopia por EDS e difração de Raios-X.

A figura 32 apresenta a comparação da superfície de três amostras distintas de CdO com aumento de 300 vezes no MEV. Na figura 32(a) é apresentada a superfície de CdO sem ser submetida a tratamento térmico. Nas figuras 32(b) e 32(c) são imagens de MEV para amostras que foram submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> respectivamente.

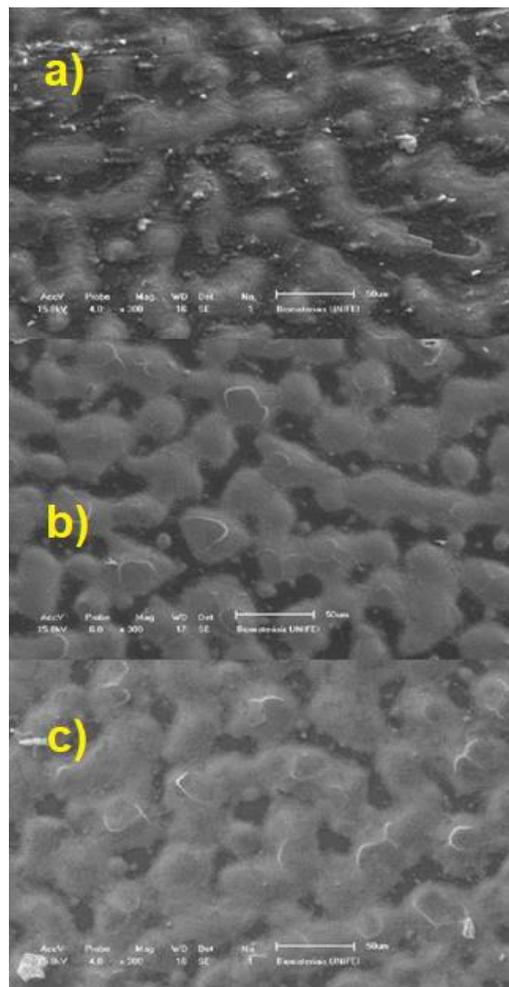


Figura 32 - Imagens de MEV da superfície de amostras de CdO em (a), CdO (O<sub>2</sub>) em (b) e CdO (N<sub>2</sub>) em (c) com aumento de 300x. A topologia da superfície destas amostras se assemelham ao visto nas imagens de MEV da amostra de ZnO/CdO (Si).

Verifica-se na figura 32(a) uma superfície mais irregular e com aspecto áspero e regiões escuras que correspondem ao substrato de silício, indicando que esse filme possui regiões que não foram cobertas pelo filme, semelhante a heteroestrutura estudada anteriormente. Em comparação, as amostras de CdO(O<sub>2</sub>), figura 32(b), e CdO(N<sub>2</sub>), figura 32(c), apresentam menos regiões escuras, indicando que o filme foi melhor distribuído nestas amostras. Além disso, as amostras CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>), apresentam superfícies sem aglomerados e com aspecto mais polido, ambas também revelam pequenas rachaduras em regiões aleatórias no depósito de CdO.

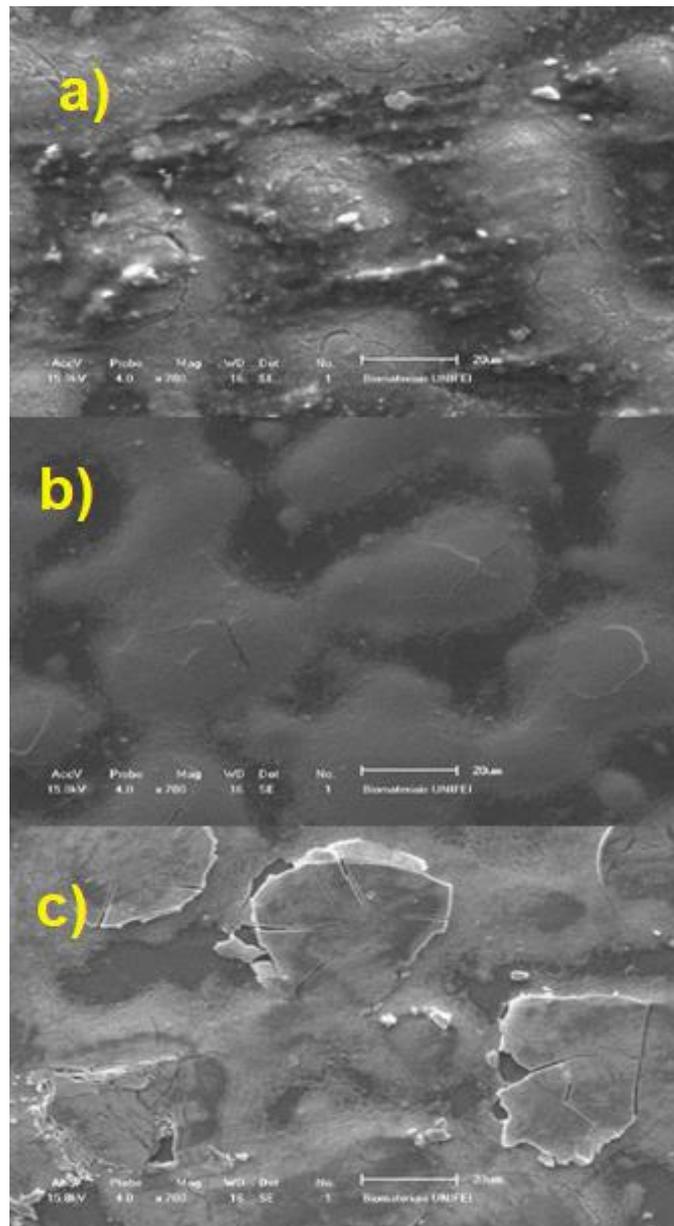


Figura 33 - Imagens de MEV com aumento de 700x para amostras de CdO em (a), CdO (O<sub>2</sub>) em (b) e CdO (N<sub>2</sub>) em (c). Há a presença de pequenas rachaduras nos depósitos dos óxidos nestas amostras.

A figura 33 apresenta imagens com aumento de 700 vezes, para verificar a evolução das rachaduras com o tipo de tratamento térmico. Na figura 33(a), na amostra sem tratamento térmico, não é verificada a presença de fissuras. Na figura 33(b), amostra tratada em atmosfera de oxigênio, as fissuras são evidentes. Na figura 33(c), amostra tratada em atmosfera de nitrogênio, observamos uma drástica alteração na superfície da amostra, com regiões onde o filme se destaca da superfície do substrato. É possível observar também na figura 33(c) que o depósito de CdO preenche melhor a superfície do substrato de Si, exibindo regiões com menos falhas no depósito do filme.

Na figura 34, tem-se a comparação da espectroscopia de EDS para as três amostras, todas apresentam picos para Cd, Si e O como esperado, há também a presença de carbono do mesmo modo que foi visto nas heteroestruturas. É evidente que apesar das três amostras apresentarem os elementos esperados, há variações nos valores de contagem.

Para a amostra de CdO o pico de Si é o mais pronunciado, seguido da amostra submetida ao tratamento térmico sob atmosfera de O<sub>2</sub> e por último a amostra de CdO(N<sub>2</sub>). Pelas imagens da figura 33 a amostra de CdO parece não preencher tão bem o substrato de Si em comparação as outras duas, por isso a maior contagem de átomos de Si.

A amostra sem tratamento térmico também apresenta os maiores picos para C e O, e isto pode ter relação com a superfície mais irregular desta amostra em comparação com as amostras submetidas ao tratamento térmico.

Para o elemento Cd, a amostra CdO(N<sub>2</sub>) apresenta o maior pico, seguida da amostra de CdO e CdO(O<sub>2</sub>). Essa diferença na contagem dos elementos pode ser devido a forma aleatória que a técnica de *SP* faz o depósito de CdO sobre o substrato e também depende da região escolhida sobre a amostra para realizar o EDS, No entanto, a técnica de EDS confirma os elementos depositados sobre o substrato de Si e, este resultado será levado em consideração na caracterização por efeito Hall.

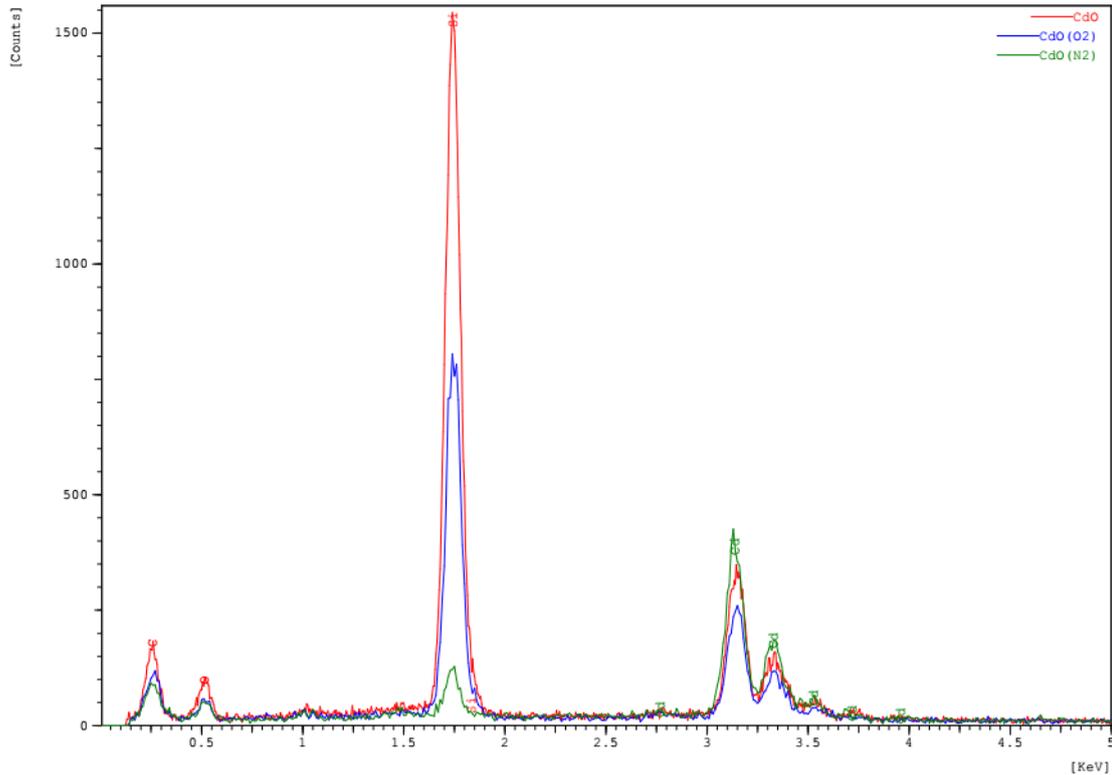


Figura 34 - Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para as amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>). Estão presentes os elementos, C, O, Si e Cd. A diferença na contagem para picos do mesmo elemento pode estar relacionada a não uniformidade no depósito do CdO sobre a superfície do substrato de Si e a escolha da região para análise de EDS.

O difratograma de raios X para as amostras de CdO é apresentado na figura 35. Os picos de difração observados nos filmes de CdO, correspondem à estrutura cristalina CFC conforme o padrão JCPDS 01-075-0591 indicado na figura. Pode-se notar que todas as amostras são de natureza policristalina e a intensidade do pico (002) é maior em relação aos outros picos do espectro, é notado também um pico em (331) que corresponde ao substrato de Si.

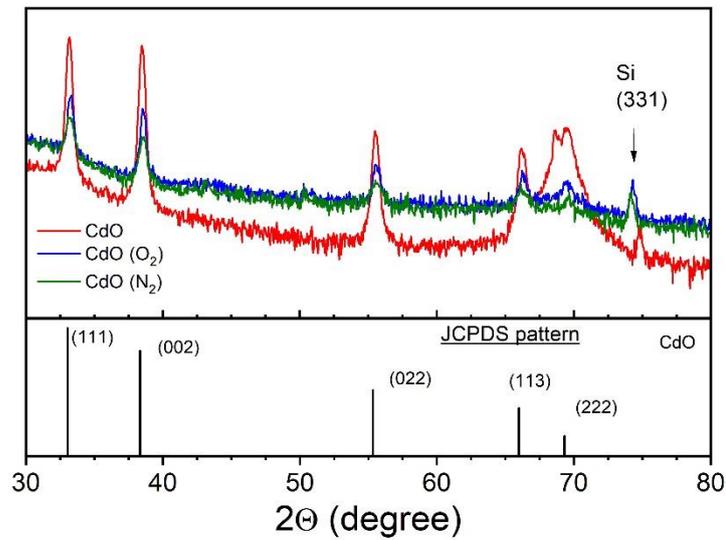


Figura 35 - Difratoograma de raios-X para as amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>).

O tamanho de cristalito das fases presentes foi calculado pela Equação de Scherrer [75] (4.3.1). Seu valor representa o diâmetro médio dos cristalitos perpendiculares aos planos difratados. Para o cálculo, foi usado o pico de maior intensidade apresentado no difratograma. Na tabela 4, tem-se os valores encontrados para  $D_{hkl}$  e  $FWHM$ .

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (4.3.1)$$

Tem-se,

$D_{hkl}$  = tamanho de cristalito de uma determinada fase, do pico de maior intensidade difratado na direção  $hkl$ ;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;

$FWHM$  = largura do pico a meia altura;

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg;

$K$  = constante de Scherrer;

É esperado que menores valores para  $FWHM$  reflita em maiores valores de tamanho de cristalitos o que é apresentado na tabela 4.

Tabela 4 - Tamanho dos cristalitos e largura meia altura referentes ao DRX dos óxidos de cádmio.

	$D_{hkl}(\text{nm})$	FWHM
<b>CdO</b>	14,6	0,60
<b>CdO (O<sub>2</sub>)</b>	19,5	0,45
<b>CdO (N<sub>2</sub>)</b>	18,9	0,46

A amostra submetida a tratamento térmico sob atmosfera de O<sub>2</sub> apresentou o maior valor para o tamanho do cristalito, seguida da amostra submetida a tratamento térmico em atmosfera de N<sub>2</sub>. Como dito no capítulo 3.1, o tratamento térmico tende a melhorar a cristalinidade dos filmes através do aumento no tamanho dos cristalitos [76, 73], e isto é de interesse, pois o tamanho do cristalito pode causar influencia na mobilidade eletrônicas [78-80], como é visto na próxima seção.

#### 4.4 Caracterização Elétrica por Efeito Hall para amostras de CdO, CdO (O<sub>2</sub>) e CdO (N<sub>2</sub>)

Para verificar a influência das diferentes atmosferas nas propriedades elétricas nos filmes de CdO, CdO (O<sub>2</sub>), CdO (N<sub>2</sub>), foi realizada a caracterização elétrica por efeito Hall em função da temperatura.

Na figura 36(a) são apresentadas as curvas de resistividade elétrica ( $\rho$ ) em função da temperatura para as amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) na faixa de 77 até 300 K. Nesta figura é possível verificar que a resistividade é maior na amostra de CdO sem tratamento térmico, apresentando um comportamento metálico. A amostra submetida a tratamento térmico com O<sub>2</sub> apresenta valores de resistividade próximos da amostra sem tratamento térmico. Entretanto, a amostra com tratamento térmico em atmosfera de N<sub>2</sub> apresenta valores com uma ordem de grandeza menores que os encontrados para as demais amostras, não evidenciando mudanças significativas com variação da temperatura. Essa variação da resistividade pode estar relacionada a deposição dos óxidos sobre a superfície dos substratos que pode ser visualizada nas figuras 36(b), (c) e (d).

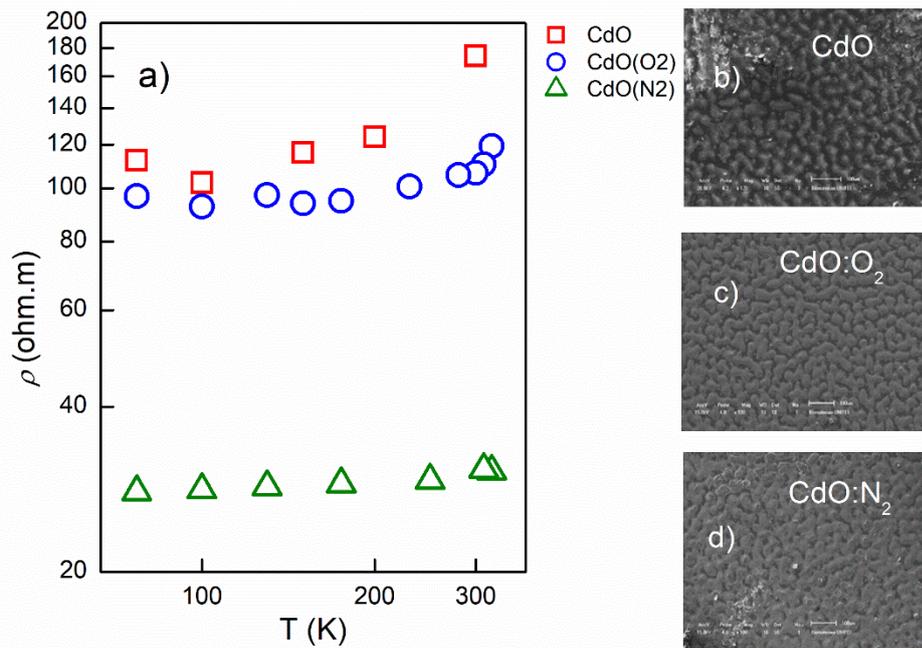


Figura 36 – (a) Resistividade em função da temperatura para amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) na faixa de 77 até 300 K. Imagens de MEV com aumento de 100 vezes para amostras de CdO em (b), CdO(O<sub>2</sub>) em (c) e CdO(N<sub>2</sub>) em (d).

A amostra de CdO sem tratamento térmico na figura 36(b) apresenta uma superfície com ilhas desconectadas e também menos preenchida com o depósito do óxido de cádmio. Já as amostras de CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) nas figura 36(c) e 36(d) respectivamente, apresentam uma maior coalescência devido ao tratamento térmico na presença dos gases, e isto pode estar diretamente relacionado ao menor valor na resistividade destas amostras.

Na figura 37(a) é apresentada a mobilidade dos portadores de carga em função da temperatura para as amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) na faixa de 77 até 300 K. A amostra de CdO apresenta a menor mobilidade entre as três amostras analisadas, seguida da amostra CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>). Nas figuras 37(b), (c) e (d) são apresentadas as imagens do mapeamento da superfície das amostras para o elemento Si. Levando em consideração essas imagens, pode-se relacionar a menor mobilidade para a amostra de CdO com o menor preenchimento da superfície pelo depósito do óxido, que fica evidente pelas regiões em amarelo na figura. Deste modo, as figuras 37(c) e 37(d) apresentam respectivamente menos áreas expostas do substrato de Si. Levando-se em consideração que a mobilidade de portadores pode ser prejudicada pela ausência de material depositado sobre o substrato, pode-se relacionar a menor mobilidade na amostra de CdO com a maior exposição do substrato nesta amostra.

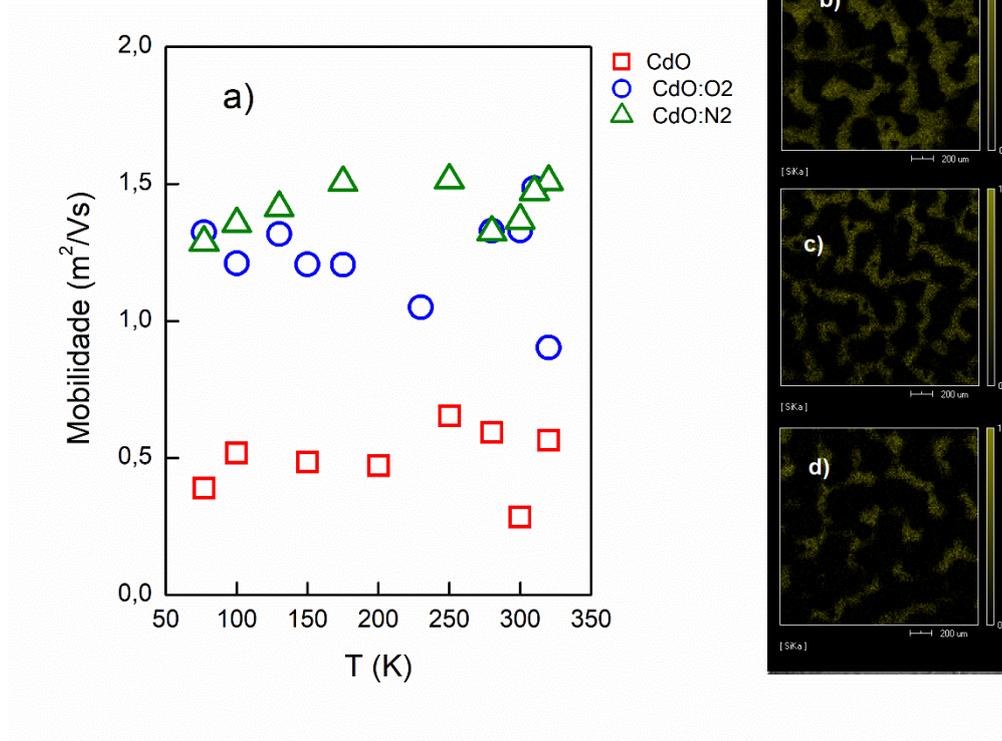


Figura 37 – (a) Mobilidade em função da temperatura para amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>) na faixa de 77 até 300 K. Imagens de MEV com magnificação de 100 vezes para amostras de CdO em (b), CdO(O<sub>2</sub>) em (c) e CdO(N<sub>2</sub>) em (d). É possível perceber que há uma relação entre a maior mobilidade de portadores quando há menos contagem de Si nas imagens do mapeamento.

Na figura 38 tem-se a concentração de portadores de carga em função da temperatura para as amostras de CdO, CdO(O<sub>2</sub>) e CdO(N<sub>2</sub>). As amostras analisadas apresentaram uma alta concentração de portadores e estes são do tipo  $n$ , que está de acordo com o encontrado na literatura [76, 77]. A amostra CdO(O<sub>2</sub>) não apresentou variação significativa na concentração de portadores na faixa de temperatura analisada. A amostra de CdO(N<sub>2</sub>) apresenta a maior concentração de portadores que decrescem com o aumento da temperatura como esperado. Já a amostra sem tratamento térmico, apresenta uma diminuição na concentração de portadores entre 77K e 200K, e após isso um aumento, porém esta variação é relativamente pequena já que a concentração de portadores é da ordem de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Os resultados aqui apresentados, estão em concordância com trabalhos encontrados na literatura como A. Abdolazadeh Ziabari e F. E. Ghodsi [81] atribuem a melhoria na cristalinidade, aumento na concentração de portadores e aumento na mobilidade ao tratamento térmico em que seus filmes de CdO foram submetidos. Seval Aksoy *et al.* [82] também relatam diminuição no *gap* de energia em filmes de CdO e melhoria na cristalinidade relacionados ao tratamento térmico.

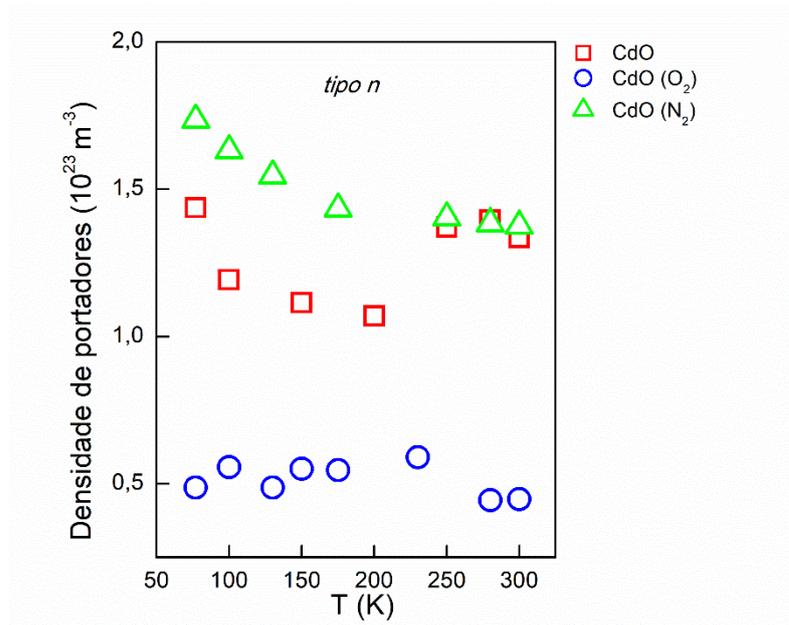


Figura 38 - Densidade de portadores em função da temperatura. As três amostras analisadas apresentam portadores do tipo *n* e alta concentração de portadores na ordem de  $10^{23}\text{m}^{-3}$ .

## 4.5 Fotocondução em amostras de CdO

Medidas de fotocondutividade foram realizadas nas amostras de CdO com o objetivo de investigar o papel dos defeitos em suas propriedades elétricas. Em um trabalho anterior [22], filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  crescido em substrato de vidro por spray pirólise revelou à temperatura ambiente amplitude de fotocondutividade negativa ( $\sigma/\sigma_0 < 1$ , onde  $\sigma_0$  é a condutividade sem luz) quando iluminado por um *LED* azul resultante do efeito dos estados de defeito nas taxas de geração/recombinação.

Medidas de fotocondutividade para as amostras estudadas neste trabalho são apresentadas na Figura 40(a) a temperatura de 10 K e 40(b) a temperatura de 3 K, as amostras foram iluminadas com um *LED* azul com comprimento de onda de 460 nm e intensidade de  $276 \mu\text{W}/\text{m}^2$  [83]. A partir da figura 40(a), pode-se observar que as três amostras analisadas apresentam efeito de fotocondução positiva ( $\sigma/\sigma_0 > 1$ ), ou seja, um aumento na condutividade na presença de luz. A condutividade normalizada aumenta rapidamente quando a luz é ligada, e a amostra que não foi submetida a tratamento térmico apresentou maior sensibilidade à luz, seguida da amostras submetidas a tratamento térmico  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  respectivamente. A menor resposta a iluminação nas amostras que foram submetidas a tratamento térmico, pode estar relacionada a níveis de defeito criados dentro *gap*, que capturam elétrons durante a promoção

da banda de valência para banda de condução, e com isso apresentam menor resposta a fotoexposição. É observado que na amostra tratada com  $N_2$  há uma persistência no efeito de fotocondutividade quando a luz é desligada, isto pode estar relacionado ao tempo em que a amostra ficou submetida a luz (por volta de 5 minutos) não ser suficiente para estabilização da fotocondutividade.

A Figura 40(b) mostra a fotocondutividade normalizada em função do tempo para as mesmas amostras, agora a temperatura de 3 K. Neste caso foi verificado o efeito de fotocondutividade negativa, agora com maior amplitude do efeito para a amostra submetida a tratamento térmico com  $O_2$ , que também apresentou persistência no efeito, mesmo após a interrupção da iluminação, seguida da amostra submetida a tratamento com  $N_2$  e por fim a amostra de CdO sem tratamento térmico.

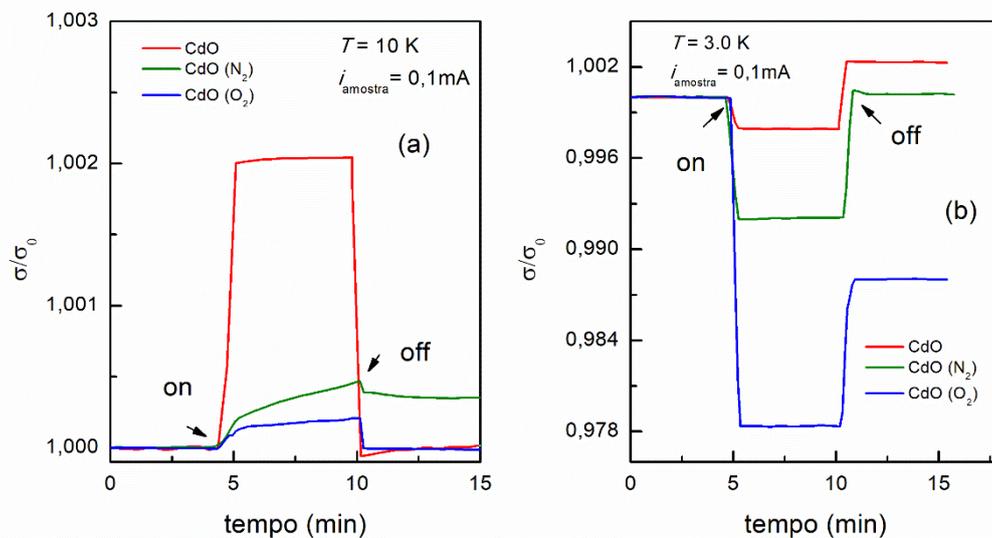


Figura 39 - Fotocondutividade em função do tempo na presença de luz azul. (a) em CdO, CdO( $O_2$ ) e CdO( $N_2$ ) a 10 K apresentam fotocondutividade positiva, e (b) em CdO, CdO( $O_2$ ) e CdO( $N_2$ ) a 3 K apresentam fotocondutividade negativa. As setas indicam os momentos em que a luz é ligada e desligada.

Em trabalhos anteriores Tavares *et al.* [47] e Pirralho *et al.* [84] relacionam o fenômeno de fotocondutividade negativa devido a defeitos localizados dentro do *gap* de energia que atuam como armadilhas (*traps*), mudando a relação de geração e recombinação de portadores. As amostras tratadas em atmosfera apresentaram maior amplitude no efeito de fotocondutividade negativa, alguns trabalhos relatam a influência do tratamento térmico na fotocondutividade, diminuindo a condutividade no material.

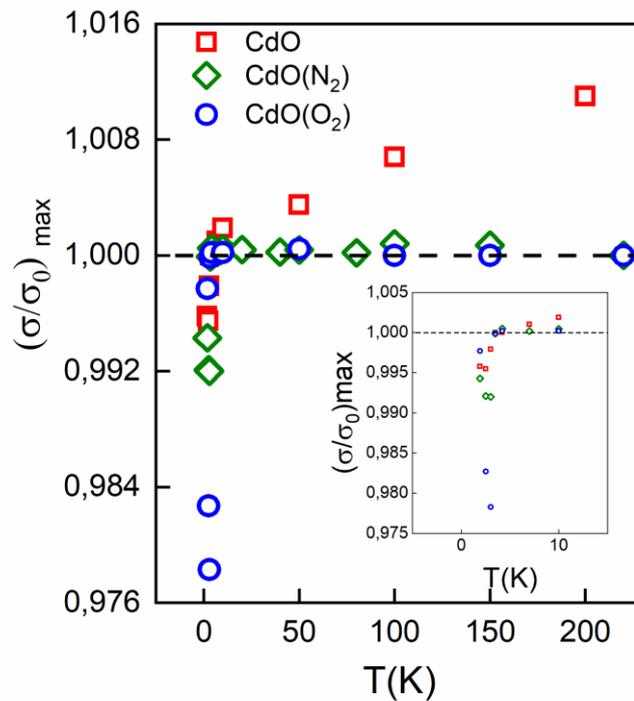


Figura 40 – Amplitudes máximas de fotocondutividade para CdO, CdO(N<sub>2</sub>) e CdO(O<sub>2</sub>) na faixa de temperatura de 1,8 K a 300 K sob luz azul. Há uma variação de fotocondutividade positiva para negativa com a diminuição da temperatura. Amplitude máxima da fotocondutividade para cada temperatura.

A Figura 41 apresenta a dependência da fotocondutividade normalizada na faixa de temperatura de 1,8 K a 300 K para as amostras de CdO, CdO(N<sub>2</sub>) e CdO(O<sub>2</sub>) submetidas ao LED azul. A partir dessa figura, pode-se observar que a fotocondutividade é negativa para as 3 amostras na faixa de temperatura entre 1,8 e 3,5 K. Para temperaturas acima de 3,5 K as amostras de CdO(N<sub>2</sub>) e CdO(O<sub>2</sub>) não apresentaram mudanças significativas com a variação da temperatura. Já a amostra de CdO sem tratamento térmico apresenta um aumento linear na amplitude de fotocondutividade positiva com o aumento da temperatura, neste caso o aumento no efeito de fotocondutividade em relação a temperatura pode ser devido a excitação térmica que ajuda na promoção de portadores da banda de valência para banda de condução.

## Capítulo 5

### Conclusões

Este trabalho consistiu no estudo de magnetotransporte em filmes de ZnO/CdO, crescidos sobre substratos de vidro e silício, utilizando a técnica de spray pirólise, bem como a caracterização morfológica de sua superfície.

Foram realizadas medidas de MEV, EDS, DRX para caracterização morfológica das amostras, e com isso determinar como a diferença de substrato pode influenciar na caracterização elétrica.

Foram realizadas medidas de magnetotransporte para investigar a origem das oscilações SdH observadas em heteroestrutura ZnO/CdO crescida em Si. As curvas de MR para a amostra crescida em substrato de Si exibiram oscilações SdH devido a formação de um gás bidimensional de elétrons na região de depleção localizada entre as camadas de ZnO e CdO e, com isso, foi possível estimar a concentração de portadores e a massa efetiva nesta amostra. Porém este efeito não foi encontrado para a amostra crescida em vidro, levando a hipótese de que o substrato influencia na cristalinidade para a formação de uma heteroestrutura, o que deve ser levando em consideração para o crescimento deste material.

Foram estudadas a influência do tratamento térmico em amostras de CdO submetidas a atmosferas de gases  $O_2$  e  $N_2$  em comparação com amostra sem tratamento térmico. Estas amostras também foram submetidas a investigação sobre a morfologia através de MEV, EDS e DRX, que sugerem haver influência do tratamento térmico em atmosferas nas propriedades morfológicas das amostras no sentido de melhorar a cristalinidade dos filmes.

Nas medições de efeito Hall, foram obtidos a resistividade, mobilidade e concentração de portadores nas amostras de CdO, e estes parâmetros também são influenciados quando as amostras são submetidas a tratamento térmico. As amostras submetidas ao tratamento térmico em atmosferas apresentaram menores valores de resistividade e maior concentração de portadores, essas características podem ser de interesse em futuros estudos e aplicações destes materiais. Nestas amostras também foi realizado um estudo sobre fotocondução. É levantada a hipótese de que as amostras submetidas a tratamento térmico criam *traps* dentro da banda proibida que influenciam na fotocondução nestes materiais. Porém estes resultados precisam ser melhor compreendidos.

Como perspectivas futuras, seria interessante estudar as propriedades de fotocondução na heteroestrutura de ZnO/CdO com variação da temperatura. Adicionalmente, é interessante estudar as consequências do tratamento térmico para diferentes temperaturas e atmosferas nas propriedades estruturais e elétricas dos filmes de CdO.

## Referências Bibliográficas

- [1] L. R. Jiang, J. P. Liu, A. Q. Tian, Y. Cheng, Z. C. Li, L. Q. Zhang, S. M. Zhang, D. Y. Li, M. Ikeda, H. Yang. GaN-based green laser diodes. *J. Semicond.* 37(11): 111001, (2016).
- [2] S. T. Tan *et al.*, *n*-ZnO /*n*-GaAs Heterostructured White Light-Emitting Diode: Nanoscale Interface Analysis and Electroluminescence Studies. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 57, no. 1, pp. 129-133, Jan. (2010).
- [3] G. E. Stillman, V. M. Robbins and N. Tabatabaie. III-V compound semiconductor devices: Optical detectors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 11, pp. 1643-1655, Nov. (1984).
- [4] M. Idrees, et al. Optoelectronic and solar cell applications of Janus monolayers and their van der Waals heterostructures. *Phys. Chem. Chem.Phys.* 21, 18612, (2019).
- [5] Zh. I. Alferov. The Double Heterostructure: Concept and its applications in Physics Electronics and Thecnology. *Nobel Lecture.* 413-441, (2000).
- [6] R. L. Call, N. K. Jaber, K. Seshan, J. R. Whyte Jr. Structural and electronic properties of three aqueous-deposited films: CdS, CdO, ZnO, for semiconductor and photovoltaic applications. *Solar Energy Materials.* 2; 373-380. (1980).
- [7] Sang Kyoo Lim, Sung-Ho Hwang, Soonhyun Kim, Hyunwoong Park. Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor. *Sensors and Actuators B.* 160; 94–98. (2011).
- [8] R. Saravanan, F. Garcia, et al. ZnO/CdO nanocomposites for textile effluent degradation and electrochemical detection. *Journal of Molecular Liquids.* 209; 374-380, (2015).
- [9] Tadatsugu Minami. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology.* 20; S35–S44. (2005).

- [10] Mourao, H. a. J. L.; Avansi Junior, W.; Ribeiro, C.; Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B. *Mater. Chem. Phys*, 524-532, (2012).
- [11] Kong, L.; Jiang, Z.; Lai, H. H.; Nicholls, R. J.; Xiao, T.; Jones, M. O.; Edwards, P. P. Unusual Reactivity of visible-light-responsive AgBr/BiOBr Heterojunction Photocatalysts *J. Catal.* 293, 116-125. (2012).
- [12] Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z.-X.; Tang, J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review; *Energy Environ. Sci*, 8, 731-759. (2015).
- [13] Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X.; Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5234-5244. (2014).
- [14] F. Rinaldi. Basics of Molecular Beam Epitaxy. *Annual Report, Optoelectronics Department, University of Ulm.* (2002).
- [15] F.H.Yang. Modern metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactors and growing nitride-based materials. *Materials, Technologies and Applications*, 27-65. (2014).
- [16] Lowndes, D. H., Geohegan, D. B., Puretzky, A. A., Norton, D. P., & Rouleau, C. M. *Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition. Science*, 273(5277), 898–903. (1996).
- [17] Pierre Gibart. Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth. *Rep. Prog. Phys.* (67) 667–715. (2004).
- [18] C. L. Carvalho, J. A. Varela. Construção e Caracterização de um Equipamento para Deposição de Filmes pela Técnica de “Dip Coating”. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol.14, 4. (1999).

- [19] Pramod S. Patil. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59, 185-198. (1999).
- [20] B. J. Lokhande. P. S. Patil, M. D. Uplane. Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 84, 238 (2004).
- [21] Varkey, A. J. Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique. *Thin Solid Films*. 239 (2): 211. (1994).
- [22] Luis M. B. Vargas, Suelen de Castro, Marcelos L. Peres, Marcio P.F.de Godoy, Demétrio A.W. Soares. Tuning positive and negative photoconductivity in  $Zn_{1-x}Cd_xO$  films. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 734-740. (2018).
- [23] Kim JH, Hong YC, Uhm HS. Binary oxide material made from a mixture of Zn and Cd in a microwave plasma. *Chem Phys Lett*. 443:122; (2007).
- [24] J.C. Fan, S.L. Chang and Z. Xie. ZnO-Based Light-Emitting Diodes. *Optoelectronics – Advanced Materials and Devices*, (2):25-58. (2013).
- [25] A. Hernández Battez, R. González, J. L. Viesca, J. E. Fernández, J. M. Díaz Fernández, A. Machado, R. Chou, J. Riba. CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear* 265, 422–428, (2008).
- [26] Maryam Banoee, Sepideh Seif, Zeinab E. Nazari, Parisa Jafari-Fesharaki, Hamid R. Shahverdi, Ali Moballegh, Kamyar M. Moghaddam, Ahmad R. Shahverdi . ZnO nanoparticles enhanced antibacterial activity of ciprofloxacin against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*. Vol 93B, 557-561. (2010).
- [27] Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska and Teofil Jesionowski. Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review. *Materials* 7(4), 2833-2881, (2014).
- [28] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep.Prog. Phys.* 72 (2009).

- [29] Ü. Özgör, Ya. Et. al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Applied. Physics.* 98:1-104. (2005).
- [30] R. Vittal, Kuo-Chuan Ho Zinc. Oxide based dye-sensitized solar cells: *A review Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 920-935 (2016).
- [31] Kumar R., O. Al-Dossary, Kumar G. Umar A. Zinc Oxide Nanostructures for NO<sub>2</sub> Gas-Sensor Applications: A Review. *Nano-Micro Letters.* 7(2):97–120. (2015).
- [32] K. Javaid, Y. F. Xie, H. Luo, M. Wang, H. L. Zhang, J. H. Gao, F. Zhuge, L. Y. Liang, and H. T. Cao. The electrical properties of n-ZnO/p-SnO heterojunction diodes. *Appl. Phys. Lett.* 109, 123507. (2016).
- [33] Bing Yin, Heqiu Zhang, Yu Qiu, Yingmin Luo, Yu Zhao, Lizhong Hu. Piezo-phototronic effect enhanced self-powered and broadband photodetectors based on Si/ZnO/CdO three-component heterojunctions. *Nano Energy* 40, 440-446. (2017).
- [34] Edson Archela, Luan P. de Camargo, Marcelo R. da S. Pelissari, Luiz H. Dall'Antonia. n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O Heterojunction Electrode: Characterization and Evaluation of Their Photoelectrochemical Properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 3581 – 3594. (2019).
- [35] S.de Castro, S. L. dos Reis, A. D. Rodrigues, M. P. F. de Godoy. Defects related optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O thin films. *Materials Science and Engineering: B*, v. 212, 96–100. (2016).
- [36] Sun, YL., Xie, D., Sun, MX. *et al.* Hybrid graphene/cadmium-free ZnSe/ZnS quantum dots phototransistors for UV detection. *Sci Rep.* **8**, 5107 (2018).
- [37] Raghad RahmanMahdiSameer AttaMakki. Synthesis and Properties of Cadmium Oxide Thin Films Prepared By Simple Chemical Method. *Energy Procedia.* Vol. 157, 261-269 (2019).

- [38] Rina Ghosh, Swarupananda Maiti, Arijit Chakraborty. Facile catalyzed acylation of alcohols, phenols, amines and thiols based on  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  and acetyl chloride in solution and in solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*. Vol 46; 147-151; (2005).
- [39] K. Usharani, A.R. Balun, V.S. Nagarethinam, M. Suganya. Characteristic analysis on the physical properties of nanostructuredMg-doped CdO thin films Doping concentration effect. *Progress in Natural ScienceMaterials International*. 25: 251-257; (2015).
- [40] T Krishnakumar, R Jayaprakash, T Prakash, D Sathyaraj, N Donato, S Licoccia, M Latino, A. Stassi and G. Neri. CdO-based nanostructures as novel  $CO_2$  gas sensors. *Nanotechnology* 22 (2011).
- [41] Intersubband Infrared Photodetectors, Editor V. Ryzhii, Selected Topics in Electronics and Systems. World Scientific Vol. 27, (2003).
- [42] L. C. Chiu, J. S. Smith, S. Margalit, A. Yariv, A. Y. Cho. Application of internal photoemission from quantum-well and heterojunction superlattices to infrared photodetectors. *Infrared Physics*. 23, 93-97 (1983).
- [43] Rezende, Sérgio M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 2ª Edição. Editora Livraria da Física. São Paulo 2004.
- [44] Riordan, M. and Hoddeson L. Crystal Fire: The Birth of the Information Age. Editora Norton, (1997).
- [45] Stockmann, Z. Physik. 143, 348 (1955).
- [46] B. Náfrádi, P. Szirmai, M. Spina, H. Lee, O. V. Yazyev, A. Arakcheeva, D. Chernyshov, M. Gibert, L. Forró, and E. Horváth. Optically switched magnetism in photovoltaic perovskite  $CH_3NH_3(Mn:Pb)I_3$ . *Nature Communication*. 7: 13406. (2016).
- [47] M. A. B. Tavares, M. J. da Silva, M. L. Peres, S. de Castro, D. A. W. Soares, A. K. Okazaki, C. I. Fornari, P. H. O. Rappl, and E. Abramof. Investigation of negative photoconductivity in p-type  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  film. *Applied Physics Letters*, 110, 042102 (2017).

- [48] R. Newman. Photoconductivity in Gold\_Germanium Alloys. *Physics Review*. 94, 278 (1954).
- [49] C. M. Penchina, J. S. Moore and N. Holonyak. Energy Levels and Negative Photoconductivity in Cobalt-doped Silicon. *Physics Review*. 143, 634-636. (1966).
- [50] A. Berkeliev and K. Durdyev. *Soviet Physics Semiconductors*. 5, 646 (1971).
- [51] Benhaliliba, M. et al. A comparative study on structural, optical, photoconductivity properties of in and al doped ZnO thin films grown onto glass and fto substrates grown by spray pyrolysis process. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 506, 2, 548–553, (2010).
- [52] Von L. Schubnikow und W. J. de Haas. Neue Erscheinungen bei der Widerstandsänderung von Wismuthkristallen im Magnetfeld bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff. Mitteilung N°. 207 aus dem Physikalischen Institut. Leiden. (1930).
- [53] D. Shoenberg. *Magnetic oscillations in metals*. 1.ed. New York: Cambridge University Press. 570 p. ISBN 978-0-521-22480-2. (1984).
- [54] J.M. Mochel, US Patent 2,564,707 (1951)
- [55] J.E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3,148,084 (1964).
- [56] H. Kobayashi, H. Mori, T. Ishida, and Y. Nakato. Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method. *Journal of Applied Physics*. 77, 1301 (1995);
- [57] O. Vigil, F. Cruz, A. Morales-Acevedo, G. Contreras-Puente, L. Vaillant, G. Santana. Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics* 68, 249–252 (2001).
- [58] R. RomeroM.C. LópezD. LeinenJ.R. Ramos-Barrado. Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B*. 110, 87–93 (2004).

- [59] Renê Robert e Sergio M. Berleze. Teorema de Van der Pauw. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 29, n. 1, p. 15-18, (2007).
- [60] <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. Acessado em 10/11/2019.
- [61] W. F. Yang, R. Chen, B. Liu, L. M. Wong, S. J. Wang, and H. D. Sun, “quantum well Temperature dependence of weak localization effects of excitons in ZnCdO / ZnO single quantum well,” vol. 113521, no. 2011, (2012).
- [62] A. A. Abrikosov. Quantum magnetoresistance. *Phys. Review B*. Vol 58, (5) 2788-2794. (1998).
- [63] A. A. Abrikosov. Quantum linear magnetoresistance. *Europhys. Lett.* 49 (6), pp. 789–793 (2000).
- [64] T. Edahiro, N. Fujimura, and T. Ito, “Formation of two-dimensional electron gas and the magnetotransport behavior of ZnMnO/ZnO heterostructure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10 3, pp. 7673–7675, (2003).
- [65] Sourabh Barua, K P Rajeev and Anjan K Gupta. Evidence for topological surface states in metallic single crystals of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015).
- [66] Bacel Hamdou, Johannes Gooth, August Dorn, Eckhard Pippel and Kornelius Nielsch. Surface state dominated transport in topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires. *Applied Physics Letters* 103, 193107 (2013).
- [67] G. Herranz *et al.* High mobility in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures: Origin, dimensionality, and perspectives. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 21, pp. 3–6, (2007).
- [68] Y.-W. Tan, J. Zhu, H. L. Stormer, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin, and K. W. West. Measurements of the Density-Dependent Many-Body Electron Mass in Two Dimensional GaAs/AlGaAs Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* 94, 016405 (2005).

- [69] W Zawadzki, C Chaubet, D Dur, W Knap and A Raymond. Cyclotron emission study of electron masses in GaAs-GaAlAs heterostructures. *Semicond. Sci. Technol.* 9; 320-328 (1994).
- [70] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, T. Gokmen, J. Shabani and M. Shayegan. Spin susceptibility and effective mass of two-dimensional electrons in  $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$  heterostructures. *Phys. Rev. B.* 78, 233308 (2008).
- [71] Y. Kasahara, Y. Oshima, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki and Y. Iwasa. Correlation-Enhanced Effective Mass of Two-Dimensional Electrons in  $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$  Heterostructures. *Physical Review Letters.* 109, 246401. (2012).
- [72] T. Eda Hiro, N. Fujimura, and T. Ito. Formation of two-dimensional electron gas and the magnetotransport behavior of  $ZnMnO/ZnO$  heterostructure. *Journal of Applied Physics* 93, 7673, (2003).
- [73] P. H. Jefferson, S. A. Hatfield, T. D. Veal, P. D. C. King, and C. F. McConville. Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide. *Applied Physics Letters* 92, 022101 (2008).
- [74] M. P. F. de Godoy, L. K. S. de Herval, A. A. C. Cotta, Y. J. Onofre, and W. A. A. Macedo, "ZnO thin films design: the role of precursor molarity in the spray pyrolysis process," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* vol. 31, no. 20, pp. 17269–17280, (2020).
- [75] S.R. Cullity, B.D. Stock, Elements of X-Ray Diffraction (Prentice-Hall, New York, 2001)
- [76] P. D. C. King and T. D. Veal. Conductivity in transparent oxide semiconductors *J. Phys. Condens. Matter.* 23(33): 4214 (17pp). (2011).
- [77] Cristaldi, Domenico A. et al. Structural, electronic, and electrical properties of an undoped n-type CdO thin film with high electron concentration. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 27, p. 15019-15026, (2014).

- [78] A. Di Carlo, F. Piacenza, A. Bolognesi, B. Stadlober and H. Maresch. Influence of grain sizes on the mobility of organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters* 86, 263501(2005).
- [79] T.Šalkus, E.Kazakevičius, et al. Influence of grain size effect on electrical properties of Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I superionic ceramics. *Solid State Ionics*. Vol. 262, 597-600 (2014).
- [80] A. Jebali, N. Khemiri, M. Kanzari. The effect of annealing in N<sub>2</sub> atmosphere on the physical properties of SnSb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> thin films. *Journal of Alloys and Compounds* 673 (2016).
- [81] A. Abdolazadeh Ziabari, F. E. Ghodsi. Surface morphology and optoelectronic studies of sol–gel derived nanostructured CdO thin films: heat treatment effect. *J Mater Sci: Mater Electron*. 23:1628–1639 (2012).
- [82] Seval Aksoy, Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar. Effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol–gel method. *International Journal of hydrogen energy*. 34, 5191–5195 (2009).
- [83] Tavares, Mariana A. B. *Estudo das propriedades de transporte elétrico em nanoestruturas de Pb<sub>(1-x)</sub>Sn<sub>(x)</sub>Te*. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, (2016).
- [84] M J P Pirralho, M L Peres, F S Pena, R S Fonseca, D da Cruz Alves, D A W Soares, C I Fornari, P H O Rappl and E Abramof. Disorder effect on photoconductivity properties in metallic Pb<sub>1-x</sub>EuxTe epitaxial layers. *Materials Research Express* 6 (2019).