



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

LUIS MIGUEL BOLAÑOS DA FONSECA

*Propriedades de transporte elétrico em baixas
temperaturas em heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$
crescidas pela técnica Spray Pirólise*

Itajubá, 31 de março de 2023



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

LUIS MIGUEL BOLAÑOS DA FONSECA

***Propriedades de transporte elétrico em baixas
temperaturas em heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$
crescidas pela técnica Spray Pirólise***

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais
Linha de Pesquisa: Semicondutores e Isolantes

Orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres

Coorientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

Itajubá, 31 de março de 2023



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10435, de 24 de abril de 2002

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

LUIS MIGUEL BOLAÑOS DA FONSECA

***Propriedades de transporte elétrico em baixas
temperaturas em heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$
crescidas pela técnica Spray Pirólise***

*Tese aprovada por banca examinadora em 31 de março de
2023, conferindo ao autor o título de Doutor em Ciências e
Engenharia de Materiais.*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (Orientador)
Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (Coorientador)
Prof^a. Dr^a. Suelen de Castro (UNIFEI)
Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira (UNIFEI)
Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho (ALFENAS/UNIFAL)
Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues (UFSCar)

Itajubá, 31 de março de 2023

“A única maneira de fazer algo excelente é amar o que você faz. Se você ainda não a encontrou, continue procurando. Não se acomode”

Steve Jobs

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me ajudar a concluir o doutorado

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelos pela orientação, pelas discussões e sugestões pertinentes, pelos conselhos, e pela amizade.

Ao meu coorientado Prof.Dr. Marcio, pela coorientação e pela fabricação das amostras.

Agradeço ao Prof. Dr. Adilmar pela amizade e por sempre estar disponível para me ajudar.

Agradeço a Profa. Dra. Suelen por disponibilizar-se em ajudar a analisar os dados experimentais.

Agradeço a minha esposa Karine por me ajudar com o português e pelas discussões sobre análises dos dados experimentais.

Agradeço a meu amigo Dr.Matheus pela disponibilidade em realizar as imagens do MEV.

Agradeço ao Prof. Dr. Geovani pelas medidas de DRX.

Agradeço a meus companheiros do grupo de pesquisa, Fernando, Daniel, Karine, e Isabela.

A CAPES pelo apoio financeiro o qual foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho

RESUMO

FONSECA, L. M. B. da. *Propriedades de transporte elétrico em baixas temperaturas em heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas pela técnica Spray Pirólise.* Tese de doutorado (Doutorado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2023.

Nesta tese estudamos como a dopagem e a alteração do substrato de vidro para silício modificaram o transporte elétrico em heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas por *spray pirólise*. No substrato de vidro os valores de dopagem x nas heteroestruturas foram 0,50; 0,60; 0,75 e 0,95 e no silício 0,60 e 0,95. Também foram crescidos, em vidro e silício, filmes de óxido de cádmio (CdO) e também de $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ para analisar a contribuição dessas camadas nas heteroestruturas. Dos difratogramas obtidos de todas as amostras verificou-se que todas são policristalinas com estrutura cúbica de fase centrada (CFC) e que nas heteroestruturas crescidas em vidro o tamanho do cristalito é maior com o aumento da dopagem. Das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras constatou-se que as crescidas em substrato de vidro são menos rugosas e as crescidas em silício apresentam domos na superfície. Das medidas de efeitos Hall foi observado que as amostras são do tipo- n independente do substrato, possuindo alta concentração de portadores sendo maior nas amostras crescidas em vidro, enquanto que a mobilidade foi mais alta nas amostras crescidas em silício variando em até quatro ordens de grandeza em comparação com as crescidas em vidro. A alta mobilidade nas amostras crescidas em silício foi atribuída aos domos. A caracterização elétrica e as medições de magnetotransporte foram realizadas em temperaturas entre 1,9 até 300 K e campos magnéticos de até 9 T. Todas as amostras crescidas em vidro apresentaram transição metal-isolante (TMI) com diferentes temperaturas de transição. A TMI observada nas amostras crescidas em vidro é devido ao grau de desordem sendo conhecida como transição do tipo Anderson. A heteroestrutura crescida em silício $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ apresentou também a TMI, mas do tipo Mott o que foi verificado medindo resistência em função da temperatura (RT) aplicando campo magnético. A heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ e o filme de CdO crescidos em silício apresentaram comportamento isolante nas curvas de RT em toda a faixa de temperatura analisada. Nas curvas de magnetorresistência (MR) todas as amostras crescidas em vidro e o filme de CdO crescido em silício apresentaram magnetorresistência negativa (MRN) devido ao efeito de localização fraca. As curvas de MR foram ajustadas usando o modelo de Kawabata 3D e do ajuste se obteve o comprimento de coerência de fase e que o mecanismo de transporte elétrico em baixas temperaturas é a interação elétron-elétron. Quanto às curvas de MR da heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescida em silício, tem-se que as curvas de MR são totalmente influenciadas pelo substrato já que essa amostra exibiu magnetorresistência positiva (MRP) enquanto que no vidro foi MRN. Embora essa amostra tenha exibido alta mobilidade, nenhum padrão de oscilação nas curvas de MR foi detectado devido a alta rugosidade. As medidas do filme $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ mostraram que a MRP exibida pela heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescida em silício é oriunda da camada superior. De todos os resultados obtidos, foi possível verificar que as heteroestruturas apresentaram melhores propriedades elétricas do que os filmes de CdO e que a heteroestrutura com substrato de silício é bem mais sensível à aplicação de campo magnético do que a crescida em vidro.

Palavras-chave: *Spray pirólise*, transição de Anderson, transição de Mott, MRN e WL.

ABSTRACT

FONSECA, L. M. B. da. *Electric transport properties at low temperatures in $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ heterostructures grown by the Spray Pyrolysis technique.* 2023. Thesis (Doctor Degree in Materials for Engineering) – Federal University of Itajubá, Itajubá, 2023.

In this thesis we study how the electrical transport properties in $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$, heterostructures grown by spray pyrolysis, modified by doping and growing on substrates of glass and silicon. In the glass substrate, the x -doping values in the heterostructures were 0.50; 0.60; 0.75 and 0.95 and in silicon 0.60 and 0.95. CdO and $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ films were also grown on glass and silicon to analyze the contribution of these layers to heterostructures. From the diffractograms obtained from all the samples, it was verified that all are polycrystalline with phase-centered cubic structure (CFC) and that in the heterostructures grown on glass, the crystallite size is larger with the increase of doping. From the scanning electron microscopy (SEM) images of the surface of the samples, it was found that those grown on a glass substrate are less rough and those grown on silicon have domes on the surface. From the measurements of Hall effects it was observed that the samples are n -type independent of the substrate, having a high concentration of carriers being higher in the samples grown in glass, while the mobility was higher in the samples grown in silicon varying in up to four orders of magnitude. guarantee compared to those grown in glass. The high mobility in the samples grown on silicon was attributed to the domes. Electrical characterization and magnetotransport measurements were performed at temperatures ranging from 1.9 to 300 K and magnetic fields up to 9 T. All samples grown on glass showed metal-insulator transition (TMI) with different transition temperatures. The TMI observed in samples grown on glass is due to the degree of disorder being known as an Anderson-type transition. The heterostructure grown on silicon $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ also presented the TMI, but of the Mott type, which was verified by measuring resistance as a function of temperature (RT) applying a magnetic field. The $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ heterostructure and the CdO film grown on silicon showed insulating behavior in the RT curves throughout the analyzed temperature range. In the magnetoresistance (MR) curves, all samples grown on glass and the CdO film grown on silicon showed negative magnetoresistance (MRN) due to the weak localization effect. The MR curves of these samples were fitted using the Kawabata 3D model and from the fit it was obtained the phase coherence length and that the mechanism of electrical transport at low temperatures is the electron-electron interaction. As for the MR curves of the heterostructure $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ grown on silicon, it can be seen that the MR curves are totally influenced by the substrate since this sample exhibited positive magnetoresistance (MRP) while in the glass it was MRN. Although this sample exhibited high mobility, no wobbling pattern in the MR curves was detected due to high roughness. The $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ film measurements showed that the MRP exhibited by the $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ heterostructure grown on silicon comes from the upper layer. From all the results obtained, it was possible to verify that the heterostructures presented better electrical properties than the CdO films and that the heterostructure with silicon substrate is much more sensitive to the application of magnetic field than the one grown on glass.

Keywords: Spray pyrolysis, Anderson transition, Mott transition, MRN and WL.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Curvas de resistência em função da temperatura das heteroestruturas $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ na faixa de temperatura de 1,9 até 300 K crescidas no substrato de silício (a) e vidro (b). Nesta faixa de temperatura, foi possível observar a TMI nas duas heteroestruturas.....	3
Figura 1.2 - Curvas de MR, - 9 até 9 T, da heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescidas no substrato de silício (a) e vidro (b) para $T = 1,9$ K.....	4
Figura 2.1 - Em (a) célula unitária cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 0,470$ nm do $Cd^{+2}O^{-2}$ e em (b) hexagonal wurtzita com parâmetros de rede $a = b = 0,375$ nm e $c = 0,521$ nm do $Zn^{+2}O^{-2}$	6
Figura 2.3.1 – (a) Função de onda estendida na transição de Bloch e (b) a função e onda localizada tipo exponencial na transição de Anderson.....	9
Figura 2.3.2 – (a) Caminho percorrido pelo elétron descrevendo um caminho fechado devido ao espalhamento por impurezas, defeitos da rede ou com outros elétrons. (b) Efeito de localização é apresentado como uma MRN.	9
Figura 3.1- Montagem experimental do sistema de spray pirólise para a deposição dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$, CdO crescidas no substrato de vidro e silício.....	15
Figura 3.2 - Esquema ilustrativo da heteroestrutura $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ no substrato de vidro ou silício após da deposição das camadas que a compõem.....	17
Figura 3.3 - Equipamento de DRX de alta resolução utilizado neste trabalho. Em (1) painel de controle do equipamento, (2) tubos de DRX, (3) porta-amostras, (4) detector e (5) goniômetro.	18
Figura 3.4 - Microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho. Em (1) detector EDS, (2) reservatório de nitrogênio líquido e (3) câmara de vácuo onde vá as amostras.....	19
Figura 3.5 - Imagem do PPMS usado para as medições de magnetotransporte sendo: (1) e (2) os módulos principais, (3) o módulo com <i>dewar</i> (He liquefeito) e bobina supercondutora, (4) cilindro de gás hélio 99,999% e (5) <i>no-breaks</i> para o módulo principal e compressor.	20
Figura 3.6 - (a) Amostra $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O$ sobre papel milimetrado com os contatos feitos usando o método de Van der Pauw. Em (b), montagem das amostras CdO e $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ na porta-amostras.	21

- Figura 4.1.1 - Difractogramas dos filmes CdO crescidos em silício (linha sólida azul) e vidro (linha sólida vermelha) normalizadas no plano (111) comparados com os padrões de difração do CdO e do silício.24
- Figura 4.1.2 - Imagem topográfica da superfície dos filmes de CdO crescidos no vidro (a) e silício (b) no plano bidimensional com aproximação de 350 vezes. Em (c) a rugosidade aritmética e quadrática dos filmes.27
- Figura 4.1.3 - Curvas de resistência em função da temperatura dos filmes de CdO crescidos no substrato de silício, quadrados abertos de cor vermelha, e vidro, círculos abertos de cor azul.28
- Figura 4.1.4 - Diagrama de bandas de energia da heterojunção $n-n$ do tipo I de Si- n e CdO- n29
- Figura 4.1.5 - Em (a) concentração de portadores e em (b) mobilidade elétrica dos filmes de CdO crescidos no silício (quadrados abertos vermelhos) e no vidro (círculos abertos azuis) em temperaturas entre 77 e 300 K.31
- Figura 4.1.6 - Curvas de MR dos filmes de CdO crescidos no (a) vidro e (b) silício. Observe-se que em ambos os filmes a resistência tende a diminuir com aumento do campo magnético e a amplitude da MR diminui com aumento da temperatura.32
- Figura 4.1.7 - Ajuste de Kawabata 3D, Eq. (2.2) representados pelas linhas sólidas nas curvas de MR (símbolos abertos) em diferentes temperaturas nos filmes de CdO. Em (a) no vidro e (b) silício.34
- Figura 4.1.8 - Comprimento de coerência de fase em função da temperatura para os filmes CdO crescidos em vidro (círculos abertos azuis) e silício (quadrados abertos vermelho), onde as linhas sólidas são o ajuste linear usando a equação $l_{\phi} \sim T^{-p}$ e aplicou-se logaritmo em ambos extremos.35
- Figura 4.2.1 - (a) Difractograma das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ com x variando de 0,50 até 0,95 em comparação com os padrões de difração do CdO e ZnO normalizados no plano (111). Em (b) está o tamanho do cristalito calculado usando a Eq. (4.2) e plotado em função da dopagem.37
- Figura 4.2.2 - Imagens topográficas no plano bidimensional com aproximação de 350 vezes das superfícies das amostras $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ em (a) $x = 0,50$, (b) $x = 0,60$, (c) $x = 0,75$ e (d) $x = 0,95$ em substrato de vidro.39

- Figura 4.2.3 - Resistência elétrica em função da temperatura entre 1,9 e 300 K (a), (c) e (d) e 1,9 até 170 K (b) das heteroestruturas para diferentes valores de x 40
- Figura 4.2.4 - Medidas de efeito Hall para diferentes temperaturas (1,9 até 250 K) das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em substrato de vidro. Em (a) concentração de portadores e (b) a mobilidade elétrica. O *inset* em (b) mostra a mobilidade elétrica em função de x em $T = 4,2$ K. 41
- Figura 4.2.5 - Curvas de MR (%) para temperaturas na faixa de 4,2 – 50 K das heteroestruturas com x igual a (a) 0,50, (b) 0,60, (c) 0,75 e (d) 0,95. É possível ver a evolução da amplitude negativa da MR para cada heteroestrutura. 42
- Figura 4.2.6 - Ajustes de Kawabata 3D nas curvas de MR em diferentes temperaturas entre 4,2 e 50 K representados pelas linhas sólidas da cor de cada dado experimental. 44
- Figura 4.2.7 - Comprimento de coerência de fase em função da temperatura onde as linhas sólidas são o ajuste linear, $l_\phi \sim T^{-p}$, para cada uma das heteroestruturas, onde os eixos estão na escala logarítmica. 45
- Figura 4.2.8 – Curvas de MR em $T = 4,2$ K da heteroestrutura e de cada uma das camadas que a compõem com campo variando entre -9 e 9 T. 47
- Figura 4.3.1 – Difratomogramas das amostras $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em silício para $x = 0,95$ (linha vermelha) e 0,60 (linha verde) normalizados em (111) comparados com os padrões de difração do CdO, ZnO e Si. 49
- Figura 4.3.2 - Imagens topográficas das superfícies das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescida em silício com (a) $x = 0,60$ e (c) 0,95 e as crescidas em vidro com $x = 0,60$ e 0,95 (b) e (d), respectivamente. 51
- Figura 4.3.3 - Curvas de RT das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas no silício (a) e vidro (b) e (c) na faixa de temperatura de 1,9 até 300 K. As heteroestruturas crescidas no vidro e a amostra $x = 0,60$ apresentaram TMI. 53
- Figura 4.3.4 - Medições de efeito Hall para a heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ na faixa de temperatura 1,9 até 150 K crescidas em silício e vidro. Em (a) concentração de portadores do tipo- n e em (b) a mobilidade elétrica. 55
- Figura 4.3.5 - (a) RT da heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescida em silício sob aplicação de diferentes campos magnéticos 0 e 1 T. Em (b), representação esquemática da TMI observada nas curvas de RT da heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ em função dos estados localizados e estendidos. 56

Figura 4.3.6 – Curvas de MR para temperaturas na faixa de 1,9 – 50 K das heteroestruturas $x = 0,60$ e $0,95$ crescidas no substrato de silício (a) e (b) e vidro (c) e (d). No *inset* em (b) está a curva da derivada segunda de R_{xx} com relação ao campo em 4,2 K mostrando que não foi observado nenhum padrão de batimento.57

Figura 4.3.7 – Curvas de MR para $T = 4,2$ K das camadas que formam a heteroestrutura tanto no silício (a) e vidro (b). Em (a) a heteroestrutura apresenta MRP e em (b) MRN.59

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição empregado na obtenção dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ e CdO pela técnica <i>SP</i>	17
Tabela 4.1.1 – Fator de textura calculado para os picos relativos dos planos (111), (200) e (220) da estrutura CFC dos filmes CdO nos diferentes substratos.....	25
Tabela 4.1.2 - Largura a meia altura e tamanho do cristalito para o plano (111) dos filmes CdO crescidos em silício e vidro.....	25
Tabela 4.2.1 Fator de textura calculado para os picos relativos dos planos (111), (200) e (220) da estrutura CFC das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ para diferentes valores de x	37
Tabela 4.2.2 – Comprimento de coerência de fase e livre caminho médio de todas as heteroestruturas a 4,2 K e também os valores de p	46
Tabela 4.2.3 - Comparação do $l\varphi$ para a heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ com outros materiais semicondutores 3D a 4,2 – 5,0 K.	48
Tabela 4.3.1 - Comparação da largura à meia altura e tamanho do cristalito considerando o plano (111) das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ para $x = 0,95$ e 0,60 nos diferentes substratos.	50
Tabela 4.3.2 - Comparação de R_a e R_q das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ para $x = 0,95$ e 0,60 nos diferentes substratos.....	51

Lista de Abreviaturas e Símbolos

CdO	-	Óxido de cádmio
CFC	-	Cúbica de face centrada
2DEG	-	Gás de elétrons bidimensional
DRX	-	Difração de raios X
FWHM	-	Largura a meia altura
ICSD	-	<i>Inorganic crystal structure database</i>
LTEBT	-	Laboratório de transporte elétrico em baixa temperatura
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
MR	-	Magnetorresistência
MRN	-	Magnetorresistência negativa
MRP	-	Magnetorresistência positiva
RT	-	Resistência em função da temperatura
SE	-	Elétrons secundários
SP	-	<i>Spray pirólise</i>
TMI	-	Transição metal-isolante
WL	-	Localização fraca
ZnO	-	Óxido de zinco
τ_ϕ	-	Tempo de espalhamento inelástico
D_{hkl}	-	Tamanho do cristalito
l_ϕ	-	Comprimento de coerência de fase
n	-	Concentração de portadores
μ	-	Mobilidade elétrica
R_a	-	Rugosidade média aritmética
R_q	-	Rugosidade média quadrática

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Abreviaturas e Símbolos	XIII
SUMÁRIO.....	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Propriedades Estruturais e Elétricas do CdO e ZnO.....	6
2.2 Transição Metal-Isolante	7
2.3 Transição de Anderson e Localização Fraca	8
2.4 Transição de Mott	10
2.5 Correções Quânticas da Condutividade.....	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1 Spray Pirólise	14
3.2 Difração de Raios X.....	17
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	19
3.4 <i>Physical Property Measurement System</i>	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Filme CdO crescido em silício e vidro	23
4.1.1 Caracterização Estrutural: Difração de raios X.....	23
4.1.2 Caracterização Morfológica	26
4.1.3 Caracterização Elétrica.....	27
4.1.4 Efeito Hall	30

4.1.5	Magnetotransporte.....	31
4.2	Heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em vidro.....	36
4.2.1	Caracterização Estrutural: Difração de Raios X	36
4.2.2	Caracterização Morfológica	38
4.2.3	Caracterização Elétrica.....	39
4.2.4	Efeito Hall	40
4.2.5	Magnetotransporte.....	42
4.3	Heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em silício	48
4.3.1	Caracterização Estrutural: Difração de Raios X	49
4.3.2	Caracterização Morfológica	50
4.3.3	Caracterização Elétrica.....	52
4.3.4	Efeito Hall	54
4.3.5	Magnetotransporte.....	56
5	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
	ANEXO – PUBLICAÇÕES E TRABALHOS NO PERÍODO DO DOUTORADO	69

1 INTRODUÇÃO

O estudo apresentado neste trabalho tem por objetivo investigar as propriedades elétricas e de magnetotransporte de heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em vidro ($x = 0,50, 0,60, 0,75$ e $0,95$) e silício ($x = 0,60$ e $0,95$) e determinar qual a influência da mudança do substrato e se existe um valor ideal de dopagem. Para isso, também foram crescidos filmes de CdO nos dois tipos de substratos para verificar se as propriedades observadas nas heteroestruturas seriam relacionadas à interface ou somente à camada de CdO que possui maior espessura nas amostras. Foram realizadas medições de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), caracterização elétrica, magnetotransporte e efeito Hall nas heteroestruturas. A investigação através de DRX e MEV foi utilizada para verificar como as características estruturais das amostras influenciam na transição metal isolante (TMI), na magnetorresistência negativa (MRN) e efeito de localização fraca (WL – *weak localization*) que foram observados experimentalmente nas medidas de transporte elétrico.

As heteroestruturas começaram a ser fabricadas a partir da década de 50 e, desde então, com o surgimento de novas técnicas de crescimento de materiais semicondutores, foram aprimoradas consideravelmente. Em 2000, foi concedido o Prêmio Nobel de Física a Hebert Kroemer e Zhores Alferov pelo desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras usadas na optoeletrônica de alta velocidade [1]. Alguns exemplos de trabalhos desenvolvidos com heteroestruturas são: heterojunção Si/ZnO/CdO para aplicação como fotodetector [2], observação de oscilações de Shubnikov-de Haas em heteroestrutura ZnO/CdO/Si [3], aplicações em dispositivos optoeletrônicos baseados em ZnO/ZnCdO crescida em substrato de safira [4], heteroestruturas CdO-ZnO [5] e heteroestruturas $Zn_{0,94}Cd_{0,06}O/p-SiC$ aplicadas como diodos emissores de luz branca [6]. Isto mostra a importância da investigação destes compostos como potencial para fabricação de novos dispositivos e sensores.

As heteroestruturas investigadas neste trabalho foram compostas por dois óxidos condutores transparentes (TCOs), CdO e ZnO. Estes TCOs são de grande interesse pela comunidade científica por possuírem uma série de aplicações em materiais fotovoltaicos e dispositivos optoeletrônicos [3]–[5] e [7]–[12]. Eles apresentam uma faixa proibida de energia ampla 2,58 eV e 3,36 eV para o CdO e ZnO, respectivamente, assim como uma alta transmitância no espectro visível (< 80%) [3, 4], baixa resistividade

($\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ – CdO e $10^{-3} \Omega\text{cm}$ – ZnO) e alta concentração de portadores ($\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$) [5, 6]. Com a fabricação das heteroestruturas a partir destes semicondutores TCO's espera-se obter um 2DEG (gás de elétrons bidimensional) proveniente da junção dos filmes que compõem as amostras para logo ter como aplicação em dispositivos elétricos e ópticos com alta velocidade de reposta como foi relatado por *Bera et al* (2015) em heteroestruturas CdO/ZnO [5]. Também recentemente, *Bin Yin et al* (2017) reportou a fabricação de fotodetectores em heteroestruturas de Si/ZnO/CdO [2].

As amostras analisadas neste estudo foram crescidas em substratos de vidro e silício usando a técnica de *Spray Pirólise (SP)*. Esta técnica possui uma série de vantagens tais como simplicidade, versatilidade, segurança, baixo custo, possibilidade de crescimento em larga escala e permite o crescimento de filmes com boas propriedades físicas. Por outro lado, as amostras possuem tendência a serem rugosas [3, 8, 9, 12, 14]. Ao todo, foram estudadas oito amostras sendo quatro delas heteroestruturas do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{CdO}$ para x igual a 0,50; 0,60; 0,75 e 0,95 no vidro, duas heteroestruturas com $x = 0,60$ e 0,95 crescidas em silício e dois filmes de CdO crescidos em vidro e silício. Para analisar o transporte elétrico realizou-se medições elétricas e de magnetotransporte em todas as amostras em temperaturas entre 300 e 1,9 K e campos magnéticos de até 9 T. Adicionalmente, foram medidos filmes de $\text{Zn}_{0,4}\text{Cd}_{0,60}\text{O}$ crescidos nos dois substratos e um filme de $\text{Zn}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{O}$ medido em silício para averiguar como a junção das duas camadas, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ e CdO, nas heteroestruturas influencia na amplitude da magnetorresistência. A seguir são apresentados alguns desses resultados comparando as heteroestruturas com $x = 0,60$ nos diferentes substratos.

Na Figura 1.1 é observada a curva de resistência em função da temperatura (RT) da heteroestrutura $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{CdO}$ para $x = 0,60$ crescida no silício (a) e vidro (b) e ambas apresentam uma TMI. Em (a) é visto que quando a temperatura varia de 300 para 80 K a resistência aumenta, que é um comportamento isolante, e abaixo de 80 K a resistência diminui com a diminuição da temperatura dando o caráter metálico. Na Figura 1.1(b) essa transição acontece de forma inversa ao que é observado na amostra crescida sobre substrato de silício já que observamos comportamento metálico de 300 a 220 K enquanto que para temperaturas menores que 220 K a amostra exibe comportamento isolante. A TMI observada nestas heteroestruturas pode ser de dois tipos: transição de Mott que está relacionada com a interação elétron-elétron ou ainda transição de Anderson causada pela desordem estrutural na amostra. Conforme veremos no Capítulo 4, a TMI que acontece quando o substrato é o silício é uma

transição de Mott e a que foi observada usando o vidro como substrato é transição de Anderson. Segundo Nistor *et al* (2008), uma possível explicação para ocorrer a TMI é devido à competição entre os portadores termicamente ativados e os efeitos de espalhamentos de portadores livres em semiconductor degenerado, que é o caso das amostras aqui estudadas [15].

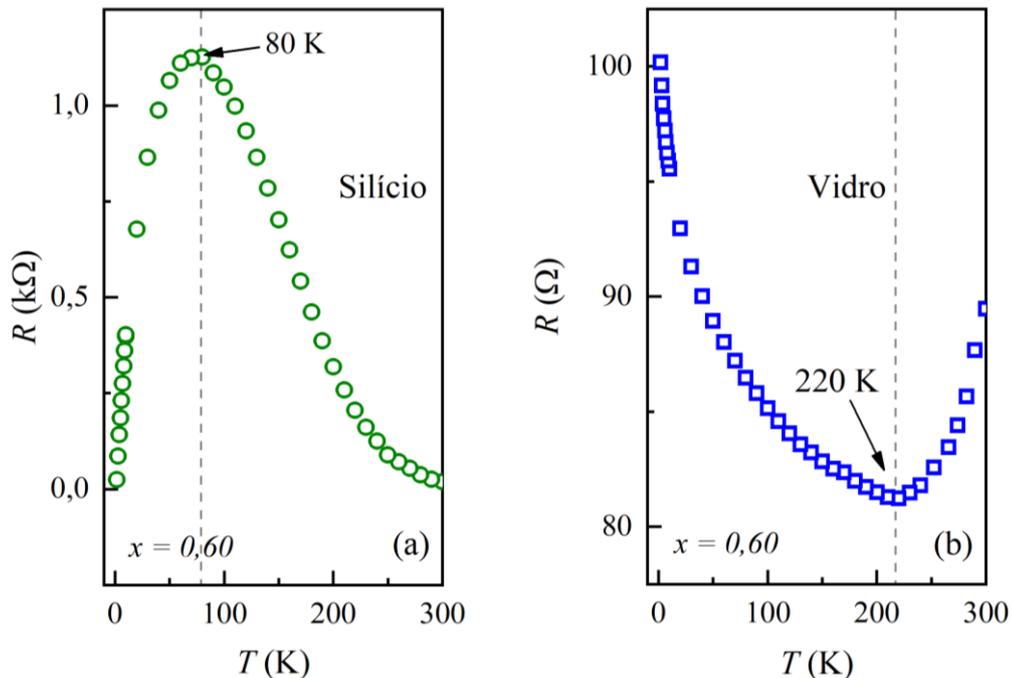


Figura 1.1 – Curvas de resistência em função da temperatura das heteroestruturas $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ na faixa de temperatura de 1,9 até 300 K crescidas no substrato de silício (a) e vidro (b). Nesta faixa de temperatura, foi possível observar a TMI nas duas heteroestruturas.

Nas medições de magnetotransporte foi possível observar que a resistência diminui com aumento do campo magnético em todas as heteroestruturas crescidas em vidro. Este comportamento é conhecido como MRN que pode ser originada pelo efeito de localização fraca, sendo mais visível em baixos campos magnéticos e em baixas temperaturas. As heteroestruturas crescidas em silício exibiram magnetorresistência positiva (MRP). Na Figura 1.2 está a comparação das curvas de magnetorresistência (MR) das heteroestruturas com $x = 0,60$ crescidas em silício e em vidro para $T = 1,9$ K e campo de até 9 T. Conforme pode ser observado, a amostra crescida em vidro apresenta MRN enquanto que a crescida em silício apresenta MRN em baixos campos e MRP em altos campos. Além disso, é possível ver que a amplitude da magnetorresistência é muito maior na amostra crescida em silício do que a crescida em vidro.

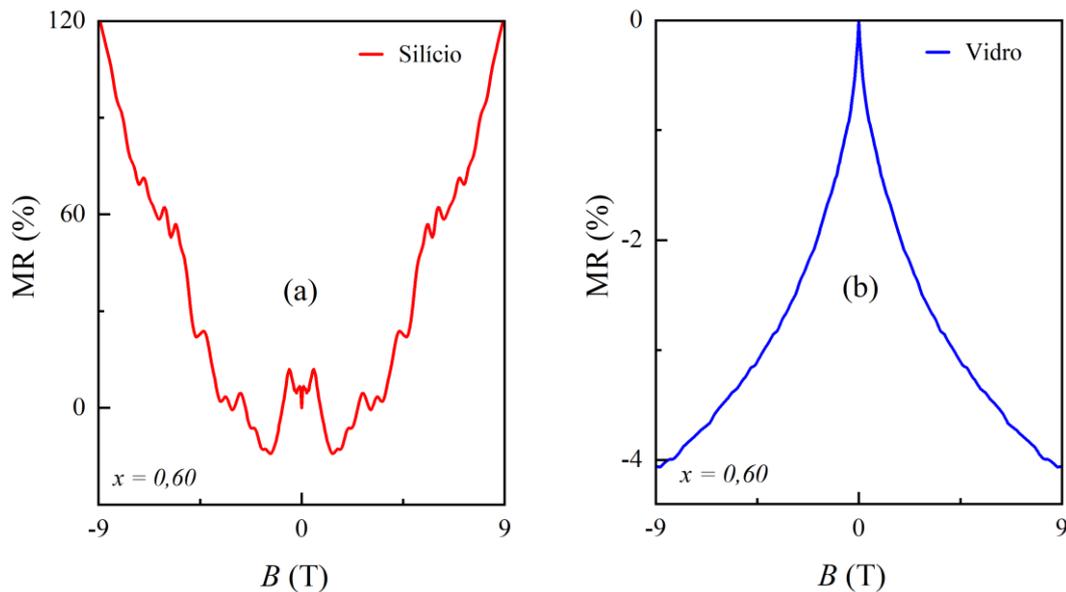


Figura 1.2 – Curvas de MR, - 9 até 9 T, das heteroestruturas $Zn_{0.40}Cd_{0.60}O/CdO$ crescidas no substrato de silício (a) e vidro (b) para $T = 1,9$ K.

Seguem os objetivos deste trabalho de doutorado listados em tópicos.

1.1 OBJETIVOS

- Fabricar heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ em vidro com x variando entre 0,5 e 0,95 para verificar qual a influência da dopagem x com Cd.
- Investigar se existe a formação de um 2DEG devido à junção das camadas, CdO e $Zn_{1-x}Cd_xO$, que compõem a heteroestrutura e, para isso, foram crescidos filmes de CdO e $Zn_{0.40}Cd_{0.60}O$ e $Zn_{0.05}Cd_{0.95}O$ em vidro para detectar alguma característica própria das heteroestruturas que não seria exibida pelos filmes. Estes valores de x foram escolhidos por ser as heteroestruturas que apresentaram menor e maior mobilidade.
- Fabricar heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ com $x = 0,60$ e 0,95 e filmes de CdO e $Zn_{0.40}Cd_{0.60}O$ em substrato de silício para verificar a influência da alteração do substrato nas propriedades estruturais e elétricas.
- Determinar a origem dos efeitos de TMI e WL observados nas heteroestruturas crescidas em silício e vidro.
- Obter o parâmetro de coerência de fase (l_ϕ) usando o modelo de Kawabata 3D nas amostras que apresentaram WL.

Em suma, o objetivo deste trabalho foi o crescimento de heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ e filmes de CdO em diferentes substratos usando a técnica de SP para analisar como as

propriedades estruturais variam com a mudança de x e do substrato e como a alteração destas propriedades influenciam no transporte eletrônico em baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Para o cumprimento deste objetivo foram realizadas as seguintes etapas experimentais:

1. Crescimento das amostras mantendo as mesmas condições de crescimento.
2. Caracterização estrutural usando a técnica de DRX.
3. Caracterização morfológica usando a técnica de MEV.
4. Medições de efeito Hall para determinação da mobilidade elétrica e concentração de portadores na faixa de temperatura de 300 até 1,9 K.
5. Medições de MR com campo magnético de até 9 T aplicado perpendicularmente à superfície da amostra na faixa de temperaturas de 150 até 1,9 K.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica das propriedades do CdO e ZnO bem como os fundamentos teóricos necessários para explicar os efeitos observados nos dados experimentais. No Capítulo 3, são expostos os materiais e métodos que foram utilizados para o crescimento e caracterização das amostras estudadas. No Capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais das medições de caracterização estrutural, caracterização morfológica, caracterização elétrica e de magnetotransporte. Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões decorrentes dos principais resultados exibidos neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo daremos ênfase aos aspectos teóricos que são essenciais para a interpretação e análise dos fenômenos observados nos resultados experimentais. A seguir, está apresentado o estudo das propriedades estruturais dos semicondutores usados para o crescimento das amostras, CdO e ZnO. Posteriormente, é abordada a transição metal-isolante do tipo Anderson e de Mott e efeito de localização fraca que foram observados nas medidas obtidas, assim como o modelo de Kawabata 3 D usados no estudo do efeito de WL.

2.1 Propriedades Estruturais e Elétricas do CdO e ZnO

Os semicondutores CdO e ZnO são da família dos óxidos condutores transparentes e pertencem ao grupo II e VI da tabela periódica. Ambos são do tipo-*n* e apresentam uma faixa proibida de energia ampla em temperatura ambiente sendo a do CdO de 2,58 eV e a do ZnO de 3,36 eV. O óxido de cádmio possui estrutura cristalina cúbica do tipo rocksalt, Figura 2.1(a), enquanto que o óxido de zinco se cristaliza na estrutura hexagonal wurtzita como mostrado na Figura 2.1(b). Segundo alguns autores, o caráter tipo-*n* destes é devido ao excesso das vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e ao cádmio intersticial [5, 16, 17 e 18].

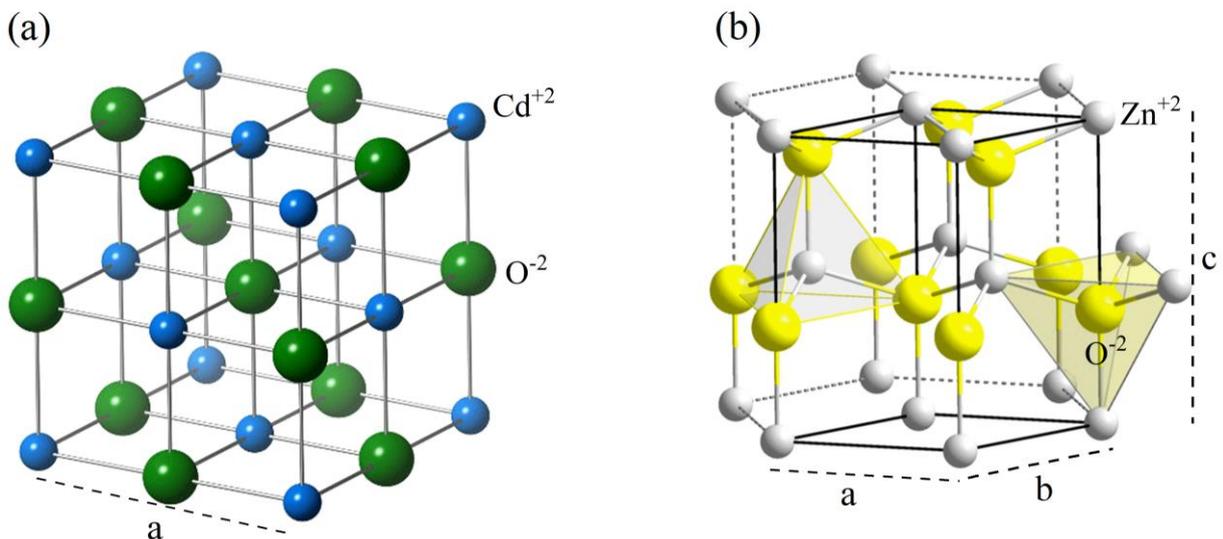


Figura 2.1 – Em (a) célula unitária cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 0,470$ nm do $\text{Cd}^{+2}\text{O}^{-2}$ e em (b) hexagonal wurtzita com parâmetros de rede $a = b = 0,375$ nm e $c = 0,521$ nm do $\text{Zn}^{+2}\text{O}^{-2}$.

Fonte: Adaptado de [19 e 20]

Em temperatura ambiente, o óxido de cádmio apresenta baixa resistividade elétrica, em torno de $\sim 10^{-4}$ Ωcm , enquanto o óxido de zinco possui uma alta resistividade, cerca de

$10^{-2} \Omega\text{cm}$, e ambos exibem baixa mobilidade, cerca de $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $15,25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente [2, 3, 10 e 19]. Além disso, estes semicondutores possuem uma alta concentração de portadores, da ordem de 10^{26} m^{-3} , que no CdO é quase constante com a variação da temperatura o que é esperado de um semiconductor degenerado [2, 20]. Uma das propriedades importantes do CdO é que a energia de Fermi, em torno de 1,15 eV, é ressonante com a banda de condução [22]. Segundo Mohamed *et al* (2015) [16] a condução do CdO é atribuída a seus defeitos intrínsecos como às vacâncias de oxigênio e ao cádmio intersticial. Esses defeitos causam uma desordem estrutural na rede gerando alguns efeitos como: transição metal-isolante (TMI) e a localização fraca (WL) que acontece em baixas temperaturas e em baixos campos magnéticos. Tais efeitos foram observados nas medidas de RT e magnetorresistência que estão apresentadas no Capítulo 4. Na seção a seguir, é abordado sobre a diferença entre um comportamento metálico e um comportamento isolante para tratar sobre o efeito de TMI. Também são apresentados trabalhos presentes na literatura de materiais que exibem este efeito.

2.2 Transição Metal-Isolante

Segundo a teoria de bandas, os materiais são classificados como condutores, semicondutores e isolantes. Para os isolantes, as bandas de energia permitidas estão completamente preenchidas ou vazias. Elas não apresentam nenhum elétron livre e, por isso, a aplicação de um campo elétrico não é suficiente para movimentar os elétrons de um isolante o que impede que haja condução de corrente elétrica. Por outro lado, os condutores, ou materiais metálicos, são o oposto dos isolantes apresentando bandas de energias parcialmente preenchidas e possuem elétrons livres tornando-os bons condutores elétricos. Os semicondutores são materiais que possuem uma condutividade intermediária entre um metal e um isolante e que possuem um *gap* de energia menor que 4 eV. Os semicondutores conduzem eletricidade sob certas condições de: temperatura, pressão e radiação eletromagnética.

Outra característica de alguns semicondutores é a presença do efeito de TMI o que os tornam aplicáveis para fabricação de transistores, sensores e dispositivos de comutação pois as mudanças bruscas de resistência e absorção óptica na transição são úteis nestes dispositivos [23]. Outra possível aplicação das heteroestruturas que exibem a TMI é na fabricação de varistores que serve como proteção de aparelhos eletrônicos de sobretensões elétricas. Essa TMI observada em alguns semicondutores não é prevista na teoria de bandas já que esta não considera alguns fatores como a desordem e a interação elétron-elétron que podem causar

uma mudança nas funções de onda localizando os portadores e, por consequência, causam um aumento na resistência fazendo que um material que exibia comportamento metálico passe a exibir comportamento isolante.

O efeito de TMI já foi observado na literatura por alguns autores em semicondutores óxidos como CdO [24], ZnO [15], $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{O}$ [9] e SrIrO_3 [9]. Segundo Sanchez *et al* (1996) a TMI no óxido semiconductor LaNiO_{3-x} é atribuída às vacâncias de oxigênio [25]. Kavasoglu *et al* (2008) também observou uma TMI num filme de ZnO crescido pela técnica de *spray pirólise* [11] que atribuiu à formação de uma banda degenerada como em semicondutores fortemente dopados. Essa TMI pode ser de dois tipos: Anderson ou Mott. No caso de ser transição de Anderson, a mudança no comportamento da curva de RT é causada pela desordem estrutural e, neste caso, o efeito de WL também deve ser observado nas curvas de MR. Já a transição de Mott, é devida à interação elétron-elétron. Conforme está detalhado no Capítulo 4, o efeito de TMI observado nas heteroestruturas crescidas em vidro foi identificado como transição do tipo Anderson e a exibida pela $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ que possui substrato de silício foi do tipo Mott. Devido a isso, a próxima seção está dedicada a descrever o efeito de transição de Anderson e de localização fraca que estão na mesma seção por estarem diretamente relacionados e a transição de Mott está descrita na seção posterior.

2.3 Transição de Anderson e Localização Fraca

A transição de Anderson é induzida pela desordem devido a um gás de elétrons não interagentes e um material que exiba essa transição apresenta concentração de portadores independente da temperatura. Philip Warren Anderson (1958) [26] mostrou que as funções de onda dos elétrons podem sofrer uma mudança de estendida, como é no caso da função de Bloch que pode ser vista na Figura 2.3.1(a), para localizadas, Figura 2.3.1(b). Se as funções de onda forem localizadas devido à desordem estrutural suas amplitudes serão não nulas numa região do espaço da rede. Alguns semicondutores policristalinos possuem potencial aleatório que é onde as funções de onda são refletidas várias vezes sem coerência de fase. Esta série de reflexões causa a interferência construtiva induzindo à localização do tipo exponencial da função de onda, como mostrado na Figura 2.3.1(b), dando o caráter isolante [22, 24]. Um exemplo de amostras com potencial aleatório são filmes $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ para $x = 0,25$ e $0,75$ [9].

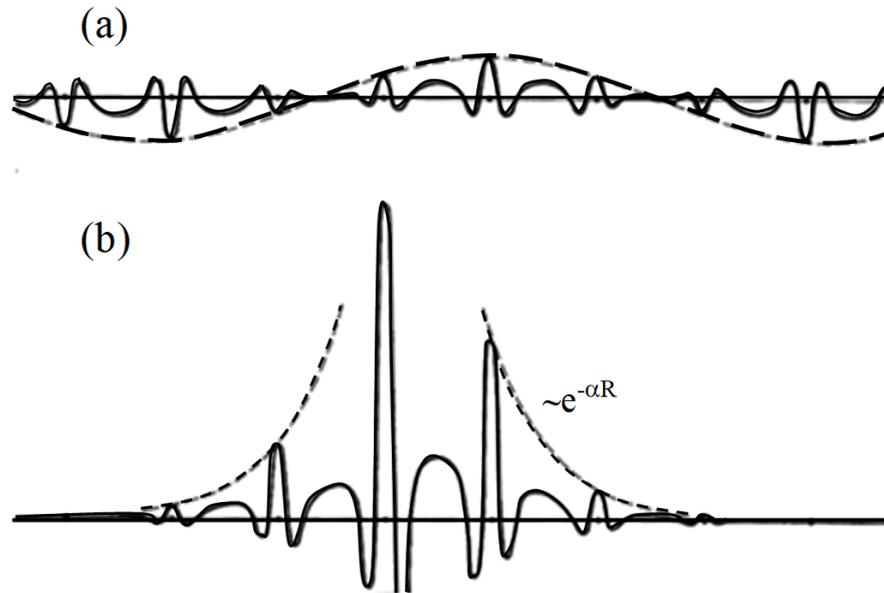


Figura 2.3.1 – (a) Função de onda estendida na transição de Bloch e (b) a função e onda localizada tipo exponencial na transição de Anderson.

Fonte: Adaptado de [28].

A localização de Anderson, também conhecida como localização fraca, ocorre devido à interferência construtiva de duas funções de ondas retro-espalhadas o que aumenta a probabilidade dos portadores ficarem localizados [29]. Esse efeito ocorre em materiais desordenados e é mais pronunciado em materiais com dimensionalidade reduzida. Para ter uma melhor compreensão de tal efeito consideremos o esquema na Figura 2.3.2(a).

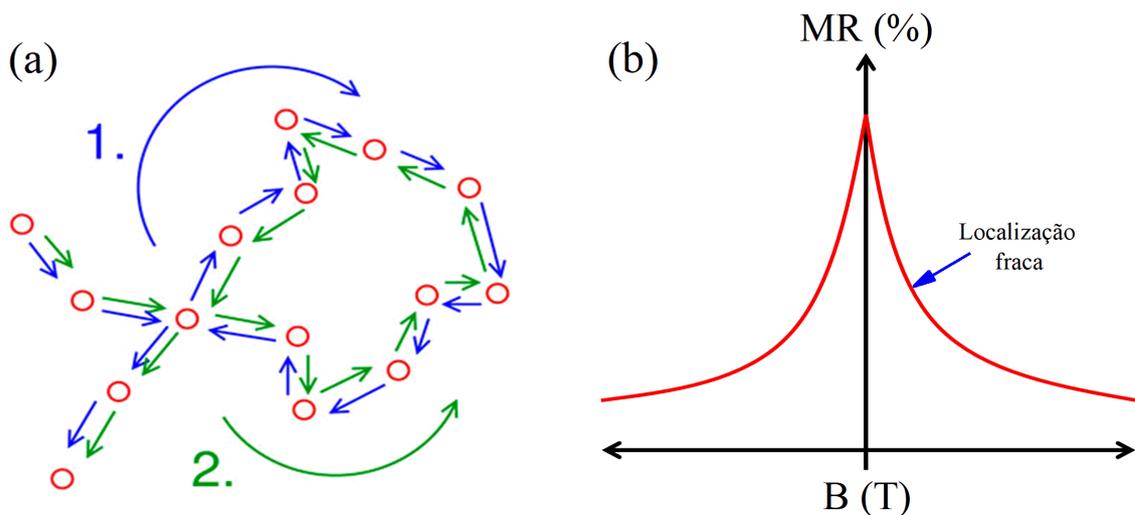


Figura 2.3.2 – (a) Caminho percorrido pelo elétron descrevendo um caminho fechado devido ao espalhamento por impurezas, defeitos da rede ou com outros elétrons. (b) Efeito de localização é apresentado como uma MRN.

Fonte: Adaptado de [30]

Na Figura 2.3.2(a) se observa o caminho fechado (*loop*) realizado por dois elétrons sendo um em sentido horário e outro anti-horário. Esse caminho fechado é ocasionado pelo espalhamento consecutivo do elétron com as impurezas que estão distribuídas aleatoriamente pela amostra e neste *loop* estes elétrons são fracamente localizados acontecendo assim o comportamento isolante já que as duas funções de ondas são construtivas. Na Figura 2.3.2(a) é visto que as setas azuis (1) representam o caminho percorrido pelo elétron no sentido horário então, existe a probabilidade de que o elétron também percorra o mesmo caminho, mas no sentido anti-horário (segundo a mecânica quântica) que é representada pelas setas verdes (2). Desta forma, a interferência das duas ondas de elétrons que percorrem o circuito em sentidos contrários pode ser construtiva, aumentando a possibilidade de localização do elétron em um dado sítio da amostra, caracterizando a localização fraca. Mas o que acontece com a WL quando é aplicado um campo magnético na amostra?

Este efeito de WL é afetado pela presença de um campo magnético que introduz uma diferença de fase não nula entre dois caminhos idênticos de direções opostas. Isso significa que a diferença de fase aumenta lentamente com aumento do campo magnético até essa diferença atingir um valor crítico quando a interferência nas funções de onda passa a ser destrutível. Desta maneira, conforme aumenta o campo magnético os elétrons ficam cada vez menos localizados causando uma redução da resistência. Este efeito, WL, é parcialmente destruído e, como resultado, é observado uma MRN quando o campo tende a zero, como mostrado na Figura 2.3.2(b).

2.4 Transição de Mott

Segundo N.F. Mott em 1968 [31], a transição metal-isolante na ausência de desordem também pode ser originada pela interação elétron-elétron. Lembrando que na prática não existem materiais puros, eles sempre possuem certo grau de impurezas: defeitos ou outros tipos de imperfeições. A TMI de Mott acontece como uma consequência da competição entre a energia cinética e a interação Coulombiana de um sistema. No caso, quando a energia de Coulomb entre as cargas de um par de elétrons de valência passa a ser maior que a energia de Fermi acontece a localização dos elétrons. A transição de Mott é originada de correlações eletrônicas e não da desordem. Um material apresentará comportamento metálico se houver um número suficiente de elétrons livres que blindam o potencial Coulombiano entre esses portadores e os íons de sinais opostos. Se o potencial Coulombiano for forte o suficiente, este

aprisionará o elétron para formar um estado ligado com o íon. Desta forma um baixo valor de concentração de portadores n pode causar o aumento do valor do potencial resultando na TMI. Para que a TMI ocorra existe uma condição de haver uma concentração mínima de portadores que é dada por [32]:

$$a_B n^{\frac{1}{3}} \approx 0,25, \quad (2.1)$$

onde $a_B = \hbar^2 \varepsilon / m^* q^2$ é o raio de Bohr efetivo, ε é a constante dielétrica, q a carga do elétron e m^* é a massa efetiva. Quando o produto $a_B n^{\frac{1}{3}}$ da Eq. (2.1) é superior a 0,25 significa que todos os elétrons são itinerantes e a condução é metálica, quando é inferior a 0,25 a condução é de um semiconductor ou de um isolante, onde os elétrons estão localizados e quando for igual a 0,25 isso indica que ocorrerá uma TMI.

2.5 Correções Quânticas da Condutividade

Sabe-se que existem dois regimes de transporte de condução: o difusivo e o balístico. No movimento difusivo os portadores são constantemente espalhados como se descrevessem caminhos aleatórios. Caso os portadores não sejam espalhados, o movimento é semelhante a um projétil no espaço livre, pelo que é dito balístico [33]. Em nossas amostras, o transporte é difusivo já que $l > l_v$ onde l_v é o livre caminho médio entre dois espalhamentos elásticos consecutivos e l espessura do filme. Neste regime, os fenômenos de interferência quântica tornam-se evidentes modificando a condutividade do material quando comprimento de coerência de fase l_ϕ é comparável à espessura da amostra em baixas temperaturas. O modelo de Kawabata 3D foi utilizado para obtenção do l_ϕ que representa a distância que um elétron pode percorrer no material antes de sofrer algum espalhamento inelástico que o faça perder sua coerência de fase.

No modelo de Kawabata 3D, as correções quânticas na condutividade σ de amostras 3D na presença de um campo magnético em diferentes temperaturas devido ao efeito de WL são dadas por:

$$\Delta\sigma(B, T) = \frac{q^2}{2\pi^2 \hbar l_B} F(\delta), \quad (2.2)$$

onde

$$l_B = \left(\frac{\hbar}{qB} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.3)$$

é o comprimento magnético que é considerado como certo indicador da extensão da função de onda que é associado ao nível de Landé, q é carga do elétron e $F(\delta)$ é a função de Kawabata que representa a difusão de cargas para o caso 3D e é dada por [10, 32]:

$$F(\delta) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sqrt{N + 1 + \frac{1}{\delta}} - \sqrt{N + \frac{1}{\delta}} \right) - \left(N + \frac{1}{2} + \frac{1}{\delta} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.4)$$

com

$$\delta = \frac{4qD_i\tau_\varphi B}{\hbar}, \quad (2.5)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx -\frac{\Delta\sigma}{\sigma}, \quad (2.6)$$

onde τ_φ é o tempo de espalhamento inelástico do elétron, $D_i = \frac{\hbar k_F l_v}{2m^*}$ é a constante de difusão do elétron, $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ é o vetor de onda de Fermi, o livre caminho médio é dado por $l_v = \frac{\hbar\sigma(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}}{2\pi n q^2}$ e ρ a resistividade da amostra. Para realização dos ajustes com esse modelo foi usado que m^* é $0,19 m_0$ sendo m_0 a massa do elétron em repouso já que essa foi a massa efetiva obtida para um filme de CdO [35] e os valores de n foram os obtidos com as medições de efeito Hall. Com ajuste de Kawabata 3D realizado nas curvas de MR foram obtidos D_i e τ_φ e, com isso, foi possível encontrar o comprimento de coerência de fase l_φ que é dado por $l_\varphi = \sqrt{D_i\tau_\varphi}$. Logo, com o modelo teórico de Kawabata 3D foi possível obter propriedades de transporte elétrico das amostras estudadas.

Para usar o modelo de Kawabata os dados experimentais devem satisfazer as condições a seguir:

$$\frac{\hbar\omega_c}{E_F} \ll 1, \quad (2.7)$$

$$\omega_c\tau_e \ll 1, \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{qB}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} l_v \ll 1, \quad (2.9)$$

onde ω_c é a frequência ciclotrônica que é igual a $\frac{qB}{m^*}$, E_F é a energia de Fermi e τ_e é o tempo de espalhamento elástico. Desta forma a Eq. (2.7) significa que o campo magnético aplicado não deve ser muito intenso a ponto que a energia aplicada seja superior a E_F . A Eq. (2.8) significa que o tempo de espalhamento inelástico que é produzido pelo campo deve ser superior ao tempo de espalhamento elástico do portador. A Eq. (2.9) significa que o livre caminho médio deve ser menor que o comprimento de coerência de fase l_φ que é produzido pelo campo.

O equipamento utilizado para obtenção das medidas de transporte elétrico e magnetotransporte que apresentaram os fenômenos descritos aqui nesta seção está exibido na próxima seção bem como a técnica utilizada para o crescimento das amostras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritos os procedimentos experimentais que foram usados para o crescimento das amostras, análise da estrutura e da morfologia da superfície e para caracterização elétrica e de magnetotransporte. Estes procedimentos são fundamentais para obter uma análise mais detalhada do transporte elétrico nas amostras. Para o crescimento das amostras a técnica utilizada foi *Spray Pirólise (SP)*. Para análise estrutural foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Para a morfologia da superfície foi usada a Microscopia Eletrônica de Varredura e para caracterização elétrica e de magnetotransporte a temperaturas da ordem de 1,9 K e campo de até 9 T foi utilizado um sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS - *Physical Properties Measurement System*).

3.1 *Spray Pirólise*

A técnica de *spray pirólise* é uma técnica versátil para deposição de filmes finos. Algumas das vantagens desta técnica são as facilidades de execução, possibilidade de controle, não existe a necessidade de vácuo e não são necessárias temperaturas altas durante o crescimento. Uma das desvantagens desta técnica é a alta rugosidade nos filmes em comparação às técnicas mais sofisticadas. Assim, a técnica de SP é especialmente adequada para a produção de óxidos metálicos mistos, pós-metálicos, partículas compostas e filmes finos semicondutores [36].

Esta técnica consiste na pulverização de uma solução precursora impulsionada por um gás de arraste sob determinada pressão (ar comprimido do compressor) até chegar ao bico atomizador. Ao ser pulverizado sobre um substrato aquecido, o precursor sólido sofre a pirólise e, como resultado, ocorre a cristalização de um filme fino ou de nanoestruturas. A temperatura inicial do substrato é definida, mas devido à deposição, esta temperatura diminui até atingir um limite pré-estabelecido quando a deposição é interrompida e reiniciada após o substrato voltar à temperatura inicial. O processo de início até o interrompimento da deposição é chamado de ciclo e conta-se a quantidade de ciclos usados durante o crescimento de um filme. Os parâmetros como o tempo de deposição (ciclos), pressão do gás de arraste e fluxo da solução regulam a quantidade de material que é depositado. Neste processo ao incidir as partículas no substrato aquecido acontece uma decomposição pirolítica e química, dando origem ao material esperado. Uma representação esquemática desta técnica está na Figura 3.1.

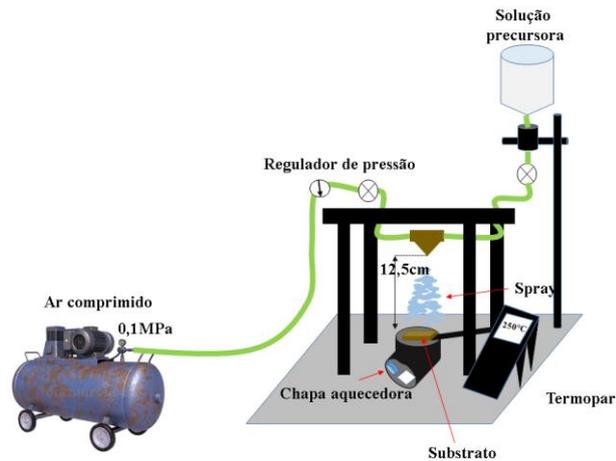
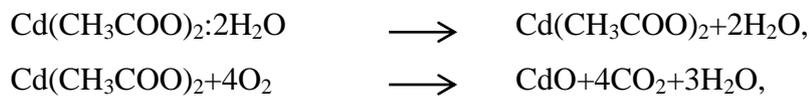
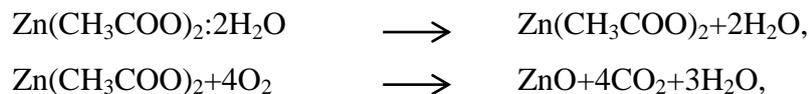


Figura 3.1– Montagem experimental do sistema de *spray pirólise* para a deposição dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$, CdO crescidas no substrato de vidro e silício.

A fabricação das amostras estudadas neste trabalho foi realizada no Laboratório de Síntese do Grupo de Óxidos Semicondutores (GOx) localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As soluções precursoras usadas para o crescimento foram o acetato de cádmio dihidratado e acetato de zinco dihidratado. O processo de formação do filme CdO pode ser descrito através das seguintes reações



e para o ZnO e:



O crescimento das heteroestruturas, $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$, foi realizado sobre substrato de vidro e as temperaturas para início da deposição e de encerramento do ciclo foram $330\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Inicialmente foi crescido o filme de CdO com 10 ciclos de deposição da solução precursora de acetato de cádmio para, em seguida, ser depositado o filme $Zn_{1-x}Cd_xO$ com 6 ciclos de uma mistura das soluções de acetato de zinco e de cádmio na devida proporção para obtenção dos filmes dopados com os seguintes valores nominais de x : 0,55, 0,60, 0,75 e 0,95 no vidro. No substrato de silício somente foram crescidas duas heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$, $x = 0,95$ e 0,60, pois as amostras neste substrato apresentam muita dificuldade na fixação dos contatos elétricos. Também foram crescidos dois

filmes de CdO nos substratos de silício e vidro, dois filmes de $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ nos dois diferentes substratos e ainda um filme de $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O$ somente no substrato de vidro. A molaridade do precursor foi de $4 \times 10^{-3} M$ depositada com fluxo variando entre 0,32 ml/min ou 0,48 ml/min e a pressão manométrica do gás de arraste de 1 atm.

Para ter uma boa qualidade de amostras, devem-se controlar diferentes parâmetros como: temperatura do substrato, tempo de deposição, fluxo da solução, pressão do gás de arraste e a distância do spray ao substrato. Na Tabela 3.1 se apresentam os valores para esses parâmetros no crescimento das amostras mediante a técnica de *SP*. Os processos mais importantes são a geração do spray e seu transporte até o substrato, evaporação do solvente, impacto da gota com conseqüente espalhamento e decomposição do precursor, nucleação e crescimento do filme.

A temperatura do substrato é um dos parâmetros de controle mais importantes na técnica de *SP*. A temperatura depende principalmente dos tipos de materiais precursores e do solvente empregados devido ao processo simultâneo do substrato. Existem quatro processos propostos: (1) Em baixas temperaturas, quando a solução precursora chega ao bico atomizador pronto para ser depositada, as gotículas formadas são espirradas e descompostas. (2) Em temperaturas elevadas, o solvente antes de atingir o substrato evapora-se completamente no ar e o precipitado seco atinge o substrato, ocorrendo assim à decomposição. Em temperaturas ainda mais elevadas (3) o solvente também se evapora no ar, sem atingir o substrato. Neste processo o precipitado se funde e vaporiza sem decomposição, sendo que o vapor se difunde no substrato onde se decompõe. (4) Em temperatura ainda mais alta, o precursor vaporiza-se antes de atingir o substrato, ocorrendo à decomposição, e partículas sólidas resultantes (que é o material esperado) alcançam o substrato [37] e [38].

Cada um desses processos apresenta um significado, por exemplo: no processo (1) os filmes formados apresentam zonas com elevas tensões térmicas, ocasionando aparecimento de trincas e fissuras devido a continua chegada das gotículas do spray ricas em solventes. No processo (2), aparece a formação de poros devido às múltiplas camadas de precipitado. Já no processo (3) obtemos filmes mais uniformes. No último processo (4) obtemos filmes com certo grau de rugosidade devido ao excesso de partículas de material na superfície.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição empregado na obtenção dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ e CdO pela técnica SP.

PARÂMETROS	FAIXA DE VALORES
Temperatura do substrato	250 – 330 °C
Gás de arrastre	Ar atmosférico (filtrado)
Pressão do gás de arrastre	0,1 MPa
Substrato	Vidro/silício
Distância do bico atomizador	12 cm
Fluxo da solução	0,32 – 0,48 ml/min
Concentração da solução	0,04 M
Tempo de deposição	1 – 3 h
Concentração da dopante	0 – 1

O tempo de deposição regula a quantidade de material que é depositado; o fluxo da solução regula a secagem das camadas depositadas e a pressão do gás de arrastre regula o tamanho da área de deposição no substrato. Um esquema representativo das heteroestruturas após a deposição das camadas por separado é observada na Figura 3.2.

**Figura 3.2** – Esquema ilustrativo da heteroestrutura $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ no substrato de vidro ou silício após da deposição das camadas que a compõem.

3.2 Difração de Raios X

Para caracterização estrutural foi usada a técnica de difração de raios-X (DRX). Esta técnica consiste em incidir uma radiação eletromagnética na superfície das amostras com comprimento de onda λ e medir a intensidade do feixe refletido em função do ângulo incidente θ . Cada vez que a lei de Bragg (Eq. (2.10)) for satisfeita haverá o aparecimento de um pico de difração devido à interferência construtiva das ondas que são difratadas nas amostras num determinado ângulo. A lei de Bragg é dada por [ref]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.10)$$

sendo d a distância entre os planos atômicos. Desta forma, cada pico relativo no difratograma representa a reflexão do feixe incidente que é refletido por um conjunto específico de planos cristalinos que são indexados com três números, conhecidos como índices de Miller, que indicam a orientação relativa desses planos. Cada material possui um padrão de difração que é próprio do arranjo atômico na estrutura cristalina na rede. Assim, o difratograma obtido será comparado aos padrões de difração existentes no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para identificar as fases presentes.

Para obtenção do difratograma das amostras estudadas foi utilizado o difratômetro de raios X da marca X'Pert-PRO da Pan Analytical cuja foto está na Figura 3.3. Este equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) no departamento de Engenharia Mecânica-UNIFEI. Os parâmetros utilizados nas medições foram: radiação $K\alpha$ emitida por uma fonte de cobre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV , corrente de 40 mA , o ângulo 2θ variando entre 20° e 80° , tamanho do passo $0,05^\circ/\text{s}$ e tempo de contagem 2 s . A identificação da estrutura cristalina das amostras é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICSD. Neste trabalho, além da identificação das fases presentes, o difratograma também foi utilizado para verificar a cristalinidade, obter o tamanho do cristalito, largura a meia altura e fator de textura das amostras.

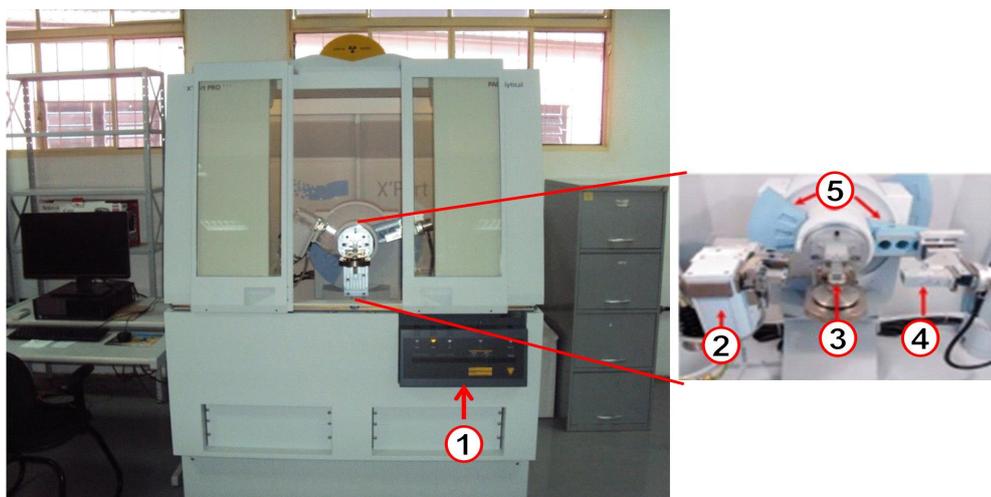


Figura 3.3 – Equipamento de DRX de alta resolução utilizado neste trabalho. Em (1) painel de controle do equipamento, (2) tubos de DRX, (3) porta-amostras, (4) detector e (5) goniômetro.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O uso desta técnica permite obter imagens com boa resolução e uma alta ampliação. Desta forma podemos analisar a topografia da superfície das amostras a nível microscópico, assim como também as irregularidades ou defeitos presentes na superfície. A caracterização morfológica das amostras crescidas foi realizada usando imagens de MEV obtidas com microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu e modelo SSX 550 SuperScan acoplado a um analisador (EDS ou EDX) instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica pertencente ao Instituto de Física e Química (IFQ) da UNIFEI. Na Figura 3.4 é apresentada a imagem deste equipamento.

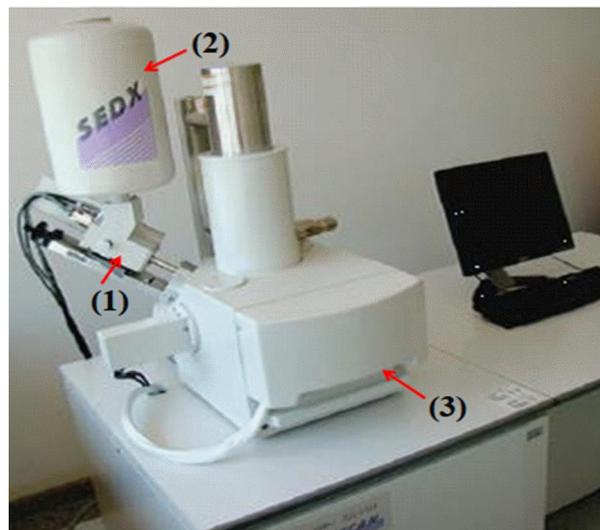


Figura 3.4 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho. Em (1) detector EDS, (2) reservatório de nitrogênio líquido e (3) câmara de vácuo onde vá as amostras

O princípio de funcionamento desta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons e fazer uma varredura na superfície da amostra ponto a ponto gerando uma imagem tridimensional. Estas imagens fornecem importantes informações microestruturais sobre a topologia da superfície das amostras tais como a distribuição da deposição do filme, tamanho e diâmetros dos grãos ou partículas (aglomerações das partículas). As imagens foram tomadas no modo elétrons secundários com magnificação de $\times 350$, com energia do feixe de elétrons de 15,0 kV.

3.4 *Physical Property Measurement System*

As medições de caracterização elétrica, magnetotransporte e efeito Hall nas amostras foram realizadas usando o PPMS (do inglês *Physical property measurement system*)

modelo EverCool II da empresa *Quantum Design* instalado no Laboratório de Transporte Elétrico em Baixas Temperaturas (LTEBT) do IFQ da UNIFEI. Uma foto deste equipamento pode ser observada na Figura 3.5. Este sistema oferece um ótimo controle na taxa de resfriamento permitindo boa precisão nas medições que são realizadas usando um *lock-in AC* que é um dos componentes que permite a otimização do sinal de leitura das amostras e ameniza o ruído elétrico provenientes do campo elétrico e magnético. O equipamento trabalha na faixa de temperatura de 400 K até 1,9 K e aplica campos de até 9 T perpendicularmente às superfícies das amostras utilizando uma bobina supercondutora num circuito fechado que é resfriado com hélio líquido. Os instrumentos de medições são automatizados por meio de uma interface integrada do *Visual Basic*.



Figura 3.5 – Imagem do PPMS usado para as medições de magnetotransporte sendo: (1) e (2) os módulos principais, (3) o módulo com *dewar* (He liquefeito) e bobina supercondutora, (4) cilindro de gás hélio 99,999% e (5) *no-breaks* para o módulo principal e compressor.

Para estas medições os contatos elétricos nas amostras foram feitos usando a geometria de Van der Pauw. Na Figura 3.5 (a) uma das amostras está colocada sobre um papel milimetrado onde é possível ver que a dimensão aproximada da amostra é 6 mm^2 . Após a limpeza da superfície, os contatos elétricos vistos na Figura 3.6 (a) foram realizados na seguinte ordem: inicialmente os fios de ouro (com área da secção transversal $0,05 \text{ mm}^2$) e os pedaços amassados de índio foram limpos com acetona, logo após a amostra foi colocada sobre uma chapa metálica, foram posicionados os fios de ouro limpos nos vértices da amostra e, em seguida, os pequenos pedaços amassados de índio metálico foram sobrepostos nas extremidades dos fios e a chapa metálica com a amostra foi levada a uma mesa térmica aquecida a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 75 s. Por fim, as amostras foram colocadas na porta-amostras

utilizando estanho para soldar as extremidades livres dos fios de ouro como mostrado na Figura 3.6 (b).

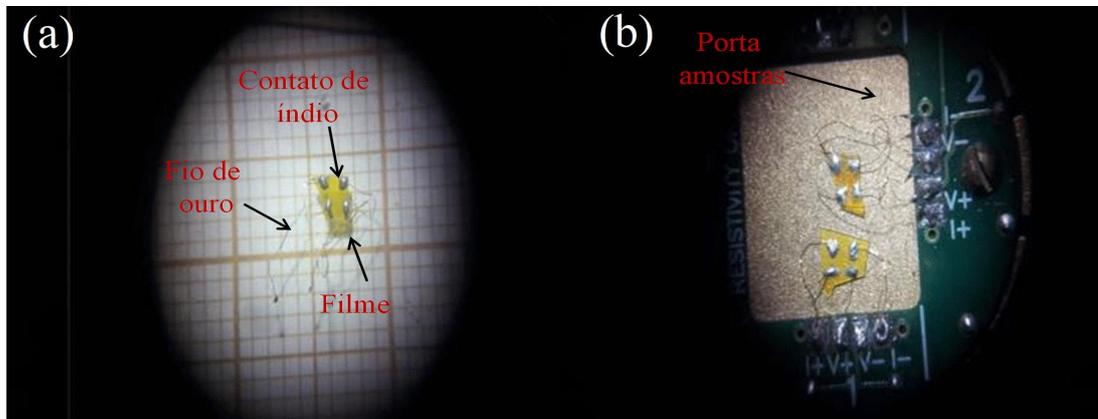


Figura 3.6 – (a) Amostra $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O$ sobre papel milimetrado com os contatos feitos usando o método de Van der Pauw. Em (b), montagem das amostras CdO e $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ na porta-amostras.

Foi necessário fazer os contatos elétricos nas amostras diversas vezes, em especial, nas que foram crescidas em silício uma vez que com a redução da temperatura para 1,9 K algum contato soltava da superfície da amostra. Contatos ruins implicam em medidas ruidosas e, por isso, na tentativa de obter bons contatos e que não soltassem após o resfriamento, foram realizados diferentes procedimentos como usar tinta prata, usar pedaços de índio sem amassar e também uma mistura dos dois adicionando primeiro o índio e cobrindo com tinta prata. Conforme já descrito, o que deu certo foi usar os pedaços de índio amassados que foram limpos juntamente com os fios de ouro com acetona antes de colocar na amostra.

As medidas obtidas utilizando o PPMS para analisar como as propriedades de transporte elétrico variam em função da temperatura e do campo magnético estão apresentadas no capítulo a seguir. Para medição de efeito Hall este equipamento também foi utilizado sendo que o campo aplicado foi de -2 até 2 T, mas como o sistema não faz a permutação da direção da corrente, a amostra era retirada do equipamento para trocar manualmente a posição de dois contatos, $I+$ por $V+$ que podem ser vistos na Figura 3.6 (b). No próximo capítulo, também são apresentadas as medidas de DRX e MEV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste capítulo é discutir as medições experimentais realizadas nas heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ para x igual a 0,50, 0,60, 0,75 e 0,95 em substrato de vidro, e x igual a 0,60 e 0,95 crescidas em silício. Para compreender melhor as propriedades dessas amostras, também foram medidos filmes de CdO crescidos em substrato de vidro e silício para verificar se os efeitos observados nas heteroestruturas estão relacionados somente à camada de CdO. Todas as amostras foram crescidas sob mesmas condições conforme relatado no capítulo anterior. As medições realizadas foram: caracterização estrutural, caracterização morfológica, caracterização elétrica e magnetotransporte. Do difratograma obtido com DRX foi calculado o tamanho do cristalito e foi quantificada a cristalinidade e desordem em função da largura a meia altura. Também são apresentadas as imagens morfológicas em 2D das superfícies das amostras obtidas através de MEV com as quais foram estimadas informações sobre rugosidade aritmética e quadrática. Para a caracterização elétrica, efeito Hall e MR as amostras foram medidas de 300 até 1,9 K e campos magnéticos de até 9 T. As amostras estudadas apresentaram contato ôhmico e baixo nível de ruído elétrico, exceto uma delas, que foi verificado antes de iniciar as medições. A amostra $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ crescida em silício apresentou alto nível de ruído elétrico nas medições de MR e, por isso, as medidas não foram analisadas.

Todas as amostras crescidas em vidro apresentaram TMI bem como magnetorresistência negativa devido à WL. A heteroestrutura crescida em silício para $x = 0,60$ também apresentou TMI, porém não exibiu WL. A heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ e o filme CdO crescidos em silício apresentaram somente comportamento isolante e apenas o filme apresentou WL. Para melhor compreensão dos dados obtidos experimentalmente foram empregados modelos teóricos já propostos na literatura sobre a localização fraca para calcular o comprimento de coerência de fase (l_ϕ). A apresentação dos resultados é iniciada com a discussão sobre os filmes de CdO nos diferentes substratos, para depois abordar as heteroestruturas. Assim, na seguinte seção estão analisadas as caracterizações estruturais, morfológicas e as propriedades de transporte elétrico e de magnetotransporte dos filmes de CdO crescidos em vidro e silício.

4.1 Filme CdO crescido em silício e vidro

Nesta seção é apresentado o estudo das duas amostras de filmes de CdO crescidos em silício e em vidro. Após o crescimento destes filmes foi realizada caracterização estrutural usando difração de raios X. Os difratogramas obtidos são apresentados na subseção a seguir.

4.1.1 Caracterização Estrutural: Difração de raios X

As medições de DRX são de grande importância para o estudo das propriedades físicas de uma amostra já que fornecem informações sobre as posições dos átomos na rede cristalina, o tamanho do cristalito e a cristalinidade das amostras. Elas também permitem a identificação das fases presentes e da estrutura cristalina da amostra. Para determinar o tipo de estrutura cristalina dos filmes foi realizada a comparação dos difratogramas das amostras com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados pelo ICSD. Os difratogramas obtidos dos filmes CdO/Si (linha azul) e CdO/Vidro (linha vermelha) estão apresentados na Figura 4.1.1 juntamente com os padrões de difração ICSD 61554 (CdO) e 51688 (Si). É possível ver que os dois filmes apresentam o mesmo perfil e por comparação com os padrões de difração do CdO tem-se que as amostras possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Além disso, é possível identificar que ambos os filmes apresentam a intensidade do pico referente ao (200) próxima a do (111) o que indica que estas amostras são policristalinas devido à difração de diferentes picos possuírem intensidades próximas pois se fosse um material monocristalino, teríamos um pico com intensidade bem mais alta do que os demais [39]. No difratograma da amostra crescida em silício se observa um pico referente ao plano (400) correspondente ao silício o que indica que o feixe de raios-X também atingiu o substrato.

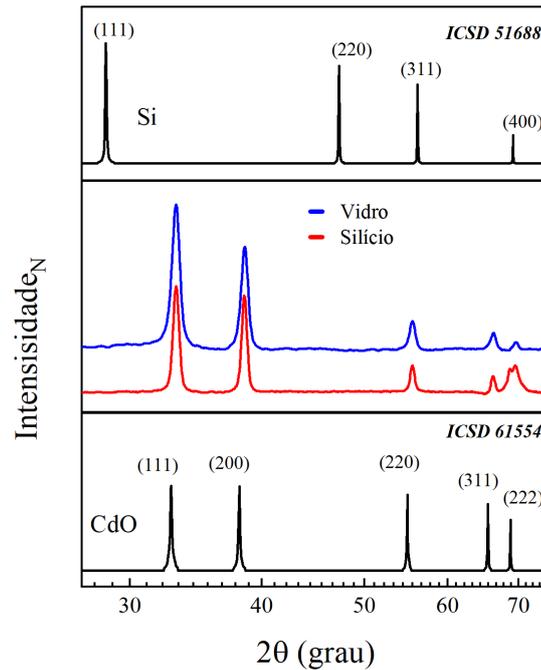


Figura 4.1.1 – Difratomogramas dos filmes CdO crescidos em silício (linha sólida azul) e vidro (linha sólida vermelha) normalizadas no plano (111) comparados com os padrões de difração do CdO e do silício.

Durante o crescimento a nucleação dos cristais possui várias orientações cristalográficas possíveis com igual probabilidade de desenvolvimento. Estas regiões competem entre si e as que possuem maior taxa de crescimento irão prevalecer acontecendo a orientação preferencial de crescimento da amostra que serão identificadas pelos picos que possuírem maior fator de textura (F_T) maior que 1 [21]. Analisando a intensidade dos picos, é possível calcular para cada pico o F_T que é dado por [40]:

$$F_T(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n=N} \frac{I_n(hkl)}{I_{n,0}(hkl)}}, \quad (4.1)$$

onde N é o numero de picos que estão sendo considerados, $I(hkl)$ são as intensidades medidas de cada pico (hkl) medida no difratograma e $I_0(hkl)$ é a intensidade relativa teórica dos picos fornecida pelo padrão de difração ICSD. Para o cálculo do F_T dos filmes de CdO foram selecionamos os três picos mais intensos, ou seja, os picos (111), (200) e (220) e, portanto, $N = 3$. Os valores de F_T calculados são mostrados na Tabela 4.1.1 e são próximos aos encontrados em [21] para um filme de CdO dopado com samário. Nesta tabela é possível ver que os dois filmes possuem crescimento preferencial nos planos (111) e (200) por apresentarem o $F_T > 1$.

Tabela 4.1.1 – Fator de textura calculado para os picos relativos dos planos (111), (200) e (220) da estrutura CFC dos filmes CdO nos diferentes substratos.

Substrato/Plano	F_T		
	(111)	(200)	(220)
Vidro	1,41	1,03	0,55
Silício	1,31	1,18	0,51

Do difratograma é ainda possível extrair a largura a meia altura (FWHM – *full width at half maximum*) dos picos de difração e, com isso, quantificar o grau de desordem das amostras. Quanto menor a FWHM mais cristalina é a amostra o que implica em menor desordem. Com a largura a meia altura pode-se calcular o tamanho do cristalito (D_{hkl}) utilizando a equação de Scherrer [8], [12],

$$D_{hkl}(\text{Å}) = \frac{0,94 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)}, \quad (4.2)$$

sendo λ o comprimento de onda do feixe de raios X incidente na amostra e θ o ângulo de incidência. Nas medições realizadas, foi utilizado um tubo de cobre com $\lambda = 1,54 \text{ Å}$. Da Eq. (4.2), temos que o tamanho do cristalito é inversamente proporcional à FWHM e, com isso, quanto maior D_{hkl} , maior será a cristalinidade da amostra. Os valores de D_{hkl} foram calculados apenas para o pico relativo ao plano (111) das duas amostras por serem mais intensos. O valor obtido para o filme crescido no substrato de vidro foi 13,73 nm e no substrato de silício foi 20,47 nm que estão próximos ao encontrado na literatura como pode ser visto em [8] e [12].

Tabela 4.1.2 – Largura a meia altura e tamanho do cristalito para o plano (111) dos filmes CdO crescidos em silício e vidro.

Substrato	$FWHM$ (°)	D_{hkl} (nm)
Silício	0,42	20,47
Vidro	0,63	13,73

Godoy *et al* (2020) [14] observaram que filmes de ZnO crescidos por SP em vidro possuem D_{hkl} bem próximos aos crescidos em silício para molaridades entre 10^0 e 5×10^{-1} M enquanto que para valores inferiores a 10^{-1} o silício passa a ter maior D_{hkl} . No caso dos filmes de CdO aqui estudados, a molaridade usada no crescimento foi 4×10^{-3} M, ou seja, é

esperado que os filmes crescidos em silício apresentem maior D_{hkl} do que a amostra crescida em vidro. De fato, conforme pode ser observado na Tabela 4.1.2, o filme crescido em silício apresenta maior D_{hkl} . Nesta tabela também se pode observar que o filme de CdO crescido em silício é mais cristalino do que o filme no substrato de vidro o que era esperado pelo vidro ser amorfo e o silício cristalino. Vamos agora analisar a superfície das amostras com as imagens obtidas por MEV.

4.1.2 Caracterização Morfológica

Na Figura 4.1.2 (a) e (b) estão as imagens de MEV que foram obtidas para investigar a morfologia da superfície dos filmes de CdO crescidos em vidro e silício, analisadas. As imagens foram realizadas no modo elétrons secundários (SE) com resolução de $50 \mu\text{m}$ e uma aproximação de 350 vezes. Em (a) está a imagem de MEV do filme de CdO crescido em vidro onde é possível ver que houve uma deposição homogênea e uniforme sem a presença de fissuras ou trincas. A imagem do filme crescido em silício é mostrada na Figura 4.1.2(b) na qual é possível distinguir duas regiões diferentes sendo uma mais clara que a outra. As regiões mais escuras são devido a pouca deposição do CdO e as regiões mais claras são aglomerados de CdO e possuem alta qualidade cristalina como observado em [14] sendo chamadas de domos ou regiões hidrofóbicas remanescentes e estão espalhadas aleatoriamente pela superfície do substrato. Para estimar o valor da rugosidade média aritmética R_a (média aritmética dos valores absolutos obtidos da altura z), e a rugosidade média quadrática R_q (desvio padrão dos valores z dentro da área medida) utilizou-se o software *Gwyddion* assim como na referência [8]. Realizando o cálculo da R_a considerando apenas as regiões delimitadas pelos quadrados abertos vermelhos nas Figura 4.1.2(a) e (b), os valores obtidos foram colocados em branco ao lado da região que estava sendo considerada. Foi observado que ambos os filmes possuem R_a semelhantes e na Figura 4.1.2(b) foi possível observar que a região escura possui rugosidade menor do que a clara.

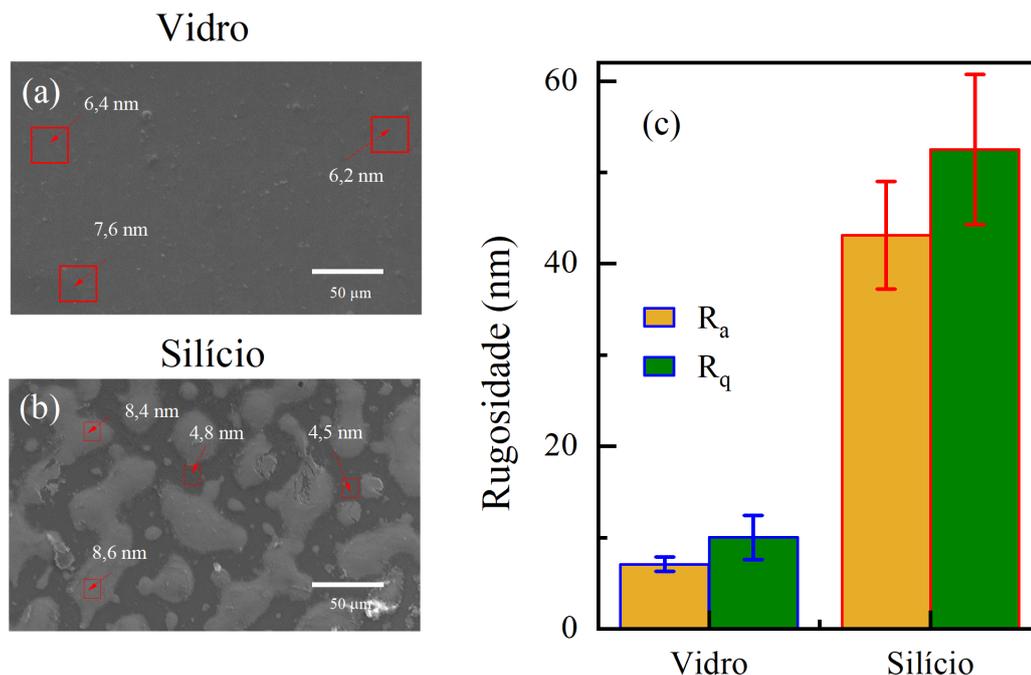


Figura 4.1.2 – Imagem topográfica da superfície dos filmes de CdO crescidos no vidro (a) e silício (b) no plano bidimensional com aproximação de 350 vezes. Em (c) a rugosidade aritmética e quadrática dos filmes.

Usando toda a área da imagem mostrada na Figura 4.1.2(a) e (b) foram calculadas as rugosidades R_a e R_q . Os valores obtidos estão apresentados no gráfico na Figura 4.1.2(c) e o resultado da amostra no silício estão em concordância com o encontrado na literatura para filmes de CdO [17]. Ao contrário do que foi observado ao considerar somente regiões menores, os valores de rugosidade são mais altos para o filme de CdO no substrato de silício. Essa diferença é devida à altura dos domos no filme crescido em silício que faz com que a rugosidade seja mais alta quando comparada à amostra com substrato de vidro.

Como veremos a seguir, essa diferença de rugosidade e também da cristalinidade obtida com DRX gerou diferentes comportamentos nas curvas de RT.

4.1.3 Caracterização Elétrica

Foram realizadas medições de resistência em função da temperatura na faixa de temperatura 1,9 até 300 K. Na Figura 4.1.3 é mostrada as curvas de RT dos filmes de CdO crescidos em silício e vidro que apresentam diferentes comportamentos. No substrato de silício o filme de CdO apresenta um comportamento isolante em toda a faixa de temperatura analisada, enquanto o filme de CdO crescido em vidro apresenta uma TMI por volta de 120 K. Tanto o comportamento isolante quanto a TMI são típicos em alguns semicondutores TCO's como: ZnO [11] e [23], CdO [24], In₂O₃ [24] e SnO₂ [41]. A TMI observada no vidro

é devido ao transporte difusivo dos elétrons que são constantemente espalhados pela rede descrevendo um *looping* fechado fazendo que o portador fique localizado dando origem ao caráter isolante para uma determinada temperatura. Esse efeito é conhecido como a localização de Anderson e é ocasionado pela desordem estrutural. Essa desordem é quantificada pela largura a meia altura, sendo mais desordenado o filme crescido no vidro, como visto na Tabela 4.1.2, o que faz com que este apresente a TMI.

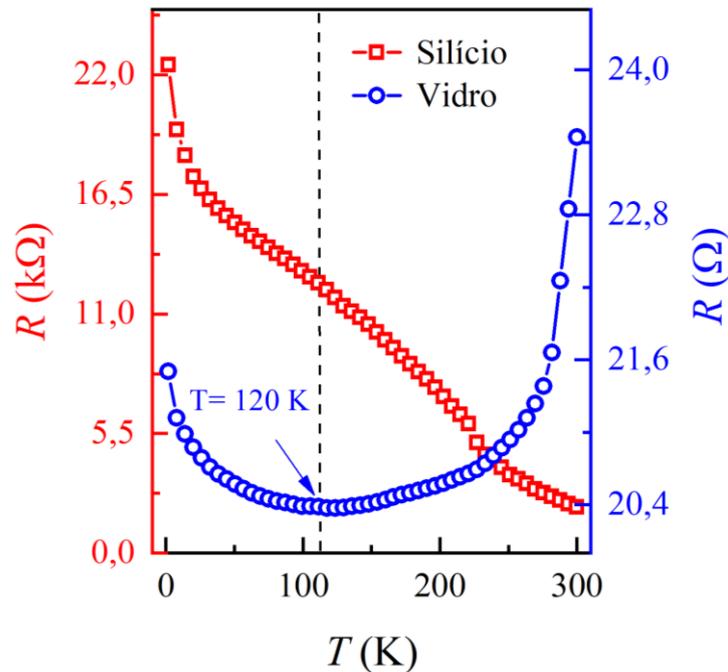


Figura 4.1.3 – Curvas de resistência em função da temperatura dos filmes de CdO crescidos no substrato de silício, quadrados abertos de cor vermelha, e vidro, círculos abertos de cor azul.

Quanto aos valores de resistência elétrica, na Figura 4.1.3 observamos que a resistência elétrica no silício está na ordem de $k\Omega$ e do vidro Ω . Uns dos fatores que influenciam a resistência elétrica é a rugosidade que é maior no silício como foi observado na Figura 4.1.2(c). Essa diferença na resistência elétrica é atribuída a uma contribuição do espalhamento de elétrons na superfície de Fermi o que é consideravelmente perturbado pela rugosidade [42]. O filme com maior resistência sugere uma menor densidade de estado no nível de Fermi e/ou leva a uma localização mais forte que o filme com menor resistência [43]. Outro fator que leva a que a resistência dos filmes de CdO sejam tão diferentes nos dois substratos é por haver condução pelo substrato de silício o que não ocorre no vidro. A resistividade do Si está na ordem de $200 k\Omega$ [44] ao passo que no vidro é $100 M\Omega$ [45]. Assim, a condução na amostra com substrato de silício ocorre tanto pela camada de CdO quanto pelo substrato enquanto que no vidro a condução é somente pela camada de CdO já

que o vidro é bem isolante. Essa diferença de resistência também foi observada nas heteroestruturas $\text{Zn}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{O}/\text{CdO}$ ao comparar o vidro com o silício o que está apresentado na Seção 4.3.

Ainda na Figura 4.1.3 é possível ver que ambas as amostras apresentam um comportamento exponencial nas curvas de RT para temperaturas inferiores a 100 K o que pode ser atribuído ao efeito de WL assim como em [46] onde esse comportamento em filmes de MgZnO também foi atribuído a este efeito. Além disso, a presença do efeito de WL é confirmada nas medidas de magnetotransporte que estão apresentadas na Subseção 4.1.5. O comportamento isolante observado na Figura 4.1.3 para o filme de CdO crescido no silício ocorre devido a presença de estados localizados e, como a amostra permanece isolante em toda a faixa de temperatura analisada, isso indica que o nível de Fermi está dentro de um estado localizado. Outra possível explicação para esse comportamento isolante é pela formação de uma barreira de potencial nas bandas de condução e valência na junção do silício e do filme de CdO ambos do tipo n . Na Figura 4.1.4 está representado o diagrama de bandas de energia no equilíbrio do filme de CdO crescido em silício que é uma heterojunção $n-n$ do tipo I. Este diagrama foi feito baseado no modelo apresentado em [45] para uma amostra de ZnCdO/Si do tipo- p . Como o substrato de silício também é um semiconductor acontece um entortamento na banda de condução (E_C) e na banda de valência (E_V) criando uma barreira de energia ΔE_C e ΔE_V . Sendo $\Delta E_C = \chi_{\text{CdO}} - \chi_{\text{Si}} = 4,50 \text{ eV} - 4,05 = 0,45 \text{ eV}$ e $\Delta E_V = E_{g(\text{CdO})} + \Delta E_C - E_{g(\text{Si})} = 2,58 + 0,45 - 1,12 = 1,91 \text{ eV}$ onde χ é a afinidade eletrônica do material e E_g é o valor do gap de energia [45].

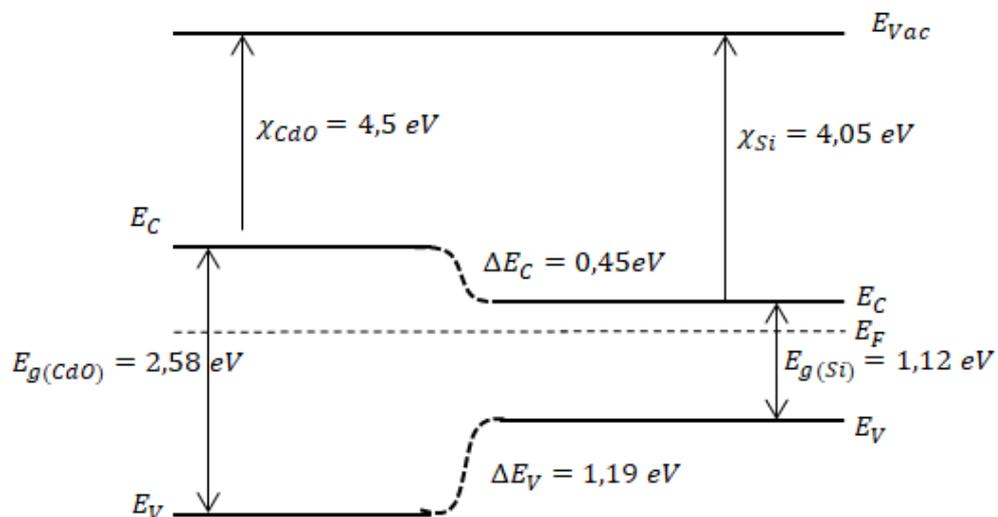


Figura 4.1.4 – Diagrama de bandas de energia da heterojunção $n-n$ do tipo I de Si- n e CdO- n .

No diagrama de bandas de energia observado na Figura 4.1.4 é visto que ΔE_C é menor que ΔE_V o que implica em uma transferência predominante de elétrons do CdO para o silício e não de buracos. No seguinte tópico são apresentadas as medidas de efeito Hall dos dois filmes de CdO e veremos como a rugosidade e a cristalinidade influenciam na concentração de portadores e mobilidade elétrica.

4.1.4 Efeito Hall

As medições de efeito Hall nos filmes de CdO foram usadas para obter o tipo de portador, a concentração de portadores e a mobilidade elétrica em temperaturas entre 77 e 300 K. Para tais medições foi aplicado uma corrente de 0,01 mA e campo de -2 até 2 T nos filmes para obtenção das curvas de resistência transversal (R_{xy}) em função do campo magnético onde a inclinação da reta identifica qual o tipo de portador majoritário. Para encontrar a concentração de portadores (n) foi realizado um ajuste linear nas curvas de R_{xy} usando a equação $R_{xy} = \frac{-B}{qt_n}$, onde q é a carga do elétron, B o campo magnético e t é a espessura da amostra. Para calcular a mobilidade elétrica (μ) foi usada a equação $\sigma = nq\mu$, onde σ é a condutividade elétrica que foi obtida usando a resistência da curva de RT. Verificou-se que estes filmes são do tipo - n como previsto na literatura [8], [9], [12] e [24]. Na Figura 4.1.5(a) está a concentração de portadores dos filmes de CdO que sofreu pouca alteração com a variação da temperatura nos dois substratos. Ambas as amostras possuem alta concentração de portadores, o que é característico de um metal desordenado, sendo maior na amostra crescida no vidro. Isto pode ser por existirem mais vacâncias de oxigênio e cádmio intersticial ao utilizar vidro como substrato uma vez que as vacâncias de oxigênio são as principais contribuintes para o aumento na concentração de portadores como foi relatado na referência [18].

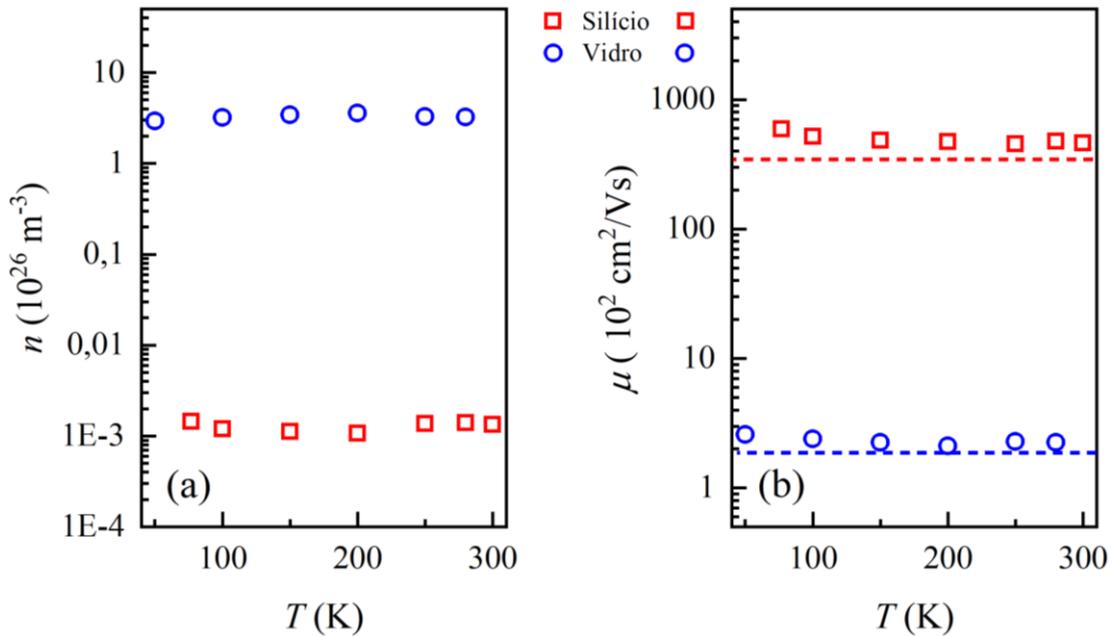


Figura 4.1.5 – Em (a) concentração de portadores e em (b) mobilidade elétrica dos filmes de CdO crescidos no silício (quadrados abertos vermelhos) e no vidro (círculos abertos azuis) em temperaturas entre 77 e 300 K.

O comportamento constante em função da temperatura da concentração de portadores e mobilidade elétrica já foi observado por Yuchen Du *et al* (2016) [24], [27]. Na Figura 4.1.5(b) se observa que a mobilidade elétrica é quase constante com a variação da temperatura independente do substrato. Em (b) também é possível ver que a mobilidade elétrica no filme de CdO crescido em silício é bem maior que o filme crescido em vidro. A maior mobilidade observada no filme crescido em silício pode ser devido a esta amostra possuir melhor cristalinidade e maior tamanho do cristalito ($D_{hkl} = 20,47$ nm) em comparação ao vidro ($D_{hkl} = 13,73$ nm). Dos valores obtidos para a mobilidade da amostra com substrato de silício, oscilações Shubnikov-de Haas deveriam ser observadas nas medidas de magnetotransporte. No entanto, conforme apresentado na seção a seguir, essas oscilações não foram vistas em nenhuma das amostras independente do substrato.

4.1.5 Magnetotransporte

Agora veremos como a resistência elétrica dos filmes de CdO crescidos em vidro e silício varia na presença de campo magnético de até 9 T aplicado perpendicularmente à superfície das amostras na faixa de temperatura de 1,9 até 100 K. As medições de magnetorresistência permitem investigar o transporte elétrico no regime clássico, como a MR parabólica, e em regimes quânticos, como os efeitos de localização e antilocalização fraca em baixos campos, e ainda, oscilações quânticas na região de altos campos. Para que estes efeitos

quânticos sejam observados, é necessário que o sistema esteja em baixas temperaturas, geralmente na temperatura do hélio líquido (4,2 K). As curvas de MR estão apresentadas em percentual e foram obtidas por $MR (\%) = \frac{R_{xx}(B) - R_{xx}(0)}{R_{xx}(0)} \cdot 100$, onde $R_{xx}(0)$ refere-se ao valor da resistência longitudinal quando $B = 0$. Na Figura 4.1.6 estão as medidas de MR dos filmes crescidos em vidro (a) e em silício (b) onde se observa que, independente do substrato, a resistência diminui com aumento do campo magnético e tal comportamento é conhecido como MRN. A MRN é causada pelo efeito de WL previamente detectado pelo comportamento exponencial observado nas curvas de RT em temperaturas inferiores a 100 K. Esse efeito de WL acontece pela desordem devido à interferência construtiva das funções de onda do elétron. Essa interferência construtiva aumenta a probabilidade de localização de um elétron, manifestando-se como uma correção positiva à resistividade em $\vec{B}_z = 0$, que é facilmente quebrada sob um $\vec{B}_z \neq 0$ externo uma vez que a interferência construtiva é reduzida devido aos efeitos de espalhamento nas trajetórias interferentes [47]. Então, R_{xx} diminui com a aplicação com campo magnético pela destruição do efeito de interferência. Este efeito de MRN já foi observado num filme de CdO crescidos em vidro usando a técnica de sol-gel [24] e também foi observado em filmes de ZnO crescidos em Al_2O_3 e $SiO_2/Si(001)$ que independentemente do substrato possuíram o mesmo comportamento nas curvas de MR [48].

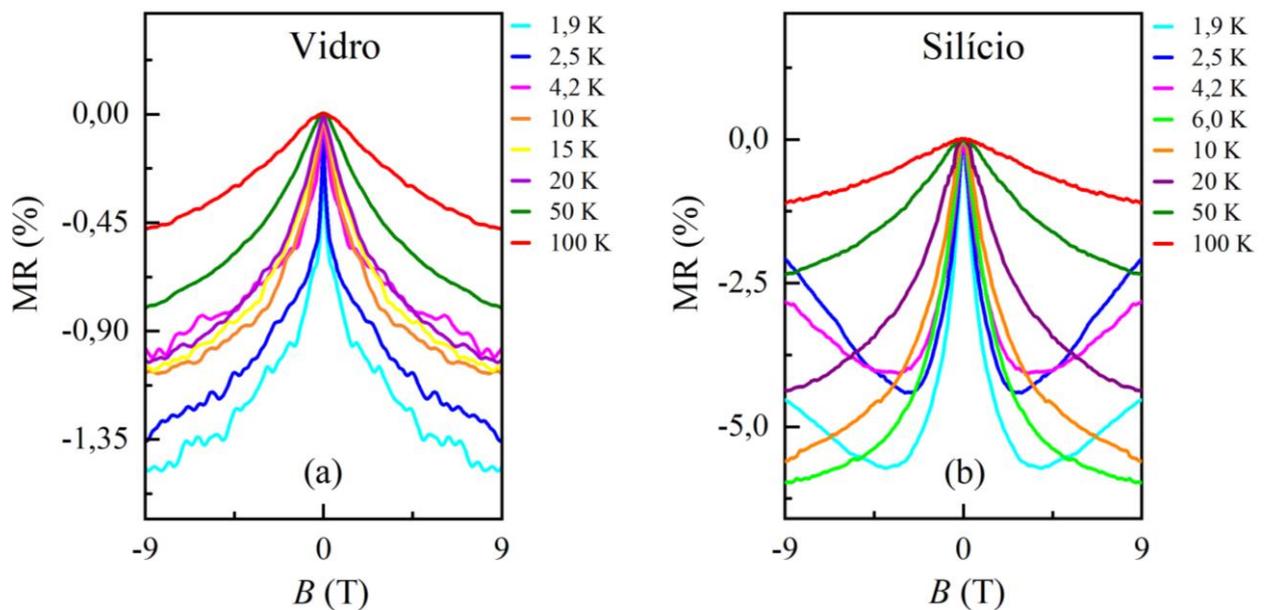


Figura 4.1.6 – Curvas de MR dos filmes de CdO crescidos no (a) vidro e (b) silício. Observa-se que em ambos os filmes a resistência tende a diminuir com aumento do campo magnético e a amplitude da MR diminui com aumento da temperatura.

Na Figura 4.1.6(a) se observa o efeito de WL em toda a faixa de temperatura analisada e em (b) também é visto o WL, porém para baixas temperaturas observamos um aumento da MR que é devido à interação elétron-elétron [49] que é mais forte no silício do que no vidro. Também é possível notar que as medidas de MR da amostra crescida em vidro são mais ruidosas que o filme crescida em silício. Além disso, a mudança do substrato influenciou na amplitude da MRN que, na temperatura de 1,9 K, chegou a atingir 7,4% no filme crescida em silício e 1,40% com vidro como substrato. Essa diferença na amplitude da MR está relacionada com a barreira de energia do silício no filme de CdO, como apresentado no digrama na Figura 4.1.4, e também com a rugosidade de cada uma das amostras, sendo menos sensível ao campo o filme com menor rugosidade o que também foi visto nas heteroestruturas e está mostrado nas próximas duas seções.

Quanto às oscilações Shubnikov-de Haas, elas não foram detectadas em nenhuma das amostras mesmo após a subtração do *background* das medidas de MR apresentadas na Figura 4.1.6. Para ver essas oscilações é necessário que a condição $B > \frac{1}{\mu}$ seja satisfeita. Dos valores de mobilidade obtidos com as medidas de efeito Hall, para observar essas oscilações nas curvas de MR dos filmes no substrato de vidro, Figura 4.1.6(a), seria necessário aplicar campos magnéticos superiores a 100 T enquanto que o filme em silício, Figura 4.1.6(b), deveria exibir para campos maiores que 2 T. Uma possível explicação para a amostra crescida em silício não apresentar tais oscilações é devido a sua alta rugosidade que é muito eficaz no espalhamento do elétron especialmente em baixas temperaturas.

Para analisar as curvas de MR apresentadas na Figura 4.1.6 usando o modelo de Kawabata 3D apresentado na Eq. (2.2) somente foram consideradas as correções quânticas devido ao efeito de WL respeitando as condições descritas na Seção 2.5. Com isso, o ajuste só foi realizado nas curvas apresentadas na Figura 4.1.6 para campos de até 2 T já que para campos mais altos o modelo de Kawabata 3D não é aplicado pois existe uma forte localização. Foram usados como parâmetro para realização do ajuste os valores de concentração de portadores apresentados na Figura 4.1.5. A Figura 4.1.7 mostra os ajustes representados pelas linhas sólidas sendo possível observar que o modelo de Kawabata 3D se ajustou bem aos dados experimentais nas diferentes temperaturas analisadas acima de 4,2 K.

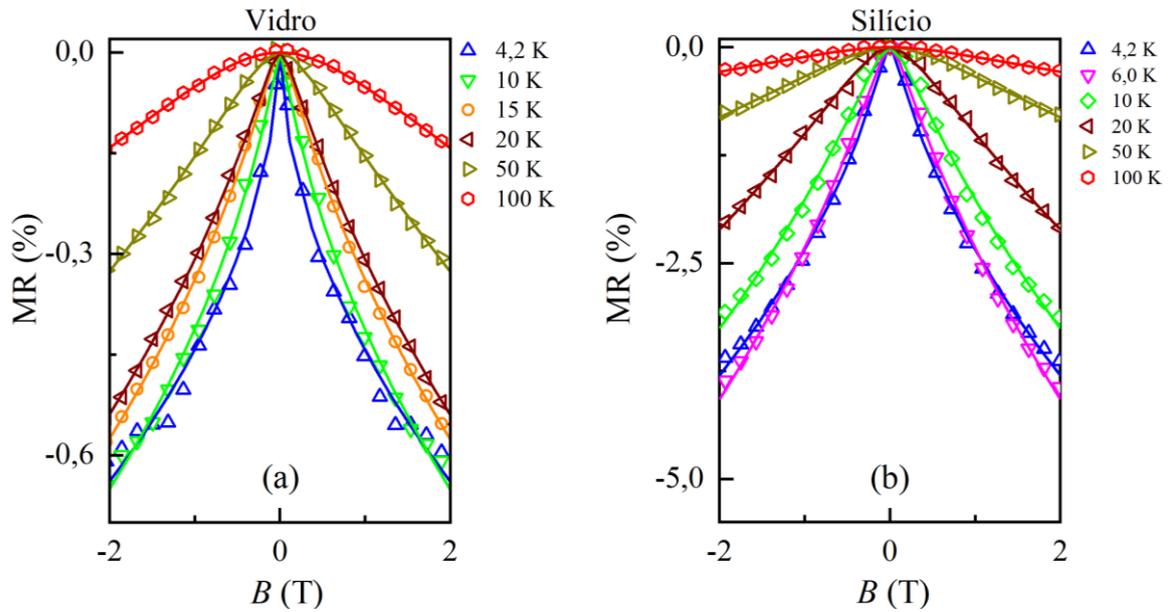


Figura 4.1.7 – Ajuste de Kawabata 3D, Eq. (2.2) representados pelas linhas sólidas nas curvas de MR (símbolos abertos) em diferentes temperaturas nos filmes de CdO. Em (a) no vidro e (b) silício.

Os valores encontrados para o l_φ de cada um dos filmes plotados, em escala logarítmica, em função da temperatura podem ser vistos na Figura 4.1.8. Nesta figura, conforme o esperado, o l_φ diminui com aumento da temperatura em ambos os filmes de CdO. A perda gradativa do l_φ com aumento da temperatura é devido à vibração dos fônons ser maior em temperaturas mais altas dificultando que propriedades quânticas sejam mantidas uma vez que a redução do l_φ dificulta a realização de órbitas fechadas dos portadores nas quais ocorre o fenômeno de interferência quântica. Os valores do l_φ em 4,2 K são próximos independente do substrato, 125 nm para o vidro e 104 nm para o silício, e são próximos ao encontrado na literatura para filmes de CdO crescidos em vidro pela técnica de Sol-Gel que foi 135 nm [24].

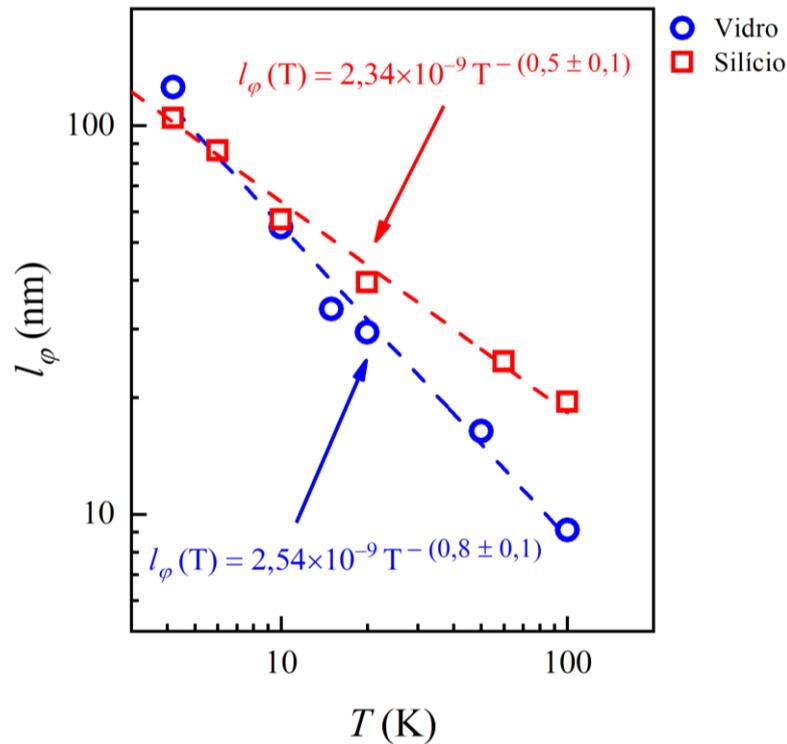


Figura 4.1.8 – Comprimento de coerência de fase em função da temperatura para os filmes CdO crescidos em vidro (círculos abertos azuis) e silício (quadrados abertos vermelho), onde as linhas sólidas são o ajuste linear usando a equação $l_{\varphi} \sim T^{-p}$ e aplicou-se logaritmo em ambos extremos.

Para saber qual é o mecanismo de espalhamento é predominante nos filmes de CdO na faixa de temperatura analisada teremos que saber qual é o valor do p na equação $l_{\varphi} = AT^{-p}$ sendo T temperatura e A uma constante. Se $p \geq 1$, será predominante o espalhamento elétron-fônon e, se $p < 1$, será elétron-elétron [10]. Do gráfico de l_{φ} em função da T na Figura 4.1.8 estar em escala logarítmica, basta aplicar um ajuste linear para achar o valor de p para cada um dos filmes. Na Figura 4.1.8 estão os ajustes realizados representados pelas linhas tracejadas e os valores de p obtidos para cada um dos filmes foi $0,8 \pm 0,1$ para o vidro e $0,5 \pm 0,1$ para o silício. Estes valores de p encontrados correspondem ao mecanismo de interação elétron-elétron, já que a condição $p < 1$ foi satisfeita, conforme esperado e que estão de acordo com os valores encontrados na literatura, por exemplo, para filmes de MgZnO o valor de $p = 0,75$ [46], filmes de fósforo $p = 0,51$ [27] e em filmes In_2O_3 o valor de $p = 0,35$ [50]. A partir disso, podemos afirmar o aumento da resistência em função da temperatura no vidro e no silício visto nas curvas de RT na Figura 4.1.3 além de acontecer por causa da WL também ocorre devido à interação elétron-elétron.

Uma vez analisado os filmes de CdO crescidos em vidro e silício passamos à análise das heteroestruturas que possuem a primeira camada de CdO para verificar se a TMI e o

efeito de WL ainda prevalecem nas heteroestruturas com os diferentes substratos. O estudo das heteroestruturas foi dividido em duas seções de acordo com o substrato sendo a seção a seguir dedicada às heteroestruturas crescidas em vidro.

4.2 Heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em vidro

Nesta seção, são apresentadas as medidas das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ com x igual a 0,50, 0,60, 0,75 e 0,95 crescidas utilizando o vidro como substrato. As medições nestas amostras foram as mesmas realizadas nos filmes de CdO: difração de raios X, imagens morfológicas das superfícies das amostras em 2D obtidas através de MEV, transporte elétrico, efeito Hall e magnetotransporte aplicando campos de até 9 T. Os resultados aqui apresentados foram publicados em [51].

4.2.1 Caracterização Estrutural: Difração de Raios X

Após o crescimento, foi analisada a estrutura cristalina das amostras por meio de difração de raios X. Os difratogramas obtidos para as heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ com x variando de 0,50 até 0,95 estão apresentados na Figura 4.2.1(a) juntamente com os padrões do CdO (ICSD 61554) e ZnO (ICSD 197984) que foram utilizados na identificação das fases presentes. Na Figura 4.2.1(a) se observa que todas as amostras tem picos relativos referentes à fase do CdO de acordo com os padrões de difração e somente a amostra $Zn_{0,50}Cd_{0,50}O/CdO$ apresentou um pico relativamente fraco no plano (100) referente ao ZnO indicando a presença de duas fases nesta heteroestrutura. Dessa forma, temos que todas as amostras possuem estrutura cristalina CFC e são de natureza policristalina. A presença da segunda fase na amostra com $x = 0,50$ indica que os 50% de CdO passou a formar sua própria fase e que nessa concentração o Cd não é mais solúvel na rede do ZnO. Essa segunda fase para esse valor de x já foi observado em filmes de óxido de zinco dopado com Cd, $Zn_{1-x}Cd_xO$, com x de 0 até 0,5 [9].

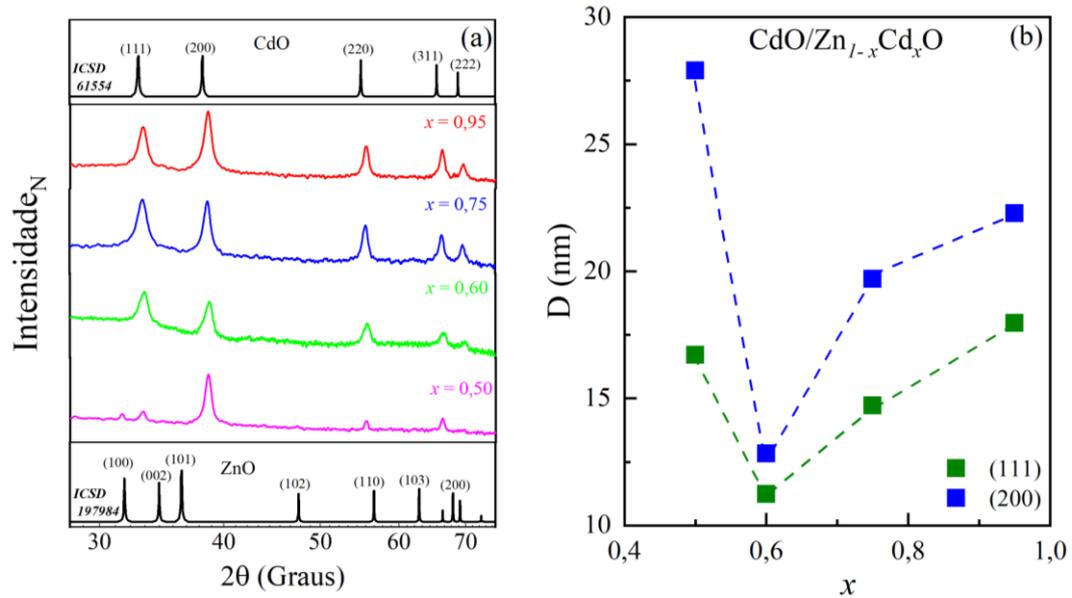


Figura 4.2.1 – (a) Difratoograma das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ com x variando de 0,50 até 0,95 em comparação com os padrões de difração do CdO e ZnO normalizados no plano (111). Em (b) está o tamanho do cristalito calculado usando a Eq. (4.2) e plotado em função da dopagem.

Com difratograma foi calculado o fator de textura usando a Eq. (4.1) dos três picos mais intensos e os resultados para o F_T são mostrados na Tabela 4.2.1. No padrão do difratograma do CdO é esperado que o pico mais intenso seja o do plano (111), no entanto, com os valores de F_T obtidos somente a heteroestrutura com $x = 0,75$ apresentou esse plano como o mais intenso. Nas demais amostras, a intensidade do pico referente ao plano (200) é maior em relação aos demais picos do espectro como pode ser visto nos valores de F_T na Tabela 4.2.1. Uma explicação para o pico referente ao plano (200) ser mais intenso pode ser por ter mais planos cristalinos difratando nessa direção já que, como é uma heteroestrutura, o feixe de raios X incide primeiro na camada do $Zn_{1-x}Cd_xO$ pegando uma concentração volumétrica maior dessa camada e, conforme [9] e [12], filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ apresentam uma maior intensidade no pico (200).

Tabela 4.2.1 Fator de textura calculado para os picos relativos dos planos (111), (200) e (220) da estrutura CFC das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ para diferentes valores de x .

x / Plano	F_T		
	(111)	(200)	(220)
0,95	0,72	1,89	0,39
0,75	1,27	1,24	0,49
0,60	0,28	2,55	0,17
0,50	0,16	2,72	0,12

O tamanho médio do cristalito de todas as amostras para os dois planos mais intensos, (111) e (200), foi calculado usando a Eq. (4.2) e os resultados estão na Figura 4.2.1(b). É possível ver que o D_{hkl} foi maior para $x = 0,50$, mas como essa amostra apresenta duas fases, não podemos usar D_{hkl} para comparar com a cristalinidade das amostras que apresentaram apenas uma fase. Para valores de x de 0,60, 0,75 e 0,95 o valor de D_{hkl} aumenta com a dopagem, logo, quanto maior a dopagem, mais cristalina a amostra. Esse aumento da cristalinidade com o aumento de x pode estar relacionado a uma menor distorção da rede unitária, reduzindo o processo de difusão e nucleação, o que reduz a anisotropia da amostra, gerando maior cristalinidade [52]. Com o aumento da cristalinidade com a dopagem, é esperado que a mobilidade elétrica também seja maior quanto maior o valor de x (o que está confirmado com as medidas de efeito Hall apresentadas na Subseção 4.2.4). Isso é devido à barreira de potencial presente entre os cristalitos atuar como centro de espalhamento reduzindo a mobilidade dos portadores, logo, quanto menor o D_{hkl} , mais espalhamento ocorrerá o que causa uma menor mobilidade conforme [12] e [19].

Na seção a seguir será apresentada a caracterização morfológica para investigar a rugosidade da superfície das amostras usando imagens de microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2 Caracterização Morfológica

Para investigar a morfologia da superfície de todas as heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO$ /CdO, assim como feito nos filmes de CdO, as imagens de MEV foram realizadas no modo elétrons espalhados (SE), com resolução de $50 \mu m$ e uma aproximação de 350 vezes. Na Figura 4.2.2(a)-(d) estão as imagens de MEV que foram obtidas onde se observa que todas as amostras apresentam uma deposição homogênea e uniforme no substrato sem apresentar fissuras ou trincas, porém com uma aparência rugosa na superfície. Na Figura 4.2.2 (e) estão os valores de R_a e R_q das heteroestruturas em função da dopagem, onde os valores de tais rugosidades estão em torno de 30 e 90 nm o que está em concordância com o encontrado na literatura para filmes de CdO [17].

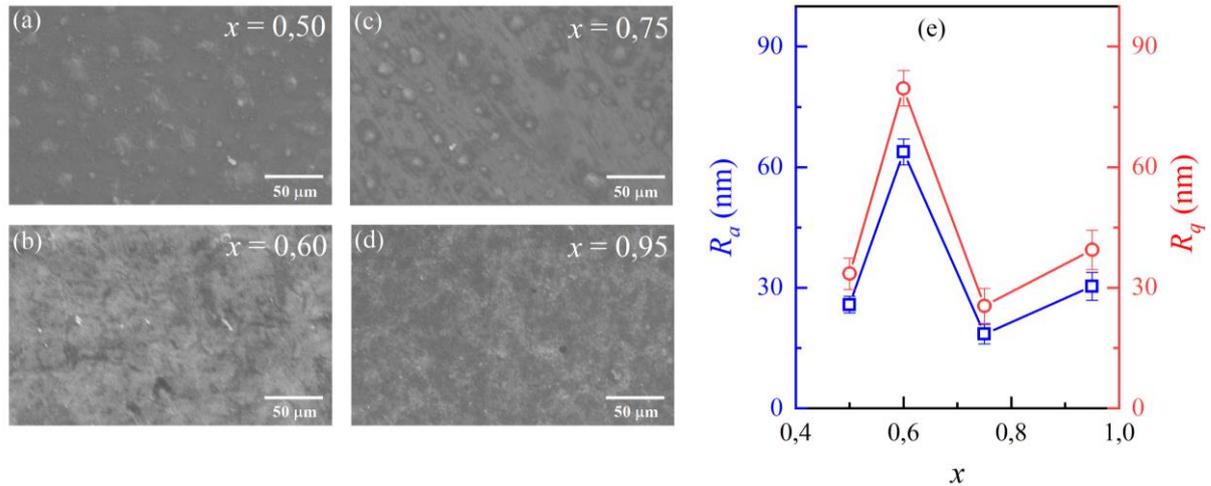


Figura 4.2.2 – Imagens topográficas no plano bidimensional com aproximação de 350 vezes das superfícies das amostras CdO/Zn_{1-x}Cd_xO em (a) $x = 0,50$, (b) $x = 0,60$, (c) $x = 0,75$ e (d) $x = 0,95$ em substrato de vidro.

Como já visto na seção anterior, a rugosidade superficial influencia nas propriedades elétricas e de magnetotransporte [53]. Na Figura 4.2.2 vemos que a amostra que possui maior rugosidade é a Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO e, como será visto nas seguintes subseções, ela é a que possui maior resistência, menor mobilidade e maior amplitude nas curvas de MR.

4.2.3 Caracterização Elétrica

Após a caracterização estrutural e morfológica das heteroestruturas, Zn_{1-x}Cd_xO/CdO, o próximo passo do estudo foi investigar a influencia da dopagem, x , nas propriedades elétricas e de magnetotransporte, especificamente nas medições de RT, efeito Hall e MR. Para verificar como a resistência elétrica é influenciada pela variação da temperatura, as medições elétricas foram realizadas para as heteroestruturas $x = 0,95$ e $0,60$ desde a temperatura ambiente (300 K) e para $x = 0,75$ e $0,60$ desde 170 K resfriando até 1,9 K que é inferior à temperatura de liquefação do hélio. As curvas de RT obtidas estão na Figura 4.2.3(a)–(d) onde é possível ver que a heteroestrutura com $x = 0,60$ é a que apresenta os maiores valores de resistência e maior temperatura de transição, enquanto que a amostra com $x = 0,75$ apresenta os menores valores. Estes resultados estão de acordo com as rugosidades dessas duas amostras que, como pode ser visto na Figura 4.2.2 (e), a maior rugosidade foi quando $x = 0,60$ e a menor quando $x = 0,75$.

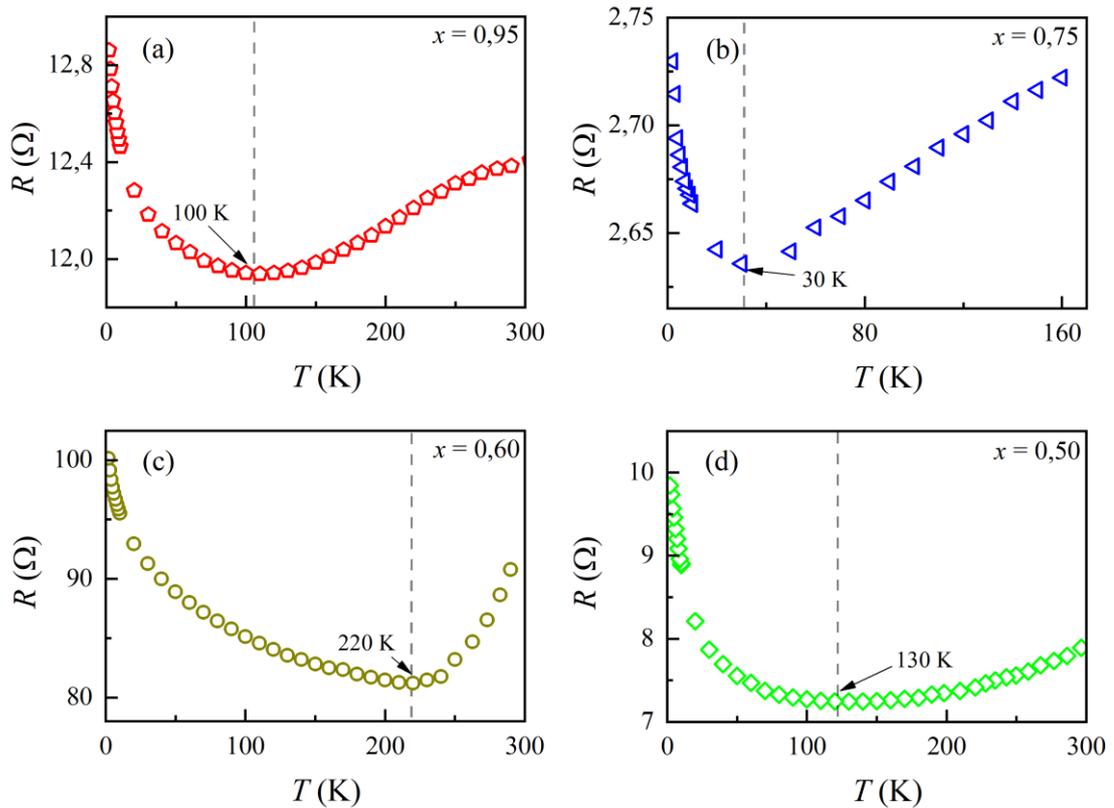


Figura 4.2.3 – Resistência elétrica em função da temperatura entre 1,9 e 300 K (a), (c) e (d) e 1,9 até 170 K (b) das heteroestruturas para diferentes valores de x .

Ainda na Figura 4.2.3 é visto que todas heteroestruturas exibem TMI e após a temperatura de transição todas as amostras exibem um crescimento exponencial da resistência com a diminuição da temperatura assim como ocorreu no filme de CdO no substrato de vidro (Figura 4.1.3). Esse comportamento exponencial logo após a temperatura de transição é típico da transição de Anderson ou efeito de WL [32]. Que essa transição é do tipo Anderson é confirmado com as medidas de MR apresentadas subseção 4.2.5. Mas antes vamos verificar qual o tipo de portador de carga majoritário das amostras e como a rugosidade interfere na mobilidade usando as medidas de efeito Hall.

4.2.4 Efeito Hall

As medições de efeito Hall nas heteroestruturas, $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em vidro foram realizadas na faixa de temperatura de 1,9 até 250 K e foi aplicado campo magnético de -2 até 2 T. A partir da inclinação das curvas de R_{xy} em função do campo verificou-se que todas as heteroestruturas são de caráter tipo- n , ou seja, possuem elétrons como portador de carga majoritário o que já era esperado, pois tanto o CdO quanto o ZnO são do tipo- n . Os valores obtidos para a concentração estão na Figura 4.2.4(a) onde é possível ver que a

concentração de portadores nas heteroestruturas, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{CdO}$, é quase constante com a variação da temperatura. Isso indica que o nível de Fermi se encontra dentro da banda de condução ou da banda de impurezas (ressonante) e, logo, as amostras são semicondutores degenerados.

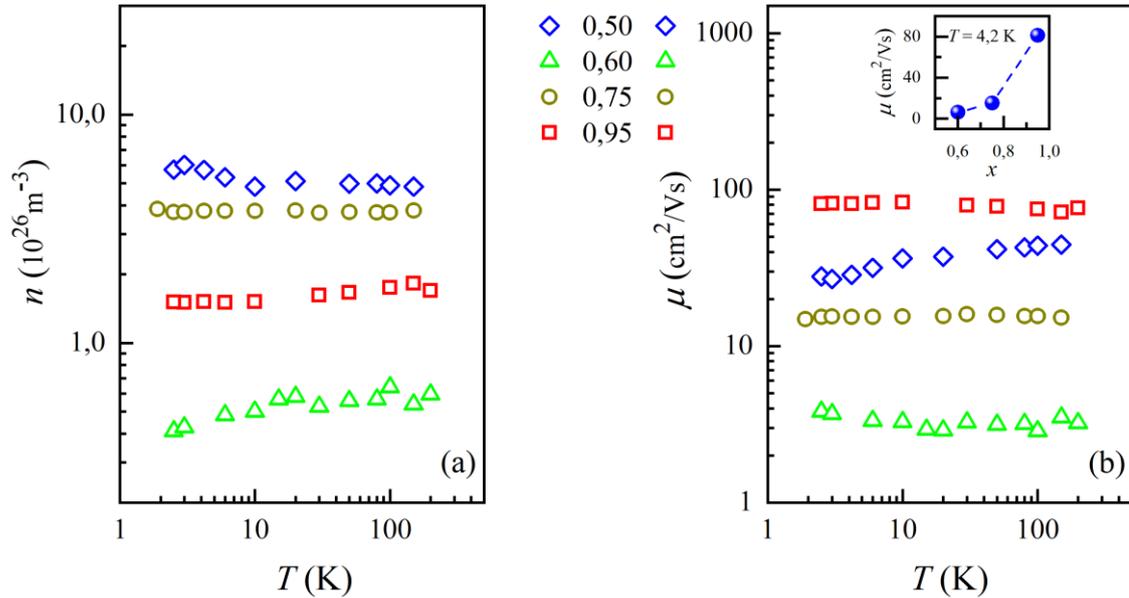


Figura 4.2.4 – Medidas de efeito Hall para diferentes temperaturas (1,9 até 250 K) das heteroestruturas $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{CdO}$ crescidas em substrato de vidro. Em (a) concentração de portadores e (b) a mobilidade elétrica. O *inset* em (b) mostra a mobilidade elétrica em função de x em $T = 4,2 \text{ K}$.

A Figura 4.2.4(b) apresenta a mobilidade elétrica calculada e em todas as heteroestruturas os valores obtidos são baixos o que é atribuído a uma interface muito rugosa formada pelos filmes que as compõem e também foi encontrado por [54]. Vamos agora analisar os valores da μ com relação ao valor de x apenas das amostras que apresentaram somente uma fase no difratograma (exceto $x = 0,50$). Do *inset* na Figura 4.2.4(b) temos que a mobilidade é maior com o aumento do x o que está de acordo com os valores obtidos para o D_{hkl} , apresentados na Figura 4.2.1(b), que foram menores quanto maior a dopagem. Quanto à rugosidade, a amostra $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ que apresenta a menor mobilidade é a que possui maior rugosidade como pode ser visto na Figura 4.2.2(e).

Na seguinte seção estão as medidas de MR realizadas em todas as heteroestruturas. Assim como feito com as medidas dos filmes de CdO, foi utilizado o modelo de Kawabata 3D para analisar o efeito de WL apresentado pelas heteroestruturas.

4.2.5 Magnetotransporte

Nesta seção veremos como a aplicação de campo magnético altera resistência elétrica das heteroestruturas $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{CdO}$ crescidas em vidro em diferentes temperaturas entre 4,2 e 50 K. Na Figura 4.2.5(a)–(d) estão as curvas de MR (%) das heteroestruturas crescidas em vidro e é visto que todas apresentam MRN o que evidencia a presença do efeito de WL. Este efeito de localização fraca já foi observado em vários filmes óxidos como: CdO [24], ZnO [34], In_2O_3 [47] e SnO_2 [55] e também, como visto na Subseção 4.1.5, foi exibido pelos filmes de CdO crescidos em vidro e silício o que indica que este comportamento não está diretamente relacionado à heteroestrutura. A MRN observada na Figura 4.2.5(a)–(d) é causada pelo efeito de WL devido ao grau de desordem presente nestas amostras.

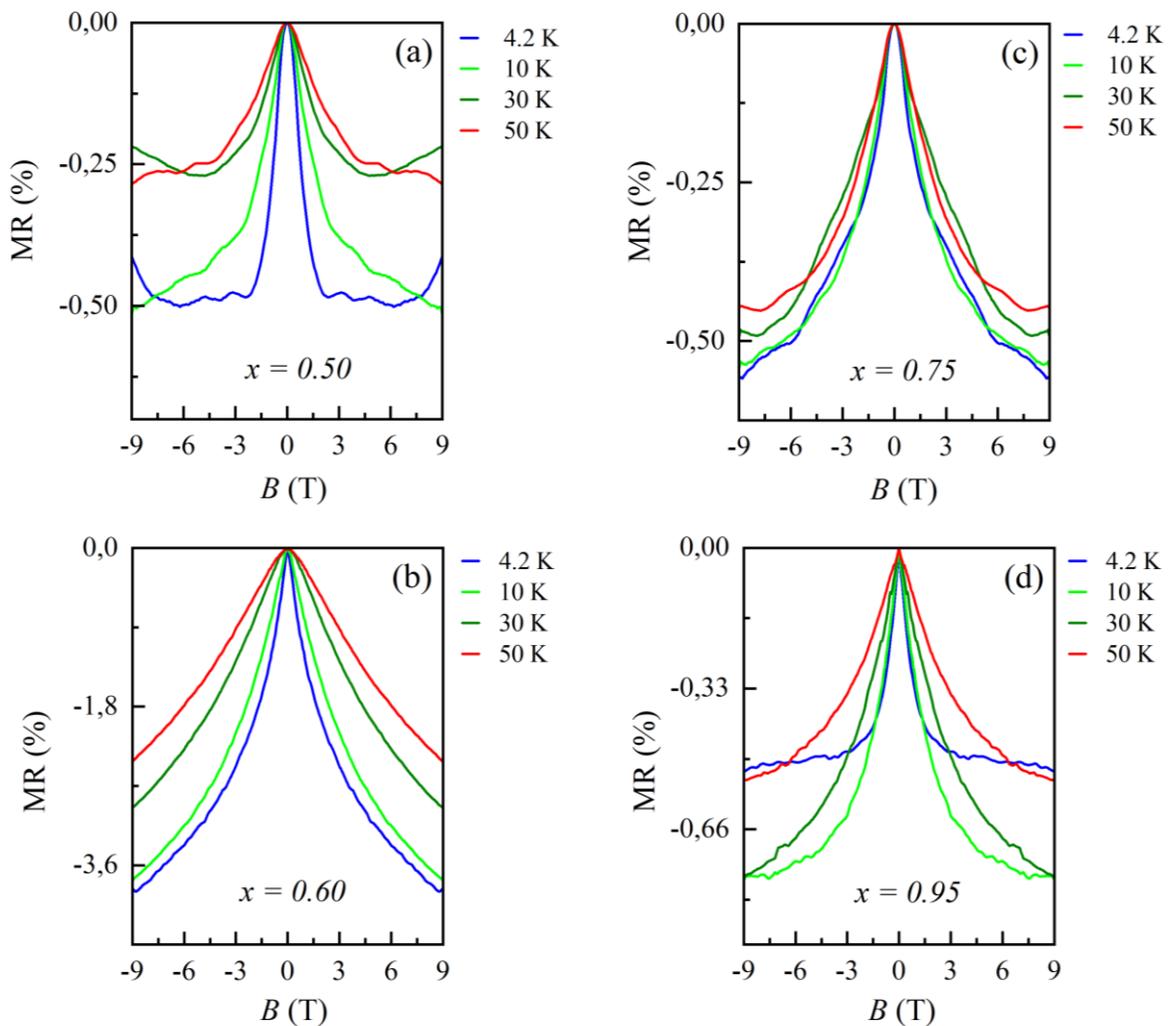


Figura 4.2.5 – Curvas de MR (%) para temperaturas na faixa de 4,2 – 50 K das heteroestruturas com x igual a (a) 0,50, (b) 0,60, (c) 0,75 e (d) 0,95. É possível ver a evolução da amplitude negativa da MR para cada heteroestrutura.

Quanto à amplitude da MRN, é possível observar na Figura 4.2.5 que, conforme o esperado, a mesma sofre uma diminuição com aumento da temperatura em todas as heteroestruturas. Essa diminuição da amplitude da MRN com o aumento da temperatura acontece devido ao tempo de espalhamento inelástico que se torna da ordem do tempo de espalhamento elástico o que significa que a função de onda perde gradativamente sua coerência de fase. Apenas na heteroestrutura com $x = 0,95$, a amplitude em 10 K é maior do que em 4,2 K, conforme pode ser visto na Figura 4.2.5(d). Esta diferença é causada pelo efeito de antilocalização que essa amostra apresenta em temperaturas inferiores a 4,2 K, porém, este efeito não foi abordado nesta tese já que ocorreu somente num pequeno intervalo de temperatura. Ainda na Figura 4.2.5, pode-se observar que, exceto a heteroestrutura com $x = 0,60$, as amplitudes da MRN de cada amostra possuem valores próximos entre si. Isso pode estar relacionado com a rugosidade das amostras já que, como visto na Figura 4.2.2(e), a heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ é a que possui a maior rugosidade e as demais heteroestruturas apresentam rugosidades parecidas.

Conforme pode ser visto na Figura 4.2.5, não foram observadas oscilações Shubnikov-de Haas (SdH). Elas não foram observadas nas heteroestruturas já que estas apresentam baixos valores de mobilidade elétrica sendo necessária a aplicação de campos superiores a 9 T para poder observar tais oscilações. O modelo de Kawabata 3D apresentado na Eq. (2.2) foi usado para investigar o efeito de WL e obter o comprimento de coerência de fase l_φ . Os ajustes realizados para campos inferiores a 1 T estão mostrados na Figura 4.2.6, representados pela linha sólida, onde podemos ver que o modelo de Kawabata 3D se ajustou bem aos dados experimentais. O ajuste foi realizado em todas as heteroestruturas na faixa de temperatura de 4,2 até 50 K.

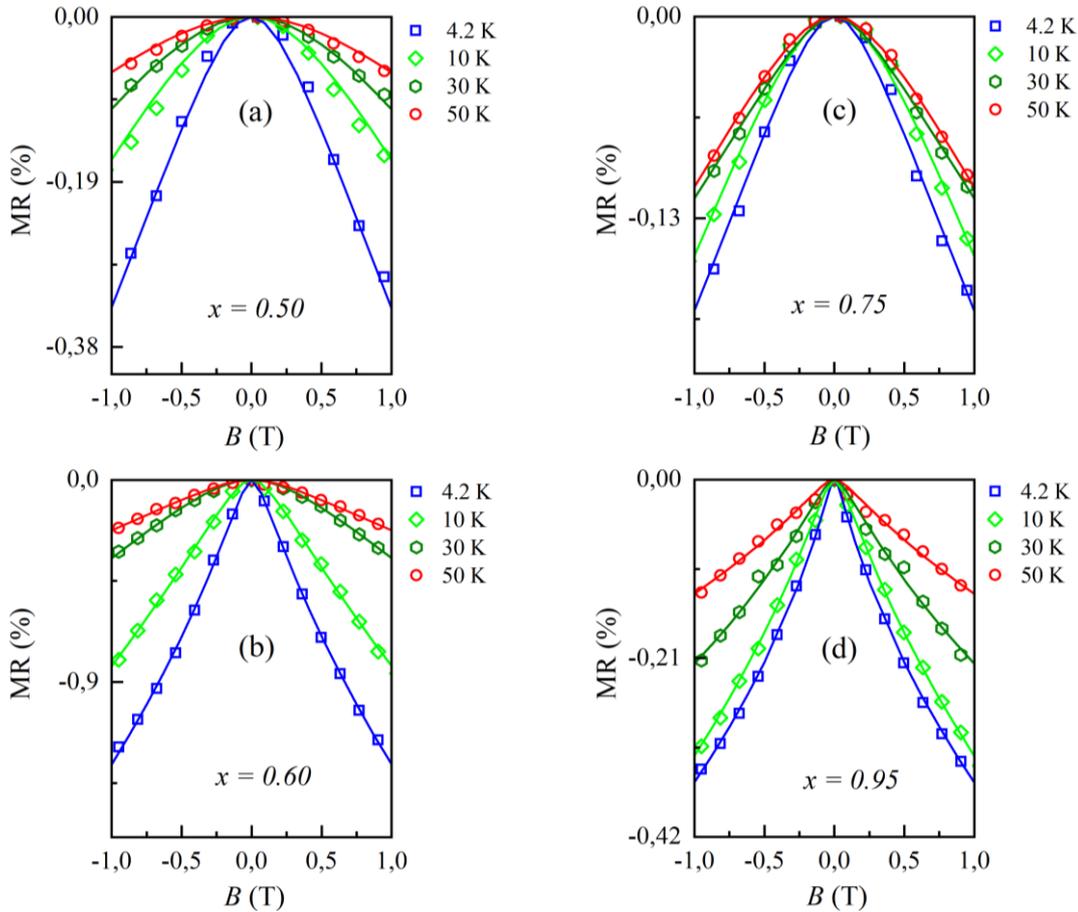


Figura 4.2.6 – Ajustes de Kawabata 3D nas curvas de MR em diferentes temperaturas entre 4,2 e 50 K representados pelas linhas sólidas da cor de cada dado experimental.

Do ajuste usando o modelo de Kawabata 3D nas curvas de MR foi obtido, com mesmo procedimento descrito na Subseção 4.1.5, o valor do comprimento de coerência de fase l_φ de todas as heteroestruturas e os valores obtidos estão na Figura 4.2.7 plotados em função da temperatura em escala logarítmica. Nesta figura, vemos que l_φ diminui com aumento da temperatura e essa diminuição do comprimento de coerência de fase justifica a redução da amplitude da MRN conforme a temperatura aumenta. Os valores obtidos para o comprimento de coerência de fase sugerem que as heteroestruturas $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{CdO}$ crescidas em vidro podem ser úteis para estudos spintrônicos conforme referência [34] onde os valores de l_φ obtidos para o ZnO foram entre 10 – 100 nm [34]. Para que possamos observar o efeito de WL uma das condições é que o comprimento da coerência de fase seja maior que o livre caminho médio (l_v) [56]. Os valores de l_v foram calculados através de $l_v = \frac{\hbar(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}}{2\pi n\rho q^2}$, sendo n a concentração de portadores obtida através da medida de efeito Hall, ρ a resistividade e q a

carga do elétron. Os resultados estão na Tabela 4.2.2 e, de fato, é verificado que a 4,2 K todas as amostras possuem $l_\varphi \gg l_v$.

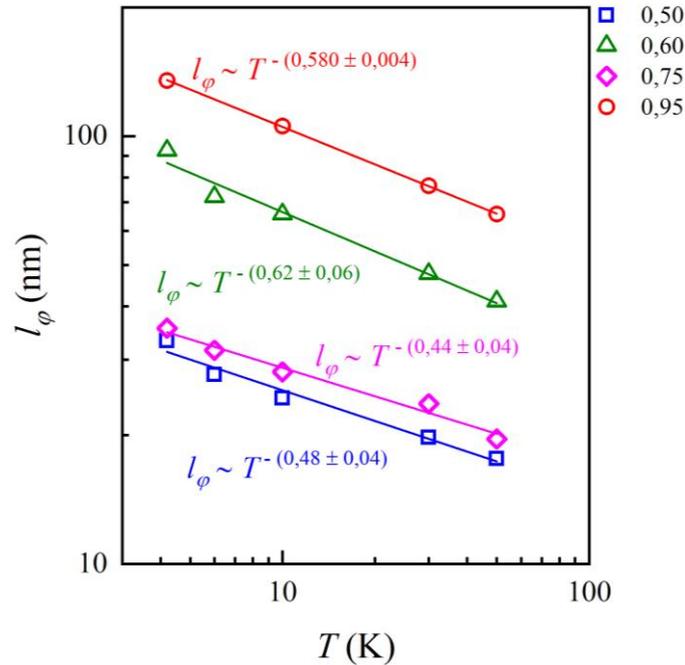


Figura 4.2.7 – Comprimento de coerência de fase em função da temperatura onde as linhas sólidas são o ajuste linear, $l_\varphi \sim T^{-p}$, para cada uma das heteroestruturas, onde os eixos estão na escala logarítmica.

A quebra da coerência de fase acontece devido a alguns mecanismos de espalhamento inelástico como espalhamento elétron-fônons, elétron-elétron e ou espalhamento por *spins*. Para saber se o mecanismo de transporte nas heteroestruturas é do tipo elétron-elétron, assim como encontrado para o filme de CdO, foi utilizada a equação $l_\varphi = AT^{-p}$ para obtenção do valor de p verificando se o mesmo é inferior a 1. Os ajustes lineares realizados estão representados pelas linhas sólidas na Figura 4.2.7. Os valores estimados para p estão listados na Tabela 4.2.2 juntamente com os valores do comprimento de coerência de fase e do livre caminho médio. Todos os valores estão em concordância com o encontrado na literatura [19], [22], [26], [39] e [42]. Os valores de p encontrados são semelhantes para as quatro amostras e corresponde ao mecanismo de interação elétron-elétron conforme esperado. Esse tipo de mecanismo também foi observado nos dois filmes de CdO apresentados na seção anterior.

Tabela 4.2.2 – Comprimento de coerência de fase e livre caminho médio de todas as heteroestruturas a 4,2 K e também os valores de p .

x	$l_{\varphi}(nm)$	$l_v(nm)$	p
0,50	33,2	4,7	0,48
0,60	92,6	0,3	0,62
0,75	35,6	2,3	0,44
0,95	134,9	7,4	0,58

O transporte elétrico tem dois componentes dentro das heteroestruturas de modo que a MR total é uma superposição das diferentes camadas. O comportamento da camada de CdO já foi analisado na seção anterior e para averiguar como é a MR da camada superior das heteroestruturas a amostra com $x = 0,95$ foi escolhida. Para isso, foi crescido um filme de $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O$ no substrato de vidro e a curva de MR medida está na Figura 4.2.8 juntamente com as curvas do filme de CdO e da heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ para comparação. A camada única de $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O$ tem uma amplitude significativamente maior de MR do que a camada de CdO e a combinação dessas camadas na heteroestrutura reduziu significativamente a amplitude da MR. Com o modelo de Kawabata 3D foi obtido o l_{φ} nas mesmas temperaturas da heteroestrutura e o valor obtido para p evidenciou que o mecanismo de espalhamento inelástico também é do tipo elétron-elétron. Em 4,2 K foi encontrado que o l_{φ} é 102 nm para o filme de $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O$ enquanto os l_{φ} para o filme de CdO e a heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ foram 125 nm e 135 nm, respectivamente. Logo, a heteroestrutura foi a que apresentou maior l_{φ} . A presença de barreiras eletrônicas mais baixas com tamanhos de cristalitos maiores afeta substancialmente o l_{φ} que atinge o maior valor com a junção das duas camadas na heteroestrutura com $x = 0,95$ que é a que possui maior D_{hkl} e menor barreira eletrônica.

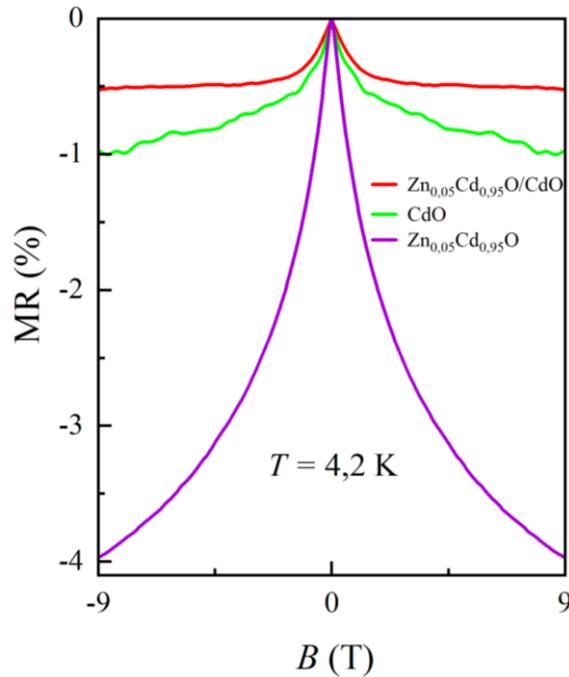


Figura 4.2.8 – Curvas de MR em $T = 4,2$ K da heteroestrutura e de cada uma das camadas que a compõem com campo variando entre -9 e 9 T..

Embora as propriedades elétricas, mobilidade e densidade de portadores, sejam afetadas pela presença de contornos de grão em amostras policristalinas, o comprimento de coerência de fase não apresenta tal dependência mesmo em camadas epitaxiais. Na Tabela 4.2.3 estão alguns valores de l_ϕ encontrados na literatura na faixa de 50 e 150 nm. De fato, tamanhos de grãos em amostras policristalinas são geralmente na faixa de sub-mícron (centenas de nm), e a partir do modelo de Kawabata 3D o l_ϕ deve ser maior que o l_v , que é da ordem de dezenas de nm. Conseqüentemente, concluímos que tamanhos de cristalitos menores associados a uma altura de barreira maior apresentam as condições relevantes para a perda de coerência quântica em sistemas 3D. Os valores de l_ϕ encontrados para a heteroestrutura Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO são comparáveis aos filmes (ZnO,Al)O_x, MgZnO e são superiores ao isolante topológico Bi₂Se₂Te (ver Tabela 4.2.3) o que indica que a heteroestrutura Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO pode ser um candidato promissor para futuros dispositivos eletrônicos com coerência quântica.

Tabela 4.2.3 – Comparação do l_φ para a heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ com outros materiais semicondutores 3D a 4,2 – 5,0 K.

Material	Técnica de crescimento	l_φ (nm)
CdO 2D	Sol-gel [24]	~143
$(ZnO,Al)_O_x$	Atomic layer deposition [10]	~105
MgZnO	Epitaxia de feixe molecular [46]	~ 60
Bi_2Se_2Te	Pulsed laser deposition (PLD) [58]	~58
ZnO [34]	Vapor-liquid-solid [34]	~43
In_2O_3 [47]	Autowave oxidation reaction [47]	~41
MgZnO/ZnO	PLD epitaxial [57]	~41
$Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$	<i>Spray pirólise</i> (Neste trabalho)	135

Na seguinte seção está analisada a caracterização estrutural, morfológica, elétrica e de magnetotransporte das heteroestruturas $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ e $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ crescidas em substrato de silício. Também é apresentada uma comparação delas com as heteroestruturas com a mesma dopagem, porém crescidas em vidro que foram analisadas nesta seção.

4.3 Heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas em silício

Nesta seção está o estudo realizado nas heteroestruturas $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ e $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ crescidas em silício nas mesmas condições que as heteroestruturas com substrato de vidro que vimos na seção anterior. Conforme mencionado na Seção 3.1, somente foram estudadas heteroestruturas com esses dois valores de dopagem, pois nas amostras com $x = 0,50$ e $0,75$ os contatos não se aderiram à superfície. A caracterização estrutural, a morfológica e a resistência em função da temperatura feitas nas duas heteroestruturas não apresentaram problemas, porém o efeito Hall e MR da amostra $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ resultaram em medidas muito ruidosas. Todas as medidas apresentadas nesta seção estão comparadas com as heteroestruturas de mesma dopagem crescidas em vidro. Do difratograma obtido com DRX foi calculado o parâmetro D_{hkl} e foi quantificada a cristalinidade e desordem em função da FWHM. Também são mostradas as imagens morfológicas das superfícies das amostras em 2D obtidas através de MEV com as quais foram estimadas informações sobre as rugosidades R_a e R_q . Para a caracterização elétrica as amostras foram resfriadas e medidas de 300 até 1,9 K. A curva de MR foi obtida para campos magnéticos de até 9 T e o efeito Hall só foi possível para a heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$.

4.3.1 Caracterização Estrutural: Difração de Raios X

Os difratogramas obtidos das heteroestruturas $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ e $\text{Zn}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{O}/\text{CdO}$ e os padrões de difração ICSD 61554 (CdO), 197984 (ZnO) e 51688 (Si) estão apresentados na Figura 4.3.1. É possível ver que as duas heteroestruturas apresentam o mesmo perfil e por comparação com os padrões de difração do CdO tem-se que as amostras possuem estrutura cristalina CFC e são policristalinas. Os dois difratogramas apresentaram os planos cristalinos em (111) e (200), que foram os principais picos exibidos nos filmes de CdO e nas heteroestruturas crescidas em vidro. No entanto, as heteroestruturas crescidas em silício possuem o pico (111) bem mais intenso do que o (200) o que dispensa o cálculo do fator de textura para identificar o crescimento preferencial. Na Figura 4.3.1 é visto que além dos picos relativos concernentes a esses planos tem outro bem mais intenso que corresponde ao plano (400) devido ao silício (substrato). Na faixa de ângulo medida pelo equipamento, 25° até 75° , não foi possível observar nenhum pico correspondente ao ZnO o que indica que os 0,05 e 0,40 de ZnO foram solúveis na rede do CdO sendo assim, o limite de solubilidade não foi ultrapassado, já que neste caso ocorreria a origem de fases secundárias, ver referências [3] e [4], devido a átomos de Zn^{+2} não substituírem mais aos átomos de Cd^{+2} .

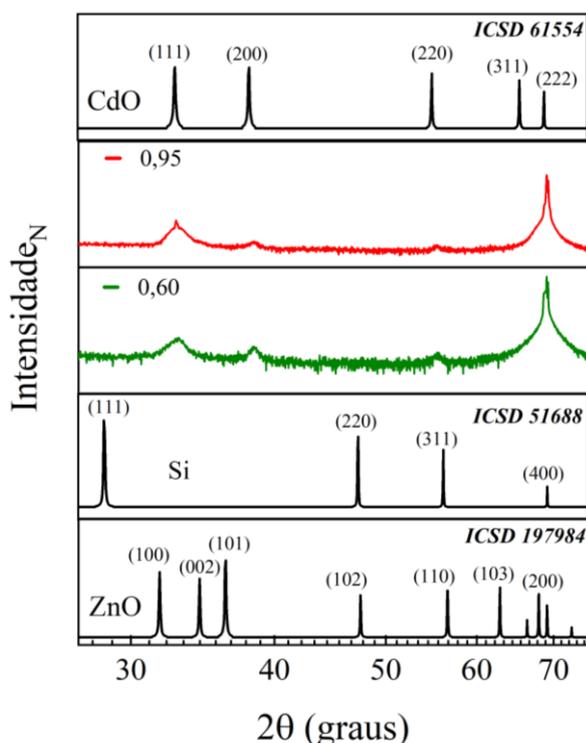


Figura 4.3.1 – Difratogramas das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{CdO}$ crescidas em silício para $x = 0,95$ (linha vermelha) e $0,60$ (linha verde) normalizados em (111) comparados com os padrões de difração do CdO, ZnO e Si.

Para calcular o D_{hkl} foi utilizada a FWHM obtida pelo difratograma da Figura 4.3.1 considerando apenas o plano (111) por ser o mais intenso. Os valores encontrados para FWHM e D_{hkl} estão mostrados na Tabela 4.3.1 juntamente com os obtidos para as heteroestruturas com mesmo valor de x , mas em substrato de vidro. Das larguras à meia altura mostradas na Tabela 4.3.1 temos que a amostra com $x = 0,95$ é mais cristalina do que a com $x = 0,60$ independente do substrato. Também é possível ver que as amostras crescidas em vidro são as que possuem melhor cristalinidade já que exibem menor FWHM e maior D_{hkl} do que as crescidas em silício.

Tabela 4.3.1 – Comparação da largura à meia altura e tamanho do cristalito considerando o plano (111) das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ para $x = 0,95$ e $0,60$ nos diferentes substratos.

$x = 0,95$		
Substrato	FWHM (°)	D_{hkl} (nm)
Silício	0,71	12,17
Vidro	0,48	17,96
$x = 0,60$		
Silício	0,97	8,89
Vidro	0,77	11,23

A ideia de usar silício como substrato era para que as heteroestruturas fossem mais cristalinas do que as crescidas em vidro pelo fato do silício ser cristalino e o vidro amorfo. No entanto, os valores da Tabela 4.3.1 mostram que não foi isso que ocorreu. Vamos agora analisar a superfície das amostras com as imagens de MEV.

4.3.2 Caracterização Morfológica

As imagens de MEV das heteroestruturas crescidas em silício foram obtidas nas mesmas condições que as heteroestruturas crescidas em vidro e que os filmes de CdO. Na Figura 4.3.2 é apresentada a topografia da superfície das heteroestruturas com substrato de silício em (a) $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ e em (c) $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$. Para facilitar a comparação entre os diferentes substratos, na Figura 4.3.2 também são mostradas as imagens de MEV das heteroestruturas com substrato de vidro e mesma dopagem, $x = 0,60$ em (b) e $0,95$ em (d), já apresentadas na seção anterior. Enquanto as amostras crescidas em vidro apresentam deposição homogênea no substrato, as heteroestruturas crescidas em silício exibem algumas regiões mais claras que são os domos já observados no filme de CdO crescido em silício conforme pode ser visto na Figura 4.1.2(b). Na Figura 4.3.2(a) e (c) também é possível

visualizar uma alta coalescência (quando os núcleos entram em contato uns com os outros) e a presença de pequenos aglomerados espalhados aleatoriamente pela superfície.

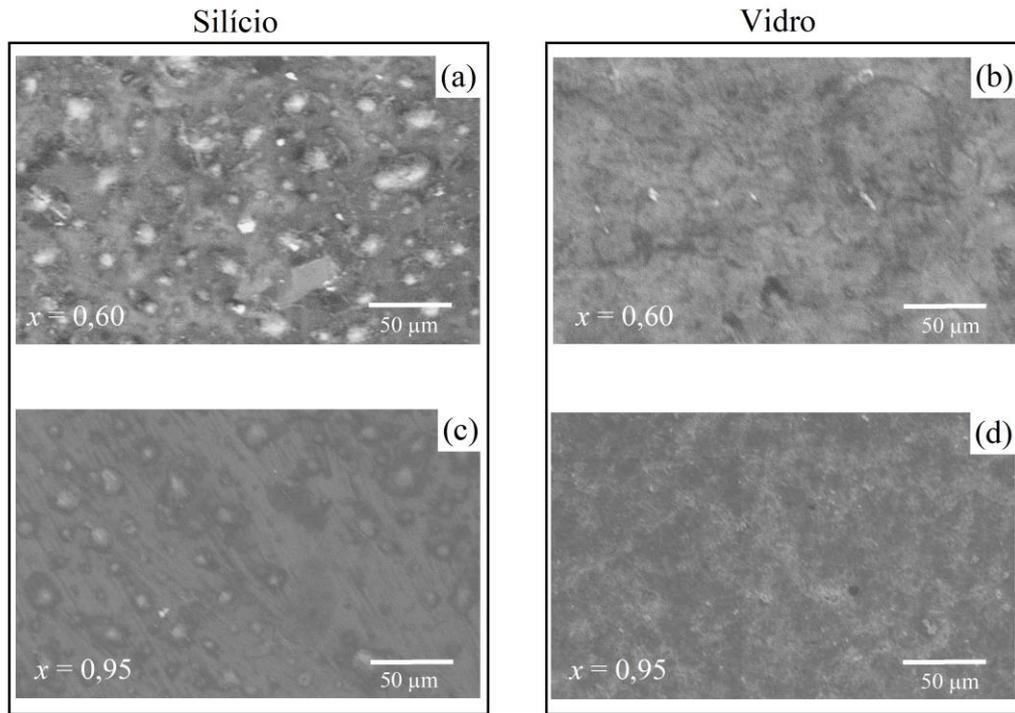


Figura 4.3.2 – Imagens topográficas das superfícies das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescida em silício com (a) $x = 0,60$ e (c) $0,95$ e as crescidas em vidro com $x = 0,60$ e $0,95$ (b) e (d), respectivamente.

Segundo Godoy *et al* (2020), esses domos observados na heteroestrutura crescida em silício contribuem para uma maior rugosidade. Para verificar isso, foi calculada a rugosidade aritmética e quadrática das imagens apresentadas em (a) e (c). Na Tabela 4.3.2 estão os valores de R_a e R_q , obtidos com as imagens de MEV das heteroestruturas crescidas em silício já comparando com as crescidas em vidro. De fato, as heteroestruturas $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ e $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescidas em silício são mais rugosas que as crescidas no vidro. Além disso, é possível observar na Tabela 4.3.2 que com a mudança do substrato os valores de rugosidade da heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ sofrem pouca alteração enquanto a heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ apresenta uma grande variação (acima de 20%).

Tabela 4.3.2 – Comparação de R_a e R_q das heteroestruturas $CdO/Zn_{1-x}Cd_xO$ para $x = 0,95$ e $0,60$ nos diferentes substratos.

$x = 0,95$		
Substrato	R_a (nm)	R_q (nm)
Silício	$30,9 \pm 1,6$	$39,0 \pm 2,5$
Vidro	$30,1 \pm 3,2$	$38,7 \pm 4,4$

$x = 0,60$		
Silício	$79,9 \pm 6,2$	$102,5 \pm 8,3$
Vidro	$64,9 \pm 3,2$	$81,0 \pm 4,3$

Vamos agora analisar a influência da mudança do substrato nas propriedades de transporte elétrico. Como veremos a seguir, a variação do substrato fez com que a heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ exibisse somente comportamento isolante e a com $x = 0,60$ exiba uma TMI oposta à observada no vidro.

4.3.3 Caracterização Elétrica

Na Figura 4.3.3 são mostradas as curvas de RT, em escala logarítmica, das heteroestruturas crescidas em silício (a) e, ao lado, em (b) e (c), para comparação estão as curvas das heteroestruturas com mesma dopagem, mas crescidas em vidro. É possível ver que as amostras crescidas em silício apresentaram resistências mais altas do que as crescidas em vidro o que é devido à condução pelo substrato e que também ocorreu no filme de CdO crescido em silício. Na Figura 4.3.3(a) observa-se que a heteroestrutura para $x = 0,95$ crescida em silício apresenta um comportamento isolante entre 300 e 1,9 K enquanto que a heteroestrutura crescida em vidro, mostrada em (b), exibe TMI em 110 K. Quanto a heteroestrutura $Zn_{0,05}Cd_{0,95}O/CdO$ ser isolante em toda a faixa de temperatura medida, isso indica que o nível de Fermi está dentro de um estado localizado. Além disso, os portadores interagem com os defeitos e impurezas diminuindo o livre caminho médio e, conseqüentemente, aumentando a resistência. O comportamento isolante em toda faixa de temperatura medida também foi verificado no filme de CdO no substrato de silício (Figura 4.1.3). Isso mostra que os 5% de Zn acrescentados não alteraram o comportamento esperado para o CdO.

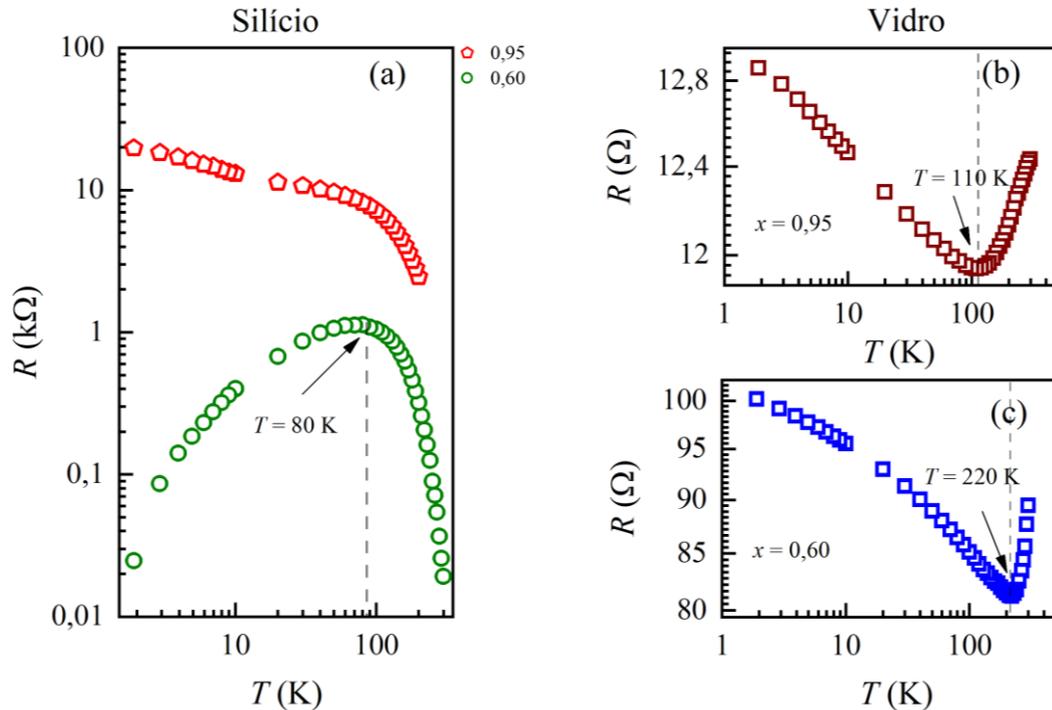


Figura 4.3.3 – Curvas de RT das heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ crescidas no silício (a) e vidro (b) e (c) na faixa de temperatura de 1,9 até 300 K. As heteroestruturas crescidas no vidro e a amostra $x = 0,60$ apresentaram TMI.

Quanto à heteroestrutura com $x = 0,60$ crescida em silício, vemos na Figura 4.3.3(a) que ela possui comportamento isolante de 300 até 80 K e abaixo dessa temperatura até 1,9 K o comportamento passa a ser metálico. Logo, a dopagem de 40% de Zn alterou as propriedades elétricas do CdO abaixo de 80 K. A heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescida em vidro também apresenta TMI, como pode ser visto na Figura 4.3.3(c), porém ela inicia apresentando comportamento metálico e, com a redução da temperatura, passa a exibir comportamento isolante abaixo de 220 K. Enquanto que a TMI observada na amostra $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescida em vidro acontece devido à transição de Anderson, como foi analisado na Subseção 4.2.5, a TMI da amostra com $x = 0,60$ mostrada na Figura 4.3.3(a) é devido à transição de Mott como veremos nas medidas de efeito Hall na subseção seguinte. A transição do tipo Mott ocorre quando o nível de Fermi se desloca de um estado localizado (temperatura maior que 80 K) para entrar num estado estendido (menor que 80 K).

Para poder explicar a TMI observada na heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ crescida em silício foram realizadas medições de efeito Hall em diferentes temperaturas. As medidas obtidas estão apresentadas a seguir já comparadas com medidas da amostra crescida em vidro. Também é feita uma análise da influência da rugosidade e da FWHM na concentração de

portadores e mobilidade. As medições de efeito Hall na heteroestrutura com $x = 0,95$ resultaram em medidas bem ruidosas e, por isso, não foram consideradas.

4.3.4 Efeito Hall

As medidas de efeito Hall da heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ crescida em silício foram obtidas na faixa de temperatura entre 150 a 1,9 K e mostraram que a amostra possui elétrons como portadores majoritários. Foram utilizados os mesmos procedimentos descritos na Subseção 4.1.4 para calcular a concentração de portadores e a mobilidade elétrica. Os resultados obtidos são aqui comparados com as medidas de efeito Hall da heteroestrutura crescida em vidro com $x = 0,60$.

Na Figura 4.3.4(a) é mostrada a concentração de portadores e em (b) a mobilidade elétrica das heteroestruturas $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ crescida em silício (quadrados abertos azuis) e em vidro (círculos abertos vermelhos). Em (a) se observa que a concentração de portadores da heteroestrutura crescida em silício aumenta com aumento da temperatura enquanto que na heteroestrutura crescida em vidro a concentração de portadores é constante com a variação da temperatura. Conforme já foi discutido na seção anterior, o fato da heteroestrutura crescida em vidro apresentar concentração de portadores quase constante com a variação da temperatura indica que o nível de Fermi se encontra localizado dentro da banda de condução ou de uma banda de impurezas. Quanto ao crescimento de n da heteroestrutura no substrato de silício, uma possível explicação é que com o aumento da temperatura a amostra passa a ter mais vacâncias de oxigênio que são os principais contribuintes para o aumento na concentração de portadores [18]. Esse comportamento de n indica que a TMI observada na Figura 4.3.4(a) pode ser do tipo Mott e, para isso, veremos se a Eq. (2.1) é satisfeita. Para usar essa condição foi considerado o $a_B = 2,34$ nm [59] que corresponde ao raio de Bohr do ZnO já que não foi encontrado para o CdO. A Eq. (2.1) foi calculada para as temperaturas 50, 80 e 100 K, região de transição, e encontrou-se 0,19, 0,23 e 0,28 que são valores próximos a 0,25 concluindo que essa transição é do tipo Mott.

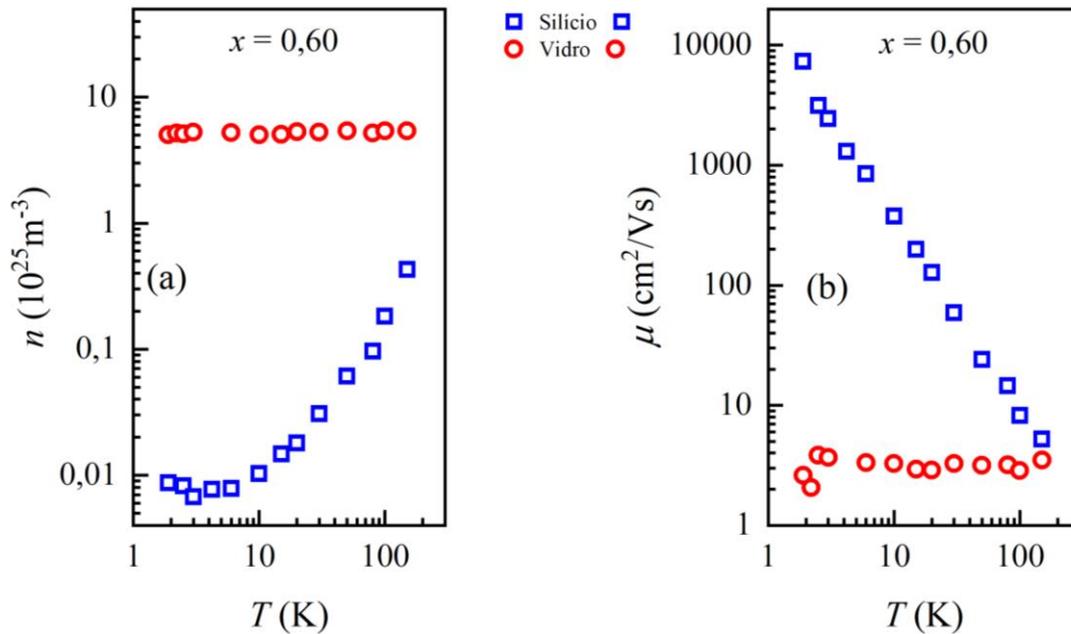


Figura 4.3.4 – Medições de efeito Hall para a heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ na faixa de temperatura 1,9 até 150 K crescidas em silício e vidro. Em (a) concentração de portadores do tipo- n e em (b) a mobilidade elétrica.

Para confirmar que a TMI é uma transição de Mott, foi obtida uma curva de RT da amostra submetida a um campo magnético constante de 1 T. No caso de ser transição de Mott, a aplicação de um campo magnético externo não alteraria o comportamento da resistência e se fosse de Anderson os portadores localizados seriam deslocalizados causando uma redução da resistência. Na Figura 4.3.5(a) está a resistência em função da temperatura da heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ crescida em silício sem e sob aplicação de campos magnéticos de 1 T na faixa de temperatura de 120 até 30 K por conter a região da transição. Como pode ser visto em (a) a aplicação de campo não modificou as curvas de RT , o que corrobora que a transição é do tipo Mott. Para explicar a TMI observada na curva de RT desta heteroestrutura foi proposto um esquema ilustrativo, mostrado na Figura 4.3.5(b), dos estados localizados e estendidos. Neste esquema são observados os estados localizados e estendidos que dão o caráter isolante ou metálico dependendo de onde está posicionado o nível de Fermi (E_F). Na faixa de temperatura de 1,9 até 80 K, o E_{F1} (representado pela linha tracejada vermelha na Figura 4.3.5(b)) encontra-se dentro do estado estendido o que dá o comportamento metálico observado na Figura 4.3.3 enquanto que para temperaturas acima de 80 K, devido ao aumento na concentração de portadores, o E_{F1} inicial é empurrado para um estado localizado chamado agora de E_{F2} (linha tracejada azul na Figura 4.3.5(b)) passando a exibir comportamento isolante.

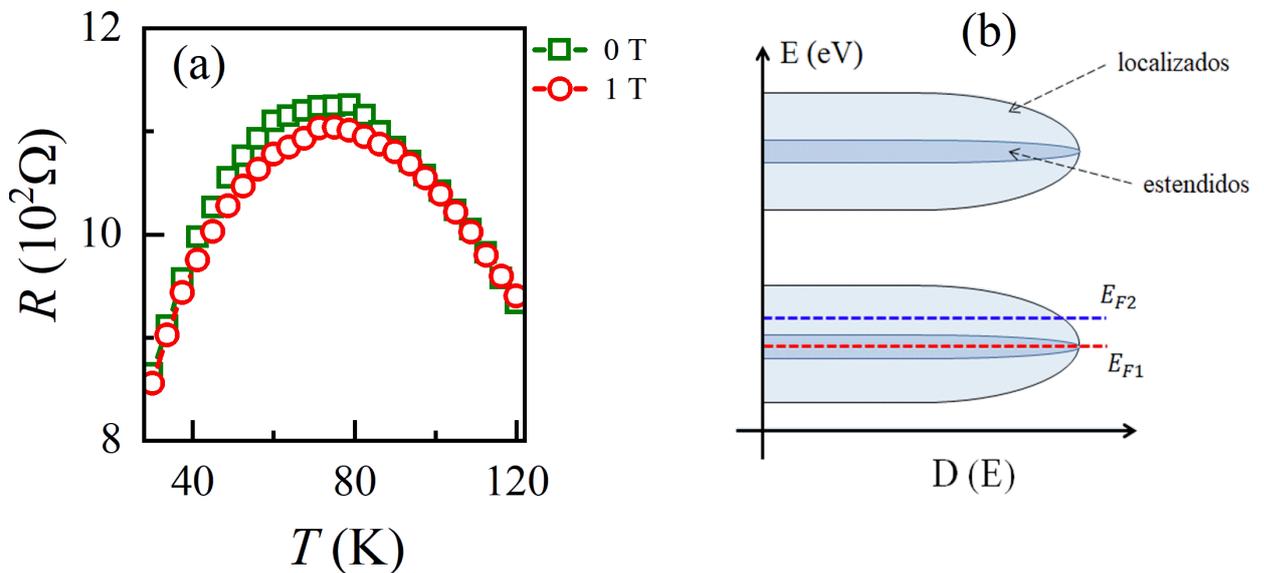


Figura 4.3.5 – (a) RT da heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ crescida em silício sob aplicação de diferentes campos magnéticos 0 e 1 T. Em (b), representação esquemática da TMI observada nas curvas de RT da heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ em função dos estados localizados e estendidos.

Quanto à mobilidade dessa heteroestrutura, podemos ver na Figura 4.3.4(b) que a amostra crescida em silício apresenta mobilidade bem mais alta do que a crescida em vidro. Uma explicação para a mobilidade ser mais alta no silício é devido aos domos vistos nas imagens de MEV já que são regiões muito cristalinas possibilitando uma alta mobilidade. Teoricamente, pelos valores de mobilidade obtidos em temperaturas inferiores a 6 K, com aplicação de campo magnético de até 9 T, as curvas de MR dessa heteroestrutura deveriam exibir oscilações SdH. No entanto, isso não ocorreu como veremos nas medidas de magnetotransporte apresentadas a seguir.

4.3.5 Magnetotransporte

Para verificar se existe a formação de um 2DEG nas heteroestruturas crescidas em silício foram realizadas medições de MR com campos de até 9 T na faixa de temperaturas de 1,9 até 50 K. As medidas obtidas estão na Figura 4.3.6(a) e (b) onde as curvas de MR das heteroestruturas $\text{Zn}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{O}/\text{CdO}$ e $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ crescidas em silício são comparadas com as crescidas em vidro (c) e (d) que já foram analisadas. Em (a) é visto que a heteroestrutura $\text{Zn}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{O}/\text{CdO}$ crescida em silício apresenta alto nível de ruído e, por isso, não é analisada neste trabalho. Após o processo de resfriamento para obter as curvas de RT,

alguns contatos descolam da superfície da amostra impedindo novas medições e é provável que esse seja o motivo desse nível de ruído observado em (a). Já a heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ crescida em silício mostrada em (b), exceto em 1,9 K, as curvas de MR apresentam baixo nível de ruído e exibem MRP em toda a faixa de temperatura analisada enquanto que a heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ crescida em vidro vista na figura (d) apresenta MRN devido ao efeito de WL como foi discutido na subseção 4.2.5.

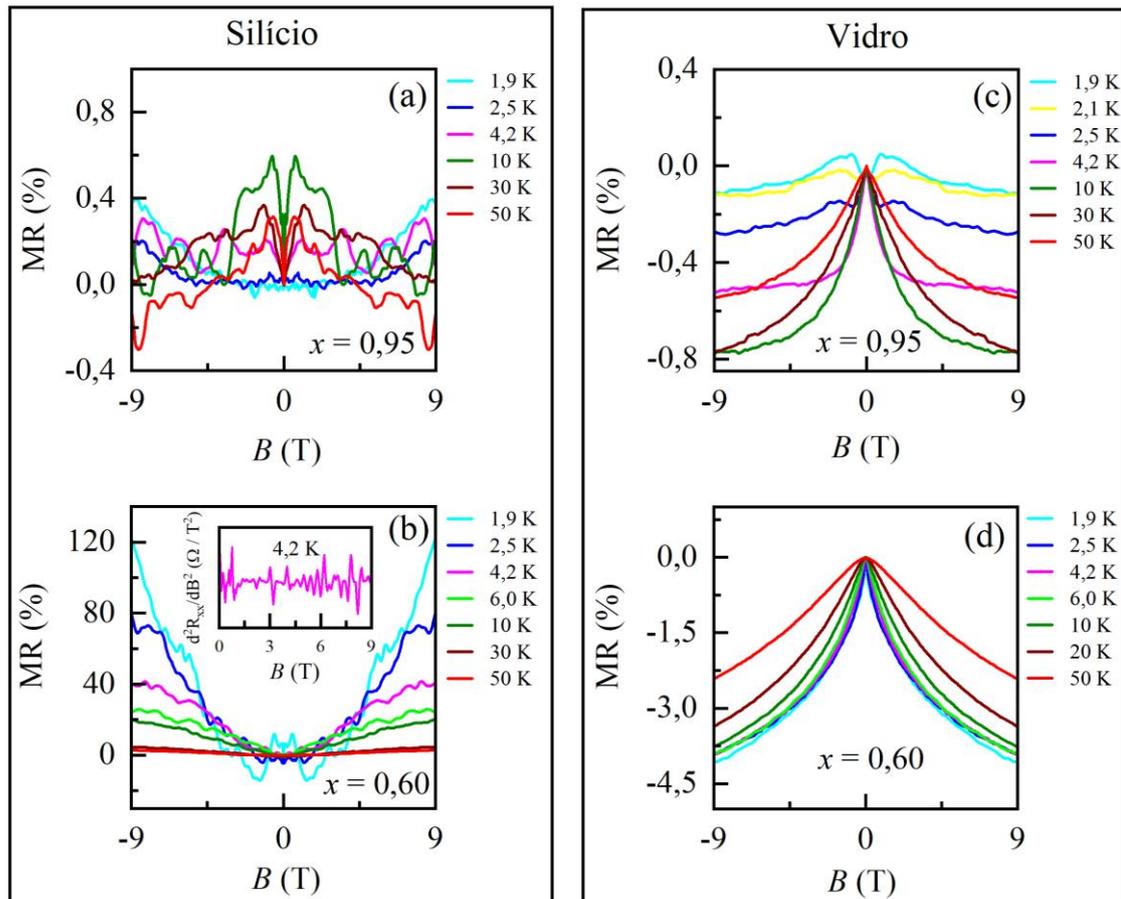


Figura 4.3.6 – Curvas de MR para temperaturas na faixa de 1,9 – 50 K das heteroestruturas $x = 0,60$ e $0,95$ crescidas no substrato de silício (a) e (b) e vidro (c) e (d). No *inset* em (b) está a curva da derivada segunda de R_{xx} com relação ao campo em 4,2 K mostrando que não foi observado nenhum padrão de batimento.

A origem da MRP na heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ observada na Figura 4.3.6(b) é devido ao campo magnético distorcer a trajetória dos portadores, que as medidas de efeito Hall mostraram que são elétrons, devido à força de Lorentz. Ou ainda, assim como observado por Jansson *et al* (2014) [60] em amostras $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Se}$, a MRP presente nesta amostra pode ser devido existência de uma interação de troca entre os orbitais $s - d$. Este efeito de MRP exibido por esta amostra abre um caminho para aplicação em dispositivo magneto eletrônico tridimensional [53].

Ainda na Figura 4.3.6(b), observa-se que as curvas de MR apresentam comportamento quase linear em 30 e 50 K o que é devido a não homogeneidade e à desordem presentes na amostra [61]. Também vemos que a resistência elétrica da heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ é mais sensível ao campo magnético em baixas temperaturas do que para altas temperaturas, variando de 120% para 5%, respectivamente. Isso ocorre por que esta amostra possui mobilidade mais alta em baixas temperaturas, como visto na Figura 4.3.4(b), do que em altas já que a magnetorresistência é diretamente proporcional à mobilidade [62]. Dos valores de mobilidade obtidos, era esperado que as curvas de MR exibissem oscilações SdH. No *inset* da Figura 4.3.6(b) é apresentada a curva de derivada segunda em relação ao campo da curva de MR a 4,2 K e nenhum padrão de batimento foi observado. Por clareza, somente uma curva de derivada foi exibida, mas a derivada segunda também foi utilizada para remover o *background* das demais curvas, porém nada foi encontrado. Logo, não se tem evidência da formação de um 2DEG nesta heteroestrutura e o comportamento observado na curva de MR pode ser proveniente de sinais espúrios.

Para verificar a mudança de MRP para MRN com a alteração do substrato, foram realizadas medições de MR em amostras de filmes de cada uma das camadas que compõem a heteroestrutura para $x = 0,60$ nos diferentes substratos. As medidas obtidas em $T = 4,2$ K estão na Figura 4.3.7 sendo que em (a) estão as crescidas em silício e em (b) as crescidas em vidro. Quanto às amostras com substrato de silício, se observa que o filme CdO apresenta uma MRN, o filme $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ apresenta MRP e a heteroestrutura formada pela junção dessas duas camadas resultou em MRP, porém com uma amplitude maior, atingindo 40%, do que o filme $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ que não ultrapassou 6%. Ou seja, o perfil do $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O$ é mais efetivo quando o substrato é silício e a junção dos filmes para formar a heteroestrutura $Zn_{0,40}Cd_{0,60}O/CdO$ propiciou um ganho na amplitude da MR superior a 30%. Já as amostras crescidas em vidro, Figura 4.3.7(b), exibem MRN tanto a heteroestrutura quanto os filmes que a compõem sendo a amplitude da MR da heteroestrutura intermediária entre os filmes que a compõem. Portanto, neste caso, temos que a junção causou uma redução na amplitude da MR indicando que o perfil do CdO é mais efetivo.

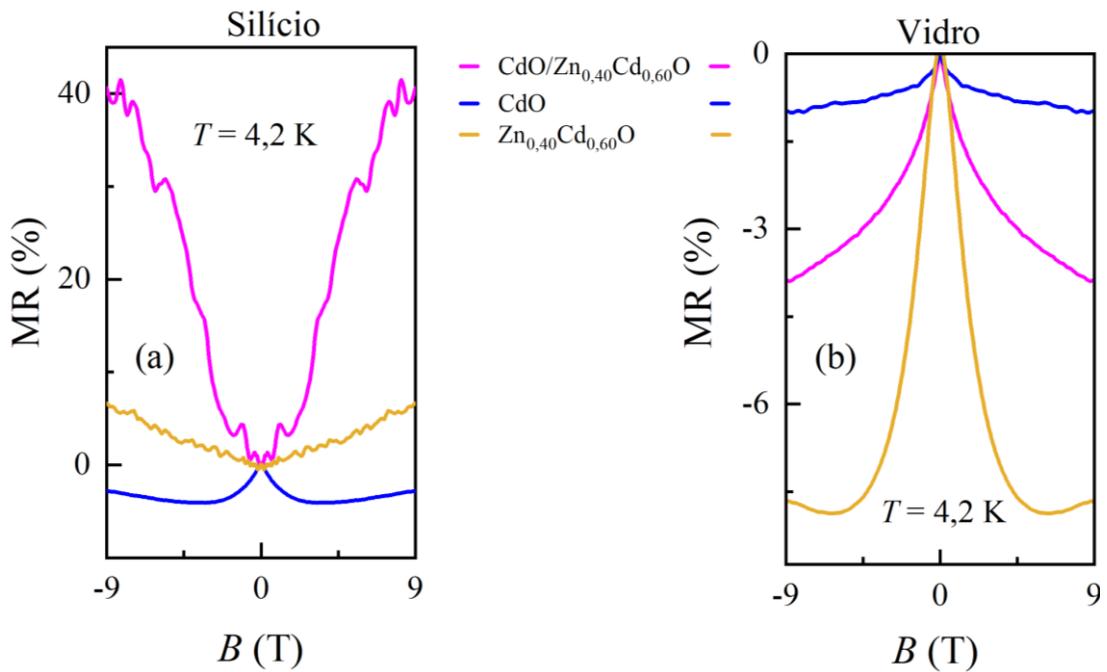


Figura 4.3.7 – Curvas de MR para $T = 4,2 \text{ K}$ das camadas que formam a heteroestrutura tanto no silício (a) e vidro (b). Em (a) a heteroestrutura apresenta MRP e em (b) MRN.

Vale ressaltar que, independentemente do substrato, o filme de CdO, que é a primeira camada de todas as heteroestruturas, crescido em vidro e silício apresenta MRN como foi vista na primeira na Seção 4.1 e este efeito não prevaleceu na heteroestrutura crescida em silício.

5 CONCLUSÕES

Foi realizada a fabricação de heteroestruturas $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ em diferentes substratos para correlacionar as propriedades estruturais e de transporte eletrônico em baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Foram crescidas heteroestruturas para x igual 0,50, 0,60, 0,75 e 0,95 em substrato de vidro e com $x = 0,95$ e 0,60 em substrato de silício. Para investigar qual a contribuição nas medidas de transporte elétrico do crescimento da segunda camada das heteroestruturas, também foram crescidos filmes de CdO em vidro e em silício. As amostras foram crescidas por *SP* e na deposição das heteroestruturas e dos filmes crescidos em silício e vidro empregou-se soluções precursoras aquosas, com solutos a base de acetatos, com molaridade de $4 \times 10^{-3} M$. Foram realizadas medições de caracterização estrutural, caracterização morfológica, caracterização elétrica e de magnetotransporte em todas as amostras.

A caracterização estrutural foi realizada em todas as heteroestruturas, $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$, e nos filmes de CdO para verificação da qualidade cristalina, identificação das fases presentes e tipo de estrutura cristalina, obtenção da largura à meia altura, fator de textura e tamanho do cristalito. Com caracterização por difração de raios X foi verificado que todas as amostras são policristalinas. Os difratogramas de todas as amostras, exceto com $Zn_{0,50}Cd_{0,50}O/CdO$ crescida em vidro que apresentou duas fases, apresentam uma única fase e mostraram que a estrutura cristalina das amostras é CFC. A presença de uma só fase nas heteroestruturas indicou que os átomos de zinco foram perfeitamente incorporados na rede hospedeira do CdO, não alterando a estrutura cristalina CFC do CdO. A cristalinidade foi avaliada pela FWHM do pico de difração (111) obtendo que as heteroestruturas crescidas em vidro apresentaram melhor cristalinidade do que as crescidas em silício. O contrário foi observado nos filmes de CdO, pois o que foi crescido em silício apresentou melhor cristalinidade e maior D_{hkl} quando comparado ao vidro. Quanto à dopagem na segunda camada das heteroestruturas, foi observado que a cristalinidade, menor FWHM, e D_{hkl} aumentam com aumento da dopagem x independente do substrato.

A caracterização morfológica foi realizada através de imagens de MEV da superfície das amostras. Foi observado que a deposição no substrato de vidro foi mais homogênea do que no substrato de silício e que as amostras crescidas em silício apresentaram domos espalhados aleatoriamente na superfície. Por causa desses domos, as amostras crescidas em silício apresentaram mobilidades mais altas do que as crescidas em vidro como verificado nas

medidas de efeito Hall. As imagens de MEV também foram usadas no cálculo da rugosidade aritmética e quadrática que feito com o programa *Gwyddion*. Dos valores de rugosidades obtidos, as amostras crescidas em silício são mais rugosas do que as crescidas em vidro embora na heteroestrutura com $x = 0,95$ os valores de rugosidade no vidro são semelhantes ao do silício. As amostras crescidas em silício serem mais rugosas foi atribuído a presença dos domos. Comparando a rugosidade das heteroestruturas com a dos filmes percebeu-se que os filmes são menos rugosos o que foi atribuído ao tempo e a efeitos da variação da temperatura do substrato no processo de deposição.

A caracterização elétrica efetuada nas heteroestruturas e no filme de CdO nos dois substratos foi realizada na faixa de temperatura entre 300 e 1,9 K. Nas curvas de RT observou-se que todas as amostras crescidas em vidro apresentaram TMI do tipo Anderson o que foi confirmado com as curvas de RT aplicando campo magnético. A temperatura de transição das heteroestruturas crescidas em vidro foi diferente para cada valor de x devido à rugosidade de cada amostra. A heteroestrutura com $x = 0,60$ crescida em silício também apresentou a TMI, mas do tipo Mott que foi associada a estados localizados e estendidos tendo sido proposto um esquema ilustrativo para explicar essa transição. A heteroestrutura para $x = 0,95$ e o filme de CdO crescido em silício apresentaram um comportamento isolante em toda a faixa de temperatura medida. O filme de CdO crescido em silício apresentou um comportamento exponencial em temperaturas menores que 100 K na curva de RT devido ao efeito de WL. Logo, com silício como substrato, o crescimento da segunda camada da heteroestrutura com $x = 0,60$ passou a exibir TMI e no substrato de vidro, a segunda camada somente variou a temperatura de transição conforme a dopagem x . Quanto aos valores de resistência das amostras, com substrato de silício as amostras apresentam resistências maiores do que as crescidas em vidro. Para explicar isso foi proposto um modelo para o diagrama de energia do filme de CdO no silício e essa diferença foi atribuída à contribuição do silício, que possui resistência maior do que a camada de CdO, na condução elétrica enquanto que nas amostras com substrato de vidro a condução é apenas pela camada de CdO.

Das medições de efeito Hall confirmou-se que independente do substrato os filmes de CdO e as heteroestruturas, exceto $Zn_{0,95}Cd_{0,05}O/CdO$ crescida em silício que não foi feito Hall, são de caráter n devido às vacâncias de oxigênio e ao cádmio intersticial. As amostras possuem uma alta concentração de portadores sendo em torno de $\sim 10^{26} m^{-3}$ das que foram crescidas em vidro e $\sim 10^{23} m^{-3}$ das que foram crescidas em silício. A concentração de

portadores foi constante com a variação da temperatura nas heteroestruturas crescidas em vidro e nos filmes de CdO independente do substrato o que os caracterizam como semicondutores degenerados. Já a heteroestrutura com $x = 0,60$ crescida em silício apresentou a concentração de portadores aumentando com o acréscimo da temperatura. Esse comportamento da concentração de portadores juntamente com o RT obtido aplicando campo magnético permitiu concluir que a TMI é do tipo Mott.

A mobilidade obtida do efeito Hall mostrou que as amostras crescidas em vidro têm menores mobilidades do que as crescidas em silício. Os valores calculados a temperatura de 1,9 K para a heteroestrutura com $x = 0,60$ em silício foi $0,72 \text{ m}^2/\text{Vs}$ e $2,59 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ no vidro e para os filmes de CdO a temperatura de 77 K foi de $0,38 \text{ m}^2/\text{Vs}$ em silício e $0,0023 \text{ m}^2/\text{Vs}$ em vidro. A baixa mobilidade observada nas heteroestruturas crescidas em vidro é atribuída a elas possuírem interface e superfície rugosas. Analisando a influência da dopagem na mobilidade, foi observado que a mobilidade elétrica aumenta com o aumento de x devido a serem mais cristalinas conforme a dopagem é maior. Das amostras crescidas em silício terem maiores D_{hkl} já era esperado que apresentassem maior mobilidade elétrica por ter menos espalhamento dos portadores. A mobilidade alta observada na heteroestrutura $x = 0,60$ e no filme de CdO crescidos em silício é devido à formação dos domos que são regiões de alta cristalinidade.

Nas medições de magnetotransporte não foi possível observar alguma evidência da formação de um 2DEG inclusive nas amostras de silício que possuem mobilidade alta. As curvas de MR do filme de CdO e das heteroestruturas crescidas em vidro apresentaram MRN devido ao efeito de WL e, por isso, a TMI observada nas curvas de RT foi considerada do tipo Anderson. Das heteroestruturas crescidas em silício a $\text{Zn}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{O}/\text{CdO}$ teve curvas de MR muito ruidosas e a $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ exibiu MRP. Para averiguar qual a origem dessa MRP um filme de $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}$, camada superior da heteroestrutura, foi crescido em vidro e silício sendo detectado a presença de MRP na amostra no substrato de silício e, com isso, este efeito na heteroestrutura está associado a esta camada.

A amplitude das curvas de MR diminui com aumento da temperatura o que é o esperado já que o tempo de espalhamento inelástico tende a ser comparável com o tempo de espalhamento elástico em altas temperaturas. A amostra que apresentou maior amplitude foi a heteroestrutura $\text{Zn}_{0,40}\text{Cd}_{0,60}\text{O}/\text{CdO}$ em ambos substratos sendo mais alta no substrato de silício e isso foi relacionado ao fato dela apresentar a maior rugosidade. Para ajustar as curvas de

MRN nos filmes de CdO e nas heteroestruturas crescidas em vidro foi usado o modelo de Kawabata 3D. Com o ajuste realizado nas curvas de MRN foi possível obter o comprimento de coerência de fase e, com isso, verificou-se que o mecanismo de transporte dominante é o espalhamento elétron-elétron. Todas as amostras exibiram comprimento de coerência de fase menor do que suas respectivas espessuras o que indicou que todas são 3D.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. Alferov, “Heterostructures for optoelectronics: History and modern trends,” *Proc. IEEE*, vol. 101, no. 10, pp. 2176–2182, 2013, doi: 10.1109/JPROC.2013.2274912.
- [2] B. Yin, H. Zhang, Y. Qiu, Y. Luo, Y. Zhao, and L. Hu, “Piezo-phototronic effect enhanced self-powered and broadband photodetectors based on Si/ZnO/CdO three-component heterojunctions,” *Nano Energy*, vol. 40, no. August, pp. 440–446, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.036.
- [3] M. J. da Silva *et al.*, “Investigation of quantum oscillations in ZnO/CdO heterostructure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 130, no. 9, 2021, doi: 10.1063/5.0058569.
- [4] G. Yao *et al.*, “Fabrication of high-quality ZnCdO epilayers and ZnO/ZnCdO heterojunction on sapphire substrates by pulsed laser deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 326, pp. 271–275, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.045.
- [5] A. Bera, R. Thapa, K. K. Chattopadhyay, and B. Saha, “In plane conducting channel at the interface of CdO-ZnO isotype thin film heterostructure,” *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 343–347, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.168.
- [6] I. Shteplyuk, V. Khranovskyy, G. Lashkarev, V. Khomyak, and V. Lazorenko, “Electrical properties of n - Zn_{0.94}Cd_{0.06}O/p-SiC heterostructures,” no. 81, pp. 72–77, 2013, doi: 10.1016/j.sse.2013.01.015
- [7] J. Chen *et al.*, “Investigation of Zn_{1-x}Cd_xO films bandgap and Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO heterojunctions band offset by x-ray photoelectron spectroscopy,” *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 8, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1088/1674-1056/26/8/087309.
- [8] C. E. R. F. Vieira *et al.*, “Heated air sensitivity of Zn_{1-x}Cd_xO films,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 138, no. April 2020, p. 111213, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111213.
- [9] L. M. B. Vargas, S. de Castro, M. L. Peres, M. P. F. de Godoy, and D. A. W. Soares, “Tuning positive and negative photoconductivity in Zn_{1-x}Cd_xO films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 749, pp. 734–740, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.327.
- [10] D. Saha, P. Misra, R. S. Ajimsha, M. P. Joshi, and L. M. Kukreja, “Phase-coherent electron transport in (Zn, Al)O_x thin films grown by atomic layer deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 21, 2014, doi: 10.1063/1.4902513.
- [11] N. Kavasoglu and A. Sertap Kavasoglu, “Metal-semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 17, pp. 2807–2810, 2008, doi: 10.1016/j.physb.2008.02.016.
- [12] S. de Castro, S. L. dos Reis, A. D. Rodrigues, and M. P. F. de Godoy, “Defects-related optical properties of Zn_{1-x}Cd_xO thin films,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 212, pp. 96–100, 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2016.08.002.
- [13] X. D. Liu, E. Y. Jiang, and Z. Q. Li, “Low temperature electrical transport properties of B-doped ZnO films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, 2007, doi: 10.1063/1.2786916.
- [14] 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, doi: 10.1007/s10854-020-04281-y.
- [15] M. Nistor, F. Gherendi, N. B. Mandache, C. Hebert, J. Perrière, and W. Seiler, “Metal-

- semiconductor transition in epitaxial ZnO thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 10, 2009, doi: 10.1063/1.3259412.
- [16] M. Bououdina, A. A. Dakhel, M. El-Hilo, D. H. Anjum, M. B. Kanoun, and S. Goumri-Said, “Revealing a room temperature ferromagnetism in cadmium oxide nanoparticles: An experimental and first-principles study,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 42, pp. 33233–33238, 2015, doi: 10.1039/c5ra03069b.
- [17] H. H. Afify, N. M. Ahmed, M. Y. Tadros, and F. M. Ibrahim, “Temperature dependence growth of CdO thin film prepared by spray pyrolysis,” *J. Electr. Syst. Inf. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 119–128, 2014, doi: 10.1016/j.jesit.2014.07.001.
- [18] V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, “Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 3, pp. 1–3, 2006, doi: 10.1063/1.2165281.
- [19] M. A. Borysiewicz, “ZnO as a functional material, a review,” *Crystals*, vol. 9, no. 10, 2019, doi: 10.3390/cryst9100505.
- [20] G. Yao, X. An, H. Lei, Y. Fu, and W. Wu, “Electronic and Optical Properties of Rocksalt CdO: A first-Principles Density-Functional Theory Study,” *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.*, vol. 03, no. 01, pp. 16–19, 2013, doi: 10.4236/mnsms.2013.31b005.
- [21] A. A. Dakhel, “Transparent conducting properties of samarium-doped CdO,” *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 51–54, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.008.
- [22] D. T. Speaks, M. A. Mayer, K. M. Yu, S. S. Mao, E. E. Haller, and W. Walukiewicz, “Fermi level stabilization energy in cadmium oxide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 11, 2010, doi: 10.1063/1.3428444.
- [23] Z. Hiroi, J. Yamaura, T. Hirose, I. Nagashima, and Y. Okamoto, “Lifshitz metal-insulator transition induced by the all-in/all-out magnetic order in the pyrochlore oxide $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 4, 2015, doi: 10.1063/1.4907734.
- [24] W. J. Wang, X. J. Xie, J. Y. Liu, and K. H. Gao, “Weak localization in CdO thin films prepared by sol-gel method,” *Solid State Commun.*, vol. 239, pp. 1–4, 2016, doi: 10.1016/j.ssc.2016.04.006.
- [25] M. T. Causa, A. Caneiro, and A. Butera, “Metal-insulator transition in oxygen-deficient LaNiO_{3-x} perovskites,” vol. 54, no. 23, pp. 574–578, 1996.
- [26] P. W. Anderson, “Absence of diffusion in certain random lattices,” *Career Theor. Physics, A (2nd Ed.)*, vol. 386, no. 1949, pp. 80–93, 2005, doi: 10.1142/9789812567154_0007.
- [27] Y. Du, A. T. Neal, H. Zhou, and P. D. Ye, “Weak localization in few-layer black phosphorus,” *2D Mater.*, vol. 3, no. 2, p. 0, 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/2/024003.
- [28] W. da Silva Oliveira, “Transição Metal-Isolante Induzida Por Desordem e Interação Elétron-Elétron”. 2010. 92 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belorizonte - MG.
- [29] Kawabata, A. Theory of negative magnetoresistance in three-dimensional systems. *Solid State Communications*, v. 34, n. 6, p. 431-432, 1980.
- [30] E. N. Duarte De Araújo, “Transição Metal-Isolante e Correções para a Condutividade no Grafeno Bombardeado por Feixe de Íons de Hélio.” 2015. 95 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais.

- [31] N. F. Mott, "Metal-Insulator Transitions," *Pure Appl. Chem.*, vol. 52, no. 1, pp. 65–72, 1980, doi: 10.1351/pac198052010065.
- [32] J. J. Mareš, P. Hubík, M. Nesládek, D. Kindl, and J. Krištofik, "Weak localization - Precursor of unconventional superconductivity in nanocrystalline boron-doped diamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 11-12, pp. 1863–1867, 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2006.07.009.
- [33] H.-Z. Lu and S.-Q. Shen, "Weak localization and weak anti-localization in topological insulators," *Spintron. VII*, vol. 9167, p. 91672E, 2014, doi: 10.1117/12.2063426.
- [34] E. M. Likovich, K. J. Russell, E. W. Petersen, and V. Narayanamurti, "Weak localization and mobility in ZnO nanostructures," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 24, pp. 1–7, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.245318.
- [35] P. H. Jefferson *et al.*, "Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 2, 2008, doi: 10.1063/1.2833269.
- [36] Y. Yun *et al.*, "Observation of long phase-coherence length in epitaxial La-doped CdO thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 24, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.245310.
- [37] J. C. Vigui and J. Spitz, "Chemical vapor deposition at low temperatures". *J. electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 4, p. 585-588, 1975, doi: 10.1149/1.2134266.
- [38] Y. J. R. Onofre, "Síntese e caracterização de filmes do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidos por spray pirólise". 2013. p. 78. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São carlos - SP.
- [39] R. Weber, C. R. Fell, J. R. Dahn, and S. Hy, " Operando X-ray Diffraction Study of Polycrystalline and Single-Crystal $Li_xNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 13, pp. A2992–A2999, 2017, doi: 10.1149/2.0441713jes.
- [40] L. Znaidi *et al.*, "AZO thin films by sol-gel process for integrated optics," *Coatings*, vol. 3, no. 3, pp. 126–139, 2013, doi: 10.3390/coatings3030126.
- [41] C. A. Amorim, C. J. Dalmaschio, A. L. R. Melzi, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, "Journal of Physics and Chemistry of Solids Weak localization and electron – electron scattering in fluorine-doped SnO_2 random nanobelt thin films," vol. 75, pp. 583–587, 2014, doi: 10.1016/j.jpics.2014.01.003.
- [42] V. Timoshevskii, Y. Ke, H. Guo, and D. Gall, "The influence of surface roughness on electrical conductance of thin Cu films: An ab initio study," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 11, 2008, doi: 10.1063/1.2937188.
- [43] G. Z. Xing *et al.*, "Defect-induced magnetism in undoped wide band gap oxides: Zinc vacancies in ZnO as an example," *AIP Adv.*, vol. 1, no. 2, 2011, doi: 10.1063/1.3609964.
- [44] T. R. Dinger and D. R. Clarke, "Electrical resistance of metallic contacts on silicon and germanium during indentation," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 961–972, 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.0961.
- [45] E. L. Eckfeldt and G. A. Perley, "Measurement of and Effect of Temperature on Electrical Resistance of Glass Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, no. 2, p. 37, 1951, doi: 10.1149/1.2778103.
- [46] M. Lv *et al.*, "Long phase coherence length and anisotropic magnetoresistance in MgZnO thin film," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 15, 2015, doi: 10.1063/1.4918541.

- [47] O. M. Berengue, A. J. Chiquito, L. P. Pozzi, A. J. C. Lanfredi, and E. R. Leite, "Weak localization and quantum interference in Sn doped In₂O₃ nanowires," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1199, pp. 279–280, 2009, doi: 10.1063/1.3295408.
- [48] N. Jedrecy, M. Hamieh, C. Hebert, and J. Perriere, "High magnetoresistance at low magnetic fields in self-assembled ZnO-Co nanocomposite films," *Nanoscale*, vol. 9, no. 29, pp. 10431–10439, 2017, doi: 10.1039/c7nr02236k.
- [49] C. Ghezzi, R. Magnanini, and A. Parisini, "Negative magnetoresistance effects in metallic n-type GaSb," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 6, 2007, doi: 10.1063/1.2768013.
- [50] I. A. Tambasov *et al.*, "Weak localization and size effects in thin In₂O₃ films prepared by autowave oxidation," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 84, pp. 162–167, 2016, doi: 10.1016/j.physe.2016.06.005.
- [51] Vargas, L. M. B. *et al.* "Weak localization effect in Zn_{1-x}Cd_xO/CdO heterostructures". *Journal of Applied Physics*, vol. 133, no. 2, pp. 025701, 2023, doi: 10.1063/5.0122729.
- [52] R. Pandya, H. Patel, N. A. Shah, P. S. Solanki, Y. N. Jani, and M. J. Keshvani, "Substitutional effect of copper replacement by cadmium on structural, microstructural and electrical properties of Cu_{1-x}Cd_xO oxides," *Mater. Today Commun.*, vol. 25, no. July, p. 101458, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101458.
- [53] R. Ur Rehman Sagar *et al.*, "Large, linear, and tunable positive magnetoresistance of mechanically stable graphene foam—toward high-performance magnetic field sensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 2, pp. 1891–1898, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b13044.
- [54] H. A. Chin *et al.*, "Two dimensional electron gases in polycrystalline MgZnO/ZnO heterostructures grown by rf-sputtering process," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 5, 2010, doi: 10.1063/1.3475500.
- [55] T. A. Dauzhenka, V. K. Ksenevich, I. A. Bashmakov, and J. Galibert, "Origin of negative magnetoresistance in polycrystalline SnO₂ films," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 16, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.165309.
- [56] K. H. Gao, Q. L. Li, X. R. Ma, Y. Sun, X. H. Zhang, and Z. Q. Li, "Room-Temperature Quantum Transport Phenomenon in Low-Temperature-Grown Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO Heterostructures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 12, pp. 6700–6708, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b11965.
- [57] A. K. Das, P. Misra, R. S. Ajimsha, M. P. Joshi, and L. M. Kukreja, "Effects of electron interference on temperature dependent transport properties of two dimensional electron gas at MgZnO/ZnO interfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 10, 2015, doi: 10.1063/1.4930828.
- [58] R. K. Gopal, S. Singh, A. Mandal, J. Sarkar, and C. Mitra, "Topological delocalization and tuning of surface channel separation in Bi₂Se₂ Te Topological Insulator Thin films," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04458-2.
- [59] L. Dallali, S. Jaziri, J. El Haskouri, and P. Amorós, "Optical properties of exciton confinement in spherical ZnO quantum dots embedded in SiO₂ matrix," *Superlattices Microstruct.*, vol. 46, no. 6, pp. 907–916, 2009, doi: 10.1016/j.spmi.2009.10.009.
- [60] F. Jansson *et al.*, "Large positive magnetoresistance effects in the dilute magnetic semiconductor (Zn,Mn)Se in the regime of electron hopping," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 8, 2014, doi: 10.1063/1.4894236.

- [61] D. Yang *et al.*, “A large magnetoresistance effect in p-n junction devices by the space-charge effect,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 23, pp. 2918–2923, 2013, doi: 10.1002/adfm.201202695.
- [62] J. Chen, X. Zhang, Z. Luo, J. Wang, and H. G. Piao, “Large positive magnetoresistance in germanium,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 11, 2014, doi: 10.1063/1.4896173.

ANEXO – PUBLICAÇÕES E TRABALHOS NO PERÍODO DO DOUTORADO

Publicações em periódicos:

1. Vargas, L. M. B., Bolaños, K., da Silva, M. J., de Castro, S., Peres, M. L., & de Godoy, M. P. F. (2023). Weak localization effect in $Zn_{1-x}Cd_xO/CdO$ heterostructures. **Journal of Applied Physics**, 133(2), 025701. DOI: 10.1063/5.0122729
2. de Paiva, A. B., Vargas, L. M. B., da Silva, M. J., Rodrigues, A. D. G., Soares, D. A., Peres, M. L., & de Godoy, M. P. F. (2022). The negative photoconductivity of Ag/AgO grown by spray-pyrolysis. **Surfaces**, 5(1), 209-217. DOI: 10.3390/surfaces5010014
3. de Paiva, A. B., Wengenroth Silva, R. S., de Godoy, M. P. F., Bolaños Vargas, L. M., Peres, M. L., Soares, D. A., & Lopez-Richard, V. (2022). Temperature, detriment, or advantage for memory emergence: The case of ZnO. **The Journal of Chemical Physics**, 157(1), 014704. DOI: 10.1063/5.0097470
4. da Silva, M. J., Vargas, L. M. B., de Godoy, M. P. F., Bolaños, K., Soares, D. A. W., de Castro, S., & Peres, M. L. (2021). Investigation of quantum oscillations in ZnO/CdO heterostructure. **Journal of Applied Physics**, 130(9), 095701. DOI: 10.1063/5.0058569