



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Luis Miguel Bolaños Vargas

Estudo do Efeito de Transição de Fotocondutividade
Negativa para Positiva em Filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$

ITAJUBÁ-MG

2017



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Luis Miguel Bolaños Vargas

Estudo do Efeito de Transição de Fotocondutividade
Negativa para Positiva em Filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$

*Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Matéria Condensada como parte dos requisitos para obtenção
do Título de Mestre em Ciências em Física.*

Área de Concentração: *Matéria Condensada*

Linha de pesquisa: *Semicondutores*

Orientador: *Prof. Dr. Marcelos Lima Peres – UNIFEI*

Coorientador: *Dr. Marcio Peron Franco de Godoy – UFSCar*

ITAJUBÁ – MG

2017



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Luis Miguel Bolaños Vargas

Estudo do Efeito de Transição de Fotocondutividade
Negativa para Positiva em Filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$

Dissertação aprovada por banca examinadora em 22 de setembro de 2017, conferindo ao autor o título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (Orientador)

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (coorientador)

Prof. Dr. Demetrio Artur Werner Soares

Dr. Celso Israel Fornari

ITAJUBÁ – MG

2017

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e sobrinhas, pelo apoio e amor incondicional, a quem certamente dedicarei todas minhas conquistas.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me amparar nos momentos difíceis, dar-me força para superar as dificuldades e por responder-me todas as orações e suprir-me em todas as necessidades.

Gostaria de agradecer especialmente ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Marcelos por toda sua disponibilidade, orientação, apoio, toda sua assistência, por sempre acreditar em mim e em minha capacidade e principalmente pela confiança em mim depositada.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Marcio, pela coorientação, pelas discussões e sugestões pertinentes a este trabalho. Agradeço também pela gentileza e disponibilidade com que me recebeu na UFSCar.

À Dra. Suelen de Castro que preparou as amostras analisadas nesse trabalho.

À doutoranda Yina Julieth Onofre por me ensinar a técnica de *Spray Pyrolysis*.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique O. Rappl e Anderzon Okazaki pela gentileza e disponibilidade com que me receberam no INPE-Instituto Nacional de Pesquisa Espacial.

Ao Prof. Dr. Demetrio Soares pela disponibilidade de seu Laboratório de Caracterização Elétrica que foi de suma importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Física pelos ensinamentos transmitidos. Em particular aos Professores Gabriel Flores, Vitorio de Lorenci e Fabricio Barone, que quando os procurava tiravam minhas dúvidas com respeito e carinho.

A Prof. Twiggy Velesvilla da graduação por aconselhar a continuar os meus estudos de pós-graduação no Brasil.

Aos meus familiares, pelo amor incondicional, paciência e incentivo. Agradeço de forma muito carinhosa a minha mãe, e estou orgulhoso de ter uma mãe como ela.

Aos meus companheiros de grupo de pesquisa Mariana Tavares, Matheus Silva, Paula Braga, Carlos e Rodolfo. Ao Fernando Pena e a Marília Pirralho pelas as discussões e paciência em todos os assuntos.

A Karine pelo amor, amizade e companheirismo. Sei que o amor é infinito, mesmo quando a chance tende a zero e que para o sonho não há limite quando o coração é sincero. Obrigado gatinha por ajudar-me a estar mais próximo de DEUS.

A meus amigos de mestrado de Física e Matemática, pelo apoio e a amizade. A CAPES pelo apoio financeiro o qual foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

“Cada sonho que você deixa pra trás, é um pedaço de seu futuro que deixa de existir”

Steve Jobs.

RESUMO

Neste trabalho, foi investigado o efeito de fotocondutividade em filmes semicondutores de $Zn_{1-x}Cd_xO$ crescidos por meio da técnica de *Spray Pyrolysis* (SP), variando “x” de 0,0 a 1,0. Foram realizados estudos de fotocondutividade, utilizando LED comercial com irradiação na faixa espectral do azul com energia 2,70eV, variando a temperaturas entre 77K e 300K, no Laboratório de Caracterização Eletro-óptica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Foi possível observar o efeito de fotocondutividade persistente (PPC) em todas as amostras da série e, além disso, a presença de uma transição de fotocondutividade positiva (PC) para negativa (NPC) com aumento das concentrações de Cd. Foram realizadas análises estruturais e morfológicos para verificar a influência do efeito de desordem das amostras nos efeitos de fotocondutividade. A partir da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM), para as amostras com concentração de $x = 0,0$ até $1,0$ no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), foram obtidas imagens da superfície das amostras com uma área de varredura de $10 \times 10 \mu m^2$ e sua rugosidade. Também foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e observou-se que para a amostra com $x = 0,25$ as partículas estão distribuídas quase homogeneamente diferentemente das demais amostras. Essa amostra de $x = 0,25$ foi a que apresentou maior sensibilidade à luz e com um sinal quase livre de ruído em uma ampla faixa de temperatura. Além disso, foi observado que para temperaturas menores de 200K o efeito de persistência já não é mais notável. Após análise detalhada dos dados experimentais, foi verificado neste trabalho que o efeito de fotocondutividade persistente ocorre devido aos defeitos intrínsecos presente no óxido de zinco. Esses defeitos são reforçados pela introdução de átomos de Cd. A transição de positiva para negativa está relacionada com a desordem introduzida na estrutura do óxido de zinco que afeta os processos de geração e recombinação no sistema.

Palavras-chave: $Zn_{1-x}Cd_xO$, Óxidos condutores transparentes, filmes finos, *Spray Pirólise*, Fotocondutividade negativa, Fotocondutividade positiva, Fotocondutividade persistente.

ABSTRACT

In this work, we investigated the effect of photoconductivity on $Zn_{1-x}Cd_xO$ semiconductor films grown using the Spray Pyrolysis (SP) technique, varying “ x ” from 0.0 to 1.0. Photoconductivity studies were carried out, using commercial LEDs with irradiation in the spectral range of blue with 2.70eV energy, varying between 77K and 300K, at the Electromagnetic Characterization Laboratory of the Federal University of Itajubá (UNIFEI). It was possible to observe the effect of persistent photoconductivity (PPC) in all the samples of the series. In addition, the presence of a positive photoconductivity (PC) transition to negative (NPC) increased with Cd concentrations. Structural and morphological analyzes were performed to verify the influence of the disorder effect of the samples on the effects of photoconductivity. The Atomic Force Microscopy (AFM) technique, for the samples with concentration of $x = 0,0$ to $1,0$ in the Associated Laboratory of Sensors and Materials (LAS) of the National Institute of Space Research (INPE), were acquired images of the surface of the samples with a scanning area of $10 \times 10 \mu m^2$ and its roughness. Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes were also performed, and it was observed that for the sample with $x = 0.25$ the particles are distributed almost homogeneously in the same way as the other samples. This sample of $x = 0.25$ was the most sensitive to light and with a signal almost free of noise over a wide temperature range. In addition, it was observed that at temperatures below 200K the persistence effect is no longer noticeable. After detailed analysis of the experimental data, it was verified in this work that the effect of persistent photoconductivity occurs due to the intrinsic defects present in the zinc oxide. These defects are enhanced by the introduction of Cd atoms. The transition from positive to negative is related to the disorder introduced into the zinc oxide structure that affects generation and recombination processes in the system.

Keywords: $Zn_{1-x}Cd_xO$, Transparent conductive oxides, thin films, Pyrolysis Spray, Negative photoconductivity, Positive photoconductivity, Persistent photoconductivity.

Lista de Figuras

1.1	Publicações por ano sobre o semicondutor ZnO.	2
1.2	Transição de fotocondutividade das amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com diferentes concentrações a temperatura de 300K.	3
1.3	Fotocondutividades positivas para o filme de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com concentração $x = 0,25$ para temperaturas variando de 77K até 300K.	4
1.4	Resistividade elétrica em função da concentração de cádmio com x variando entre 0,0e1,0.	4
1.5	Imagens de <i>AFM</i> para os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com diferentes concentrações.	5
2.1	Célula unitaria hexagonal wurtzita do ZnO.	8
2.2	Estrutura de bandas do ZnO na fase wurtzita.	9
2.3	Diagrama de bandas de energia do ZnO intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos.	10
2.4	Estrutura cúbica de face centrada do óxido de cádmio.	10
2.5	Representação esquemática dos níveis de impureza nos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ devido ao aumento da concentração x	11
2.6	Representação esquemática dos semicondutores de <i>gap</i>	12
2.7	Representação esquemática das transições eletrônicas devido a luz.	15
3.1	Representação esquemática dos principais componentes e funcionamento do AFM.	21
3.2	Análise da rugosidade média pelo aplicativo <i>SPIP</i>	22
3.3	Esquema de microscopia eletrônica de varredura com seus principais componentes.	23

3.4	Montagem da amostra na porta-amostra usando o método de Van der Pauw para medições de fotocondutividade e efeito Hall.	24
3.5	Esquema de medição de efeito Hall para semicondutor de tipo- <i>n</i>	25
3.6	Representação esquemática da amostra com contato utilizando a geometria de Van der Pauw.	29
3.7	Representação esquemática do equipamento de <i>PPMS</i> da <i>Quantum Desygn</i>	31
4.1	Imagens de AFM bidimensionais com área de varredura $10 \times 10 \mu m^2$ para os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ a diferentes concentrações.	33
4.2	Imagens de AFM com reconstrução em 3D para os filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ numa área de $10 \times 10 \mu .m^2$	35
4.3	Nas Figuras são apresentadas a rugosidade em função da concentração de Cd e do tempo de deposição para os filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$	36
4.4	Imagens de MEV com uma ampliação de 540 vezes das superfícies dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ e com uma tensão de 25kV.	37
4.5	Montagem das amostras usada para a medição de efeito Hall e fotocondutividade. . .	38
4.6	Montagem da amostra na porta-amostra no INPE.	38
4.7	Medições da resistividade da amostra $Zn_{1-x}Cd_xO$ para variando entre $x = 0,0$ e $1,0$, obtidas por medições de efeito Hall no escuro com $T = 300K$	39
4.8	Medições da mobilidade da amostra de $Zn_{1-x}Cd_xO$ para x variando entre $0,0$ e $1,0$ obtidas por medições de efeito Hall no escuro com $T = 300K$	40
4.9	Medições da concentração de portadores da amostra de $Zn_{1-x}Cd_xO$ para x variando entre $0,0$ e $1,0$ obtidas por medições de efeito Hall no escuro com $T = 300K$	41
4.10	Curvas de fotocondutividade normalizadas para $Zn_{1-x}Cd_xO$	42
4.11	Ajuste da energia de ativação para amostra de $x = 0,25$	44
4.12	Energia de ativação aplicando a equação 4.3.	45
4.13	Ajuste exponencial simples e triplo da curva de decaimento da fotocondutividade para $T = 250K$	46
4.14	Dependência do tempo de decaimento característico da PPC, em escala logarítmica, com $x = 0,25$	47
4.15	Modelo de geração e recombinação proposto.	48

6.1	Fotocondutividade positiva para o filme de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com suas curvas de decaimento da fotocondutividade para os filmes após a iluminação ser retirada.	52
6.2	Ajuste exponencial simples da curva de decaimento da fotocondutividade para $T = 77K$ onde σ_N é a condutividade normalizada.	54
6.3	Dependência do tempo de decaimento característico da PPC, em escala logarítmica, com $x = 0,70$	55

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de deposição empregado na obtenção dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ por SP.	18
3.2	Dados das amostras, espessura e tempo de deposição do solvente.	20
4.1	A tabela fornece os raios iônicos e eletronegatividade para o cádmio, zinco e oxigênio [16].	33
4.2	Medições de efeito Hall, para a amostra de $x=1,0$ (INPE).	39
4.3	São representados os tempos de recombinação médios relativos a cada temperatura, calculadas usando a equação (4.4) com suas respectivas incertezas.	47
6.1	São representados os tempos de recombinação médio relativos para cada temperatura, calculadas diante a equação (6.1).	53

Lista de Abreviaturas

AFM – Atomic Force Microscope
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
XRD – X-Ray Diffraction
INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LED – Light Emitting Diode
SP – Spray Pyrolysis
UV – Ultraviolet radiation
ZnO – Óxido de Zinco
CdO – Óxido de cádmio
ZnCdO – Óxido de Zinco dopado com Cádmio
ITO – Índium tin Oxide
TCO – Transparent Conducting Oxide
NPC – Negative Photoconductivity
PC – Positive Photoconductivity
PPC – Persistent Photoconductivity
BC – Banda de Condução
BV – Banda de Valência
NNH – Nearest Neighbor Hopping
VRH – Variable Range Hopping
PPMS – Physical Property Measurement System
UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos-São Paulo
LAS – Laboratório de Associado de Sensores e Materiais
SPIP – Scanning Probe Image Processor

Sumário

Agradecimentos	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas	xi
Índice	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação para Realização do Estudo	1
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo Geral	5
1.2.2 Objetivos Específicos	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Óxidos Condutores Transparentes	7
2.1.1 Propriedades do Óxido de Zinco	8
2.1.2 Propriedade do Óxido de Cádmió	10
2.2 Fotocondutividade em semicondutores	12

3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	Spray Pirólise (SP)	17
3.1.1	Preparação das Amostras	19
3.2	Microscopia de Força Atômica (AFM)	20
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
3.4	Medições de Fotocondutividade	24
3.5	Caracterização Elétrica Utilizando Efeito Hall	24
3.6	Método de Van der Pauw	29
3.7	Medições de Resistividade Elétrica Via PPMS	30
4	RESULTADOS	32
4.1	Microscopia de Força Atômica	32
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4.3	Caracterização Elétrica	38
4.3.1	Fotocondutividade	41
5	CONCLUSÕES	49
6	TRABALHOS FUTUROS	52
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O estudo apresentado neste trabalho tem por objetivo fornecer detalhadamente as propriedades elétricas e de fotocondução de filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$. O estudo inclui a investigação das características estruturais e como estas influenciam nos fenômenos de fotocondução observados experimentalmente nestes filmes. Os filmes investigados foram crescidos pela técnica de *Spray Pyrolysis* (SP) que é uma técnica simples e que tem apresentado filmes de boa qualidade cristalina. Por meio de medições de transporte elétrico e de fotocondução, procurou-se compreender melhor o efeito que a introdução de átomos de cádmio causa nas propriedades estruturas e de transporte destes filmes. A seguir serão descritas as motivações para a realização deste trabalho e os objetivos pretendidos.

1.1 Motivação para Realização do Estudo

A motivação deste trabalho se deve ao grande interesse da comunidade científica em estruturas baseadas no ZnO, sendo este um semicondutor com propriedades interessantes para o desenvolvimento de dispositivos óptico-elétricos na região ultravioleta, com aplicações em sensores de gás, dispositivos de superfícies acústicas, eletrodos transparentes e células solares, espelhos refletores de calor [1]–[5] entre outras aplicações. O ZnO pode ainda ser utilizado na construção de *displays* planos cujo mercado tem apresentado crescente expansão, aumentando a demanda por filmes finos transparentes e de baixo custo. Os primeiros trabalhos deste semicondutor ocorreram durante a 2ª metade do século XIX, quando foi usado como borracha para diminuir o processo do tempo de vulcanização. Entre as décadas do 30 e 70 obtiveram-se os primeiros resultados com respeito às propriedades estruturais [6], e vibracionais [7]. Em 1967, foi feito um emissor de luz (de muita baixa eficiência) feita de ZnO

utilizando uma heteroestrutura em que o Cu_2O foi usado como material de tipo- p [8].

Atualmente, há uma grande demanda para aplicações em eletrodos transparentes. Os semicondutores ITO (óxido de estanho e índio) tem sido comumente utilizado como eletrodo transparente em células solares mas, devido ao elevado custo deste semicondutor há um interesse na pesquisa de materiais semicondutores transparentes alternativos que possuam as mesmas propriedades, como alto grau de transparência e baixa resistividade porém de baixo custo com o fim de poder substituí-lo [9]. Desta forma, o óxido de zinco é um possível candidato para substituir os ITO's (*Indium tin oxides*), os Óxido de Estanho (SnO_2) e Óxido de Índio (In_2O_3), devido a sua grande abundância natural, baixo custo e alta estabilidade eletroquímica. O crescente interesse da comunidade científica pelo semicondutor óxido de zinco pode ser quantificado pelos dados apresentados na Figura 1.1 que consta a estatística da quantidade de publicações referentes ao ZnO desde o ano de 2001 até o ano de 2016 podendo ser observado um crescimento exponencial até o ano de 2014 e, depois, uma aparente estabilização do interesse da comunidade científica por este material.

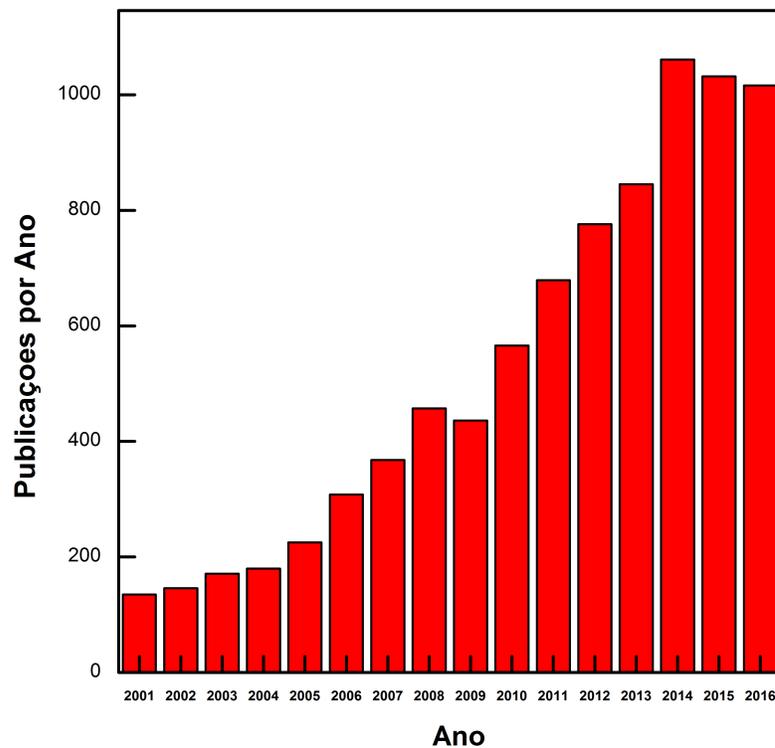


Figura 1.1: Publicações por ano sobre o semicondutor ZnO [10].

Assim, um dos materiais promissores para substituir o ITO é o ZnO que também pode ser classificado como um TCO (*Transparent Conducting Oxide*) de baixo custo e por possuir uma transmitância

óptica acima do 80% na região do espectro visível e uma baixa resistividade elétrica. Com relação às propriedades de fotocondução, foi verificado um efeito de transição de fotocondutividade positiva para negativa nos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ como o aumento de x como é observado na Figura 1.2. As causas para esse feito ainda são um problema em aberto e um estudo sistemático levando em conta a concentração de Cd, parâmetros de crescimento e temperatura das amostras deve ser realizado. Esse estudo será realizado neste trabalho.

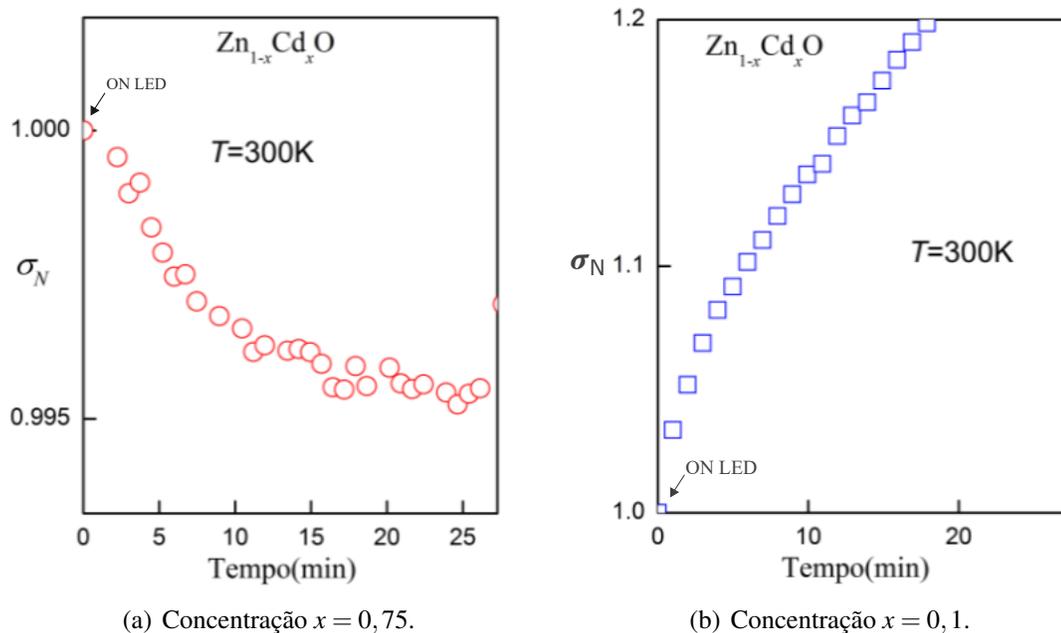


Figura 1.2: Transição de fotocondutividade das amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com diferentes concentrações a temperatura de 300K : (a) fotocondutividade negativa e (b) fotocondutividade positiva.

Além do efeito de inversão da fotocondução, conforme observado na Figura 1.2, o perfil das curvas experimentais apresentam comportamento anômalo quando a temperatura varia de 300K para 77K em uma dada concentração fixa de Cd. A Figura 1.3, por exemplo, mostra as curvas experimentais para uma amostra com $x = 0,25$ medida durante a execução deste trabalho. Nesta figura fica clara a mudança de regime de fotocondução para temperaturas menores que 200K. Veremos que essa mudança de regime está relacionada com os níveis de defeitos que alteram a dinâmica das taxas de geração e recombinação. Esses níveis de defeitos atuam como “armadilhas” para os portadores de carga, dando origem ao efeito de fotocondutividade persistente, i.e., a condutividade elétrica não retorna ao seu valor original após a remoção da iluminação.

Com relação às propriedades elétricas, foi observado que estas são drasticamente alteradas pela inclusão do Cd. Por exemplo, a resistividade elétrica é reduzida aproximadamente seis ordens de

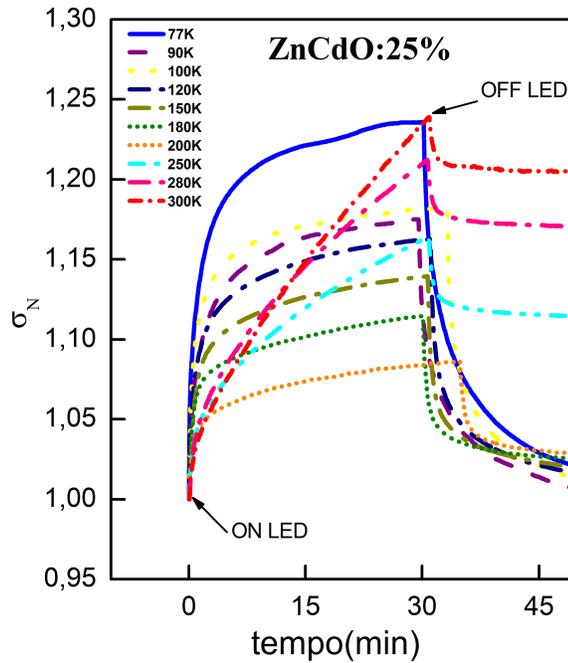


Figura 1.3: Fotocondutividades positivas para o filme de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com concentração $x = 0,25$ para temperaturas variando de 77K até 300K.

grandeza para concentrações de x variando de 0,0 – 1,0 conforme pode ser observado na Figura 1.4. A inclusão de Cd também altera a mobilidade e concentração de portadores de maneira significativa. Veremos que a relação entre estes parâmetros de transporte elétrico é responsável pela redução da resistência elétrica das amostras.

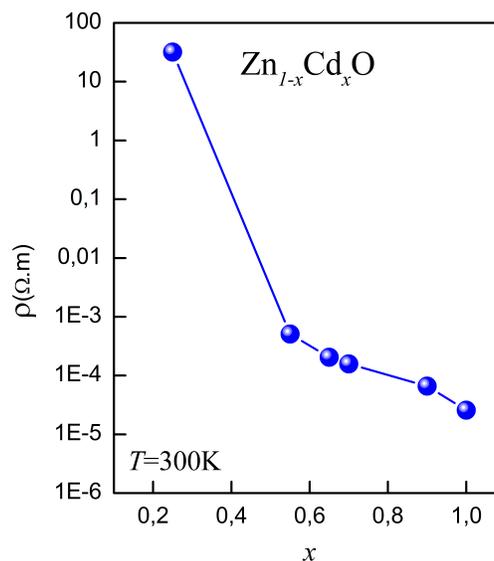


Figura 1.4: Resistividade elétrica em função da concentração de cádmio com x variando entre 0,0 e 1,0.

A morfologia das amostras também é consideravelmente alterada pela inclusão de Cd. Imagens de Microscopia de Força Atômica (*AFM*) mostra que há um aumento da rugosidade conforme a concentração de Cd aumenta como pode ser visto na mostra Figura 1.5. Esse aumento da rugosidade também influencia nas propriedades elétricas, conforme será verificado no capítulo de resultados.

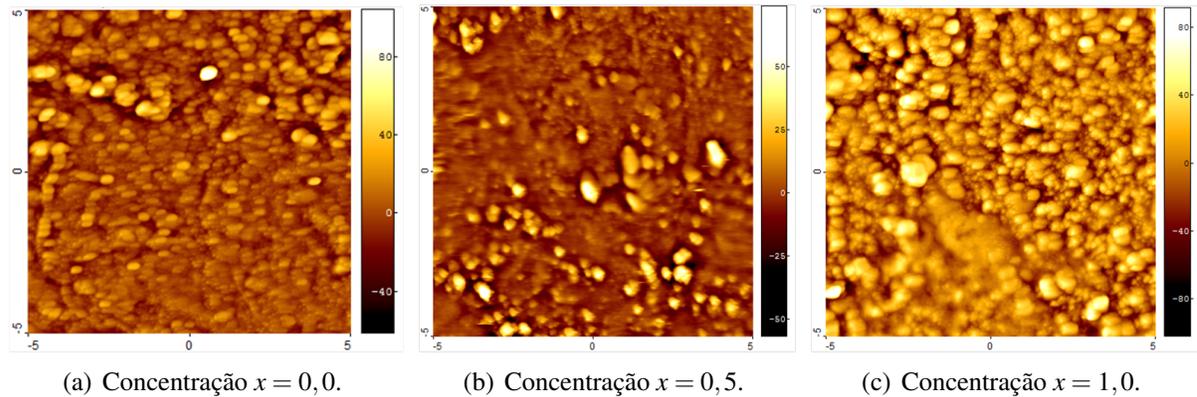


Figura 1.5: Imagens de *AFM* para os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com diferentes concentrações.

Uma vez detectado que a introdução de átomos de cádmio nos filmes causa alterações significativas nos parâmetros de transporte e, além disso, causam efeitos anômalos das medições de fotocondutividade, a investigação destes sistemas torna-se bastante interessante, tanto do ponto de vista do potencial de aplicação quanto do ponto de vista de investigação de física básica. O estudo detalhado do efeito da dopagem com cádmio pode auxiliar na determinação de parâmetros importantes para utilização destes materiais no desenvolvimento de novos dispositivos óptico-elétricos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal investigar as propriedades de transporte e transição de fotocondutividade positiva para negativa em filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ que ocorre quando a concentração de cádmio varia entre 0,0 e 1,0.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar a relação entre os parâmetros de transporte e a concentração de Cd.
2. Determinar as alterações da morfologia dos filmes com a concentração de Cd.

3. Verificar a concentração de Cd para a qual ocorre a transição de fotocondutividade positiva para negativa.
4. Obter a profundidade dos níveis de armadilha localizados na faixa proibida de energia devido à desordem do sistema. Essa energia é obtida da investigação dos tempos de recombinação dos portadores foto-gerados.

Para o alcance do objetivo deste trabalho foi necessário cumprir as seguintes etapas experimentais específicas:

1. Caracterização morfológica utilizando as técnicas de AFM e MEV.
2. Medições de efeito Hall para determinação dos parâmetros de transporte (Resistividade, Mobilidade elétrica e Concentração de portadores).
3. Medições de fotocondutividade na faixa de temperaturas de 300K até 77K.

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos. Neste primeiro capítulo, apresentamos uma breve introdução sobre o óxido de zinco e os objetivos deste trabalho. No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica do ZnO e CdO e também sobre sua importância como um material semicondutor transparente. São abordados também os fundamentos teóricos necessários para desenvolvimento deste trabalho. Nesta abordagem, são definidos TCO, as estruturas cristalina e eletrônica do ZnO e CdO, os tipos de defeitos presentes no óxidos, tipos de fotocondutividade e tipos de recombinação presentes nas amostras. No Capítulo 3, são apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. É detalhada a técnica de crescimento empregada na síntese dos filmes, a técnica de caracterização elétrica utilizando efeito Hall e as técnicas de caracterização estrutural (AFM e MEV). No Capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais das medições de Fotocondutividade. Os efeitos anômalos observados nas curvas de fotocondução são investigados a partir dos resultados das medições de caracterização estrutural e elétrica descritas no Capítulo 3. No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões decorrentes dos principais resultados encontrados neste trabalho. No Capítulo 6, são apresentadas medições parciais para amostra de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com $x = 0,70$ as quais serão analisadas, num próximo trabalho, mais detalhadamente.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é realizada uma revisão bibliográfica para melhor compreensão do conteúdo investigado neste trabalho. Primeiramente, a revisão começa com a definição dos óxidos condutores transparentes, teoria de fotocondutividade e modelos de transporte elétrico. Estes conceitos são utilizados no capítulo 4 para a análise de dados experimentais e para elaboração de um modelo qualitativo para explicar os fenômenos observados.

2.1 Óxidos Condutores Transparentes

Os TCO's (*Transparent Conducting Oxide*) são filmes opticamente transparentes e eletricamente condutores. Entre os TCO's mais conhecidos na literatura estão o óxido de índio e estanho (ITO) [11, 12] e o dióxido de estanho (SnO_2). Devido às novas tecnologias emergentes, a busca por esses materiais tem aumentado significativamente conforme dito no Capítulo 1. Os TCO's são componentes importantes em uma série de dispositivos eletrônicos como células fotovoltaicas, sensores de gás, telas de cristal líquido, células solares e fotodetectores [2, 4, 9, 13]. Os TCO's apresentam alta transmitância óptica na região visível, acima dos 80%, e baixa resistividade elétrica, na ordem de $10^{-3}\Omega\text{cm}$. Também possuem uma ampla faixa proibida de energia cujo valor energético é maior que da luz visível [1] sendo a concentração de portadores majoritários entre 10^{15}cm^{-3} e 10^{19}cm^{-3} [14]. De fato, os valores dos parâmetros de transporte elétrico encontrados neste trabalho estão de acordo com os valores encontrados na literatura, conforme será visto no Capítulo 4. Além disso, Suelen *et al.* [2] observou através das medições de transmitância óptica que as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ com $x = 0,03$ até $0,75$ possuem uma transmitância acima do 80%, e que o *gap* de energia diminui com a concentração de

Cd, conseqüentemente, os filmes adquirem um comportamento metálico, típico dos TCO.

2.1.1 Propriedades do Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um material cerâmico semicondutor de *gap* direto, pertencente ao grupo II-VI da tabela periódica, é do tipo-*n*, e com uma ampla faixa proibida de energia na ordem de 3,29eV a 3,5eV. O ZnO apresenta alta energia de ligação do éxciton (60meV), ou seja, do par elétron-buraco, os quais estão ligados através da interação Coulombiana com energia maior que a energia térmica do ambiente (25meV). Devido a esta diferença, é possível ter efeitos excitônicos a temperatura ambiente [2]. A estrutura cristalina é hexagonal compacta do tipo wurtzita sendo sua forma mais estável com átomos de oxigênio organizados em estrutura hexagonal e átomos de zinco ocupando as metades das posições intersticiais tetragonais como apresenta na Figura 2.1.

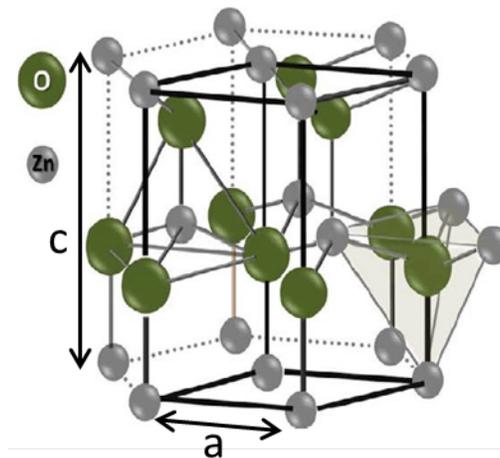


Figura 2.1: Célula unitária hexagonal wurtzita do ZnO [15].

Os parâmetros de redes do ZnO são: $a = 3,25\text{Å}$ e $c = 5,12\text{Å}$ na razão de $c/a = 1,60$ e pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 [15]. A estrutura hexagonal está constituída por dois tipos de sítios cristalográficos: tetraédrico e octaédrico. Os sítios tetraédricos são mais estáveis e, devido a isso, são ocupados pelos átomos de zinco e oxigênio. Os sítios octaédricos ficam vazios e, por conseguinte, há disponibilidade de sítios para acomodar os átomos de zinco intersticial e também dopantes na rede que podem gerar defeitos [15]. Desta forma, a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO é relativamente aberta.

Como qualquer semicondutor, os defeitos pontuais afetam as propriedades elétricas e ópticas do ZnO. Estes defeitos são situados em sua estrutura devido a não estequiometria do material [15]. Como

o ZnO apresenta um desvio não estequiométrico existe uma forte tendência a formar um composto com excesso de zinco (Zn_{1+x}O). Os átomos de Zn tendem a ser incorporados nos interstícios formando o defeito (Zn_i) na estrutura ZnO. Também pode ocorrer outro tipo de defeito devido à falta de oxigênio (ZnO_{1-x}) que é conhecido como vacância de oxigênio (V_0). As vacâncias de oxigênio favorecem a redução dos íons Zn^{2+} para Zn^+ ou Zn^0 de forma a conservar a neutralidade elétrica do material. Isso faz com que o zinco reduzido migre para um sítio intersticial deixando no lugar sua vacância [15]. Quando estes defeitos são ionizados, os elétrons são excitados de um nível doador para a banda de condução, fornecendo o caráter do tipo-*n* [16]. Uma característica do oxigênio é sua alta eletronegatividade e os elétrons da camada 4s dos íons do $\text{Zn}[\text{Ar}_{18}]$: $4s^2 3d^{10}$, são atraídos pelo orbital 2p do $\text{O}[\text{He}_2]$: $2s^2 2p^4$, que ficam mais estáveis com os orbitais 3d preenchidos [17, 18].

Na Figura 2.2 observa-se a ilustração da estrutura de bandas da fase estável wurtzita, onde observamos que o composto ZnO nesta fase é um semiconductor de *gap* direto com o mínimo da BC e o máximo da BV se encontrando no centro da primeira zona de *Brillouin*, no ponto de simetria Γ .

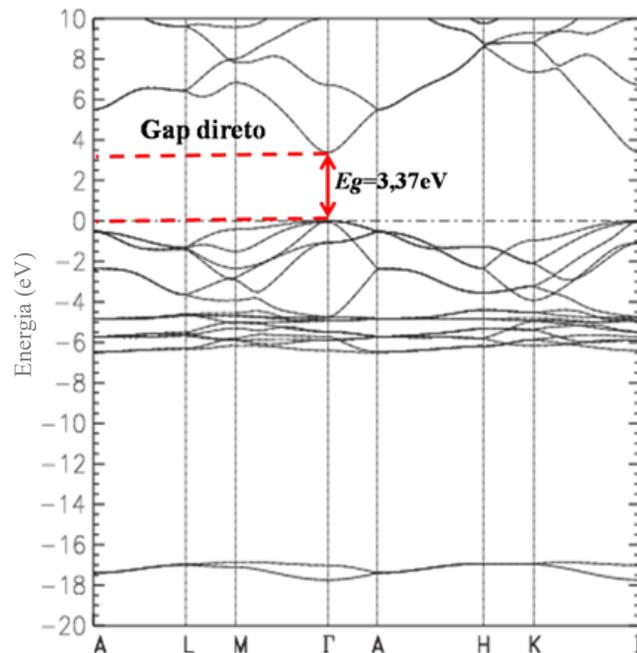


Figura 2.2: Estrutura de bandas do ZnO na fase wurtzita [13].

Na Figura 2.3 são apresentados alguns estados permitidos, que estão relacionados a alguns tipos de defeitos com suas respectivas posições energéticas na faixa proibida de energia do ZnO. Dessa forma, os principais defeitos são: as Vacâncias de oxigênio (V_0^0) - Zinco metálico intersticial (Zn_i^0) - Íon de zinco intersticial (Zn_i^+) - Vacância de íons oxigênio (V_0^+) - Vacância do zinco intersticial (V_{Zn}^-) [3].

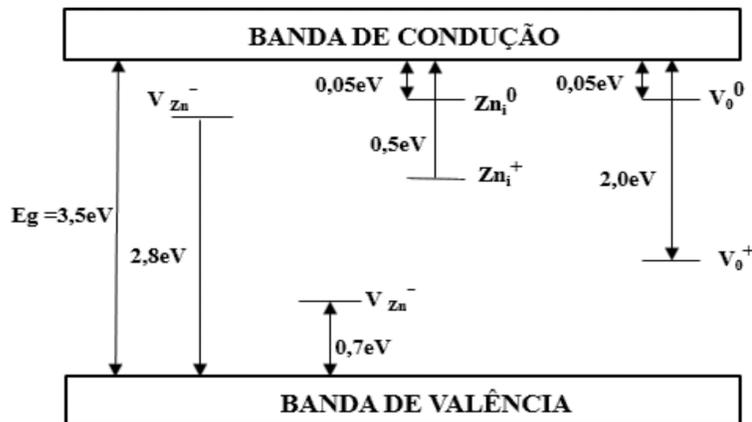


Figura 2.3: Diagrama de bandas de energia do ZnO intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos [3].

Na Figura 2.3 é possível perceber que mesmo sem dopagem intencional, defeitos como vacâncias (V_{Zn} e V_O) e ocupação de sítios intersticiais (Zn_i e O_i) geram níveis doadores (próximos à banda de condução) e aceitadores profundos (mais próximos na banda de valência) que podem alterar significativamente as propriedades ópticas e elétricas esperadas.

2.1.2 Propriedade do Óxido de Cádmio

O óxido de cádmio pertence à família dos compostos semicondutores do grupo II-VI da tabela periódica e é um óxido condutor transparente de tipo- n , com gap direto e com uma ampla faixa proibida de energia na ordem de 2,4 eV a 2,6 eV a $T = 300K$ e parâmetro de rede $a = 4,70\text{Å}$ [19]. O CdO apresenta uma estrutura cúbica de face centrada como o cloreto de sódio, conforme exemplo da Figura 2.4. O Cd menos reativo (não reage com o oxigênio do ar, mas forma o óxido quando aquecido) [2].

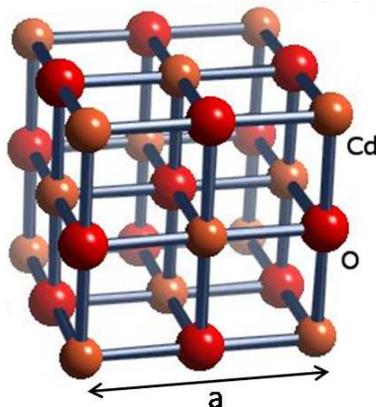


Figura 2.4: Estrutura cúbica de face centrada do óxido de cádmio [2].

Como o ZnO tem sua estrutura hexagonal wurtzita relativamente aberta é possível incorporar átomos de cádmio na sua estrutura para formar os filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. As medições de difração de raios-X relata que os filmes são policristalinos com estrutura hexagonal wurtzita para $x = 0,0$ e cúbica de face centrada para $x = 1,0$ [2]. Com as medições de transmitância se observou que a energia da banda proibida diminui quando aumenta a concentração de cádmio [2]. A observação da diminuição da energia da banda proibida foi realizado teoricamente por Zhang *et al* [20]. Eles realizaram cálculos de primeiro princípio para avaliar as propriedades eletrônicas e ópticas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ e sugeriram que aumentar a concentração de Cd leva a uma diminuição da energia da banda proibida. Além disso, Tang *et al* [21] atribuíram a redução da energia da banda proibida com aumento da concentração de Cd para as contribuições da hibridação dos estados eletrônicos Zn-4s e Cd-5s, o aprimoramento da repulsão dos subníveis p-d e a tensão de tração devido a incorporação do Cd. Na 2.5 é apresentado uma representação esquemática desta diminuição da energia da banda proibida devido a incorporação dos átomos de Cd na rede do ZnO.

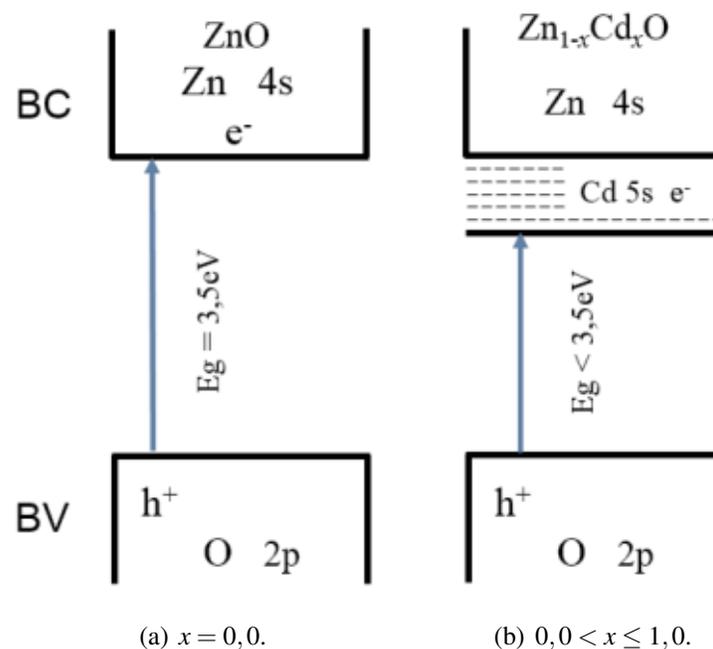


Figura 2.5: Representação esquemática dos níveis de impureza nos filmes $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ devido ao aumento da concentração x .

Na Figura 2.5 observam-se os níveis de impurezas que são incorporados pelos átomos de cádmio quando x aumenta já que os átomos de cádmio geram mais níveis de impureza no ZnO.

2.2 Fotocondutividade em semicondutores

A fotocondutividade é a propriedade que os materiais possuem de modificar sua condutividade elétrica quando são submetidos à radiação eletromagnética. A fotocondução ocorre quando os fótons incidentes são absorvidos por elétrons fazendo com que estes sejam promovidos para estados onde ocorre o transporte elétrico. O ZnO e CdO são semicondutores do tipo-*n* e possuem *gap* direto, sendo de melhor escolha para dispositivos emissores de luz [11, 22].

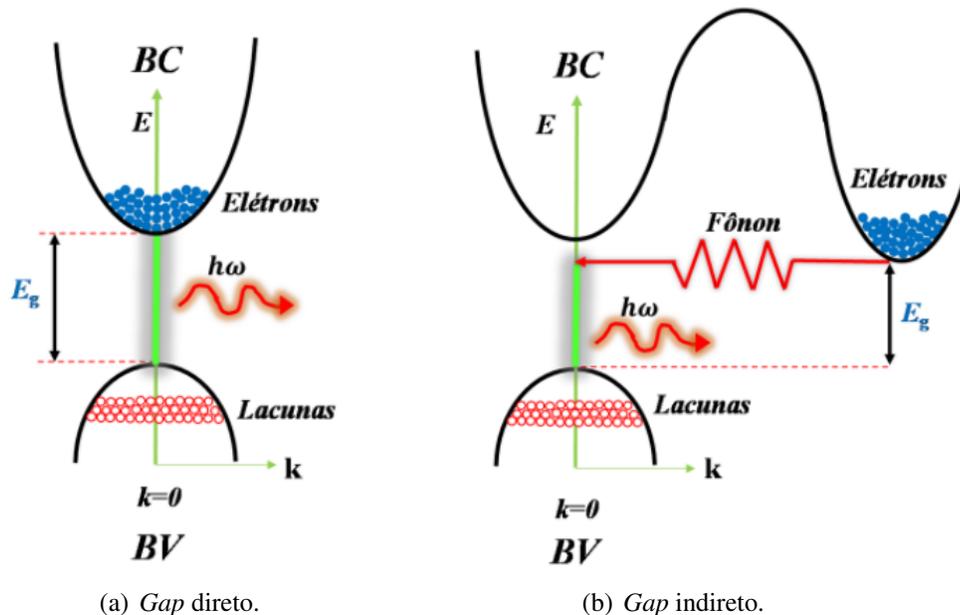


Figura 2.6: Representação esquemática dos semicondutores de *gap* [16].

Os semicondutores tem diagrama de bandas característicos e podem ser caracterizados em semicondutores de *gap* direto e *gap* indireto. Na Figura 2.6 pode observar-se as duas classificações. Em (a) podemos ver que o mínimo da banda de condução esta acima do máximo banda de valência, ao contrario de (b) em que há um deslocamento no eixo *k* dom mínimo da banda de condução em relação ao máximo da banda de valência. No caso (a), a recombinação se dá através da emissão seguida de um fóton. Esta recombinação ocorre entre estados de momentum muito próximos e, devido a isso, a diferença de momentum é pequena e, com isso a emissão de um fóton é favorável. No caso (b), nota-se uma grande diferença de momentum quando o elétron recombina e, devido a isso é necessário que seja emitido um fóton acompanhado por um fônon, diminuindo a probabilidade de recombinação.

Os elétrons que participam da fotocondução podem ser excitados da BC ou de estados de defeitos localizados dentro do *gap*. Geralmente, o efeito da iluminação sobre um semicondutor aumenta sua

condutividade devido à criação de portadores foto-gerados. Esse efeito é chamado de fotocondutividade positiva (PC). Entretanto, a presença de níveis de defeitos na estrutura de bandas pode produzir efeitos anômalos como o efeito de fotocondutividade persistente (PPC) e fotocondutividade negativa (NPC).

O efeito de fotocondutividade persistente ocorre quando os elétrons excitados pela radiação eletromagnética são presos em alguns níveis de defeitos ou armadilhas (*traps*) impedindo que estes retornem a seu estado fundamental, aumentando o tempo de recombinação. Para os filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$, as vacâncias de oxigênio atuam como níveis doadores profundos (armadilhas) [23] gerando a persistência dos filmes. Borshevskii sugere que o efeito da fotocondutividade negativa é devido aos defeitos e impurezas no cristal, sendo que estas imperfeições aumentam a polarização do volume sobre efeito da iluminação e, devido a isso, há uma diminuição da condutividade aparente [23]. Desta forma este tipo de defeito influencia diretamente na dinâmica de portadores do material.

Esse efeito tem aplicações práticas para o desenvolvimento de novas memórias de computador. Na memória do computador padrão, as informações são armazenadas na superfície de um chip de computador ou disco rígido. Esse novo tipo de armazenamento de informações, chamada memória holográfica, poderia levar a um considerável aumento na capacidade de armazenamento de informação [24]. Na comunidade científica este efeito está sendo investigado em diversos semicondutores como: CdS, CdSe [25]; nanofios de InAs [26]; poços quânticos em $In_{0.25}Ga_{0.75}Sb/InAs$ [27]; heteroestruturas do tipo-*n* em AlGaIn/GaN [28]; Silício planar dopado GaAs [29]; filmes finos de $(ZnO)_x(CdO)_{1-x}$, para $x \geq 0.2$ [4], entre outros.

Neste trabalho foram observados defeitos do tipo PPC e NPC nos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ os quais foram submetidos a iluminação Azul. Para estes tipos de amostras a presença da NPC foi apresentada para $x \geq 0,75$, que os átomos de Cd incorporam na faixa proibida e também à desordem que gera na sua estrutura. Estes defeitos podem atuar como pontos de armadilhas e também gerar a mudança de fase na estrutura do ZnO devido a incorporação dos átomos de cádmio. Desta forma este efeito pode estar atribuído à criação e aniquilação dos elétrons da BV pra BC ou níveis de impureza para a BC ou BV [23]. Estes resultado serão discutidos no Capítulo 4.

Para melhor compreensão do efeito da iluminação na condutividade elétrica, podemos partir das equações clássicas já bem definidas na literatura. A condutividade em um semicondutor é a soma da contribuição de elétrons e buracos. Para um semicondutor em escuro a condutividade elétrica (σ_0)

pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= \sigma_e + \sigma_h \\ &= qn_0\mu_{n_0} + qp_0\mu_{p_0} \\ &= |q| (n_0\mu_{n_0} + p_0\mu_{p_0}).\end{aligned}\tag{2.1}$$

Na equação (2.1), μ_{n_0} e n_0 são a mobilidade e concentração de elétrons e μ_{p_0} e p_0 são a mobilidade, concentração de buracos respectivamente e q a carga fundamental. Sob iluminação, deve-se levar em conta a contribuição dos portadores de carga foto-gerados para o cálculo da condutividade total:

$$\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma.\tag{2.2}$$

Considerando que a condutividade no escuro depende de um só tipo de portador, a equação (2.1) reduz-se a equação:

$$\sigma_0 = qn_0\mu_{n_0}.\tag{2.3}$$

Na presença da luz a condutividade total pode ser então escrita como:

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)q(\mu_0 + \Delta\mu).\tag{2.4}$$

A variação da fotocondutividade pode ser escrita como:

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta n + (n_0 + \Delta n)q\Delta\mu.\tag{2.5}$$

A equação (2.5) também pode ser escrita como:

$$\Delta\sigma = q\mu_0g\tau_n + nq\Delta\mu,\tag{2.6}$$

onde $g(m^{-3}s^{-1})$ é a taxa de geração de pares elétron-buraco, $\tau_n(s)$ é a taxa de recombinação direta e $n = n_0 + \Delta n$; desta forma a mudança da concentração de portadores e da equação de continuidade para a variação de concentração de elétrons livres é [30, 31]:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g - \frac{\Delta n}{\tau_n}\tag{2.7}$$

A equação (2.6) mostra que a variação da fotocondutividade depende não somente da geração de

portadores adicionais, mas também da variação da mobilidade que pode ser traduzida em termos de mecanismos de espalhamento. Na ausência de impurezas, $\Delta n = \Delta p$. Entretanto, na presença de impurezas, os níveis localizados dentro da estrutura de banda devido a essas impurezas podem atuar como armadilhas de forma que:

$$\Delta n = \Delta p + \Delta n_d, \quad (2.8)$$

onde Δn_d é a densidade de elétrons aprisionados nas zonas de defeitos. Essa equação indica que o nível de defeito dentro da banda proibida desempenha um papel importante nas taxas de geração e recombinação, que são responsáveis pelo efeito fotocondutivo negativo. Um possível cenário de como os processos, que dão origem a fotocondutividade negativa, ocorrem nas bandas pode ser representado pelos diagramas da Figura 2.7 [30, 31]. Na Figura 2.7 (a) o nível da armadilha, ϵ_d , está parcialmente

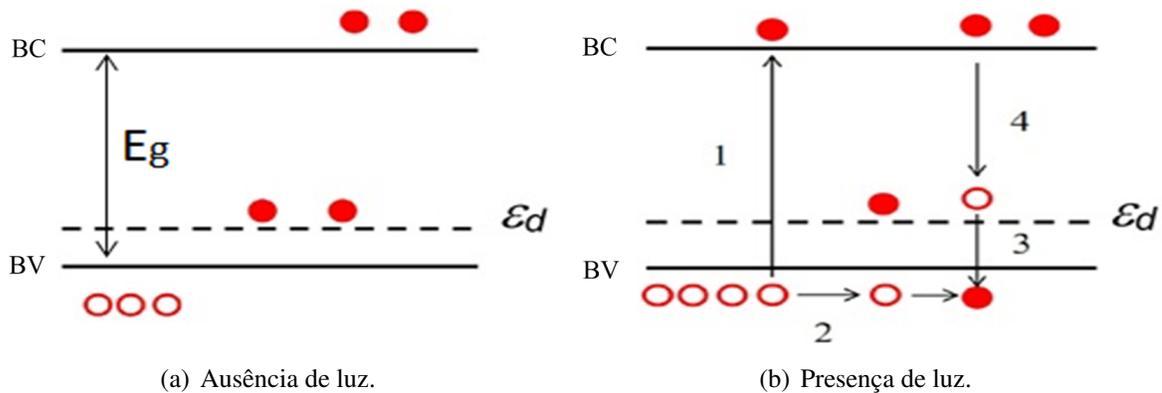


Figura 2.7: Representação esquemática das transições eletrônicas devido a luz, onde ϵ_d indica o nível de energia da armadilha [30, 31].

preenchido com elétrons (círculos fechados) termicamente excitados da BV na ausência de iluminação. O excesso de buracos na BV e os elétrons na BC são representados por círculos abertos e fechados, respectivamente. A Figura 2.7 (b) apresenta uma representação simplificada dos processos de geração e recombinação de portadores que ocorrem entre o nível de defeito e as bandas de condução e de valência. No processo 1, elétrons são excitados para a BC, deixando buracos na BV que se difundem na banda de valência (processo 2). Elétrons no estado localizado, ϵ_d , podem recombinar com os buracos da BV (processo 3), reduzindo o número de buracos. Os elétrons da banda de condução também podem sofrer recombinação com buracos do estado localizado, reduzindo o número de elétrons da BC (processo 4). Os processos 3 e 4 contribuem diretamente com o efeito observado de fotocondutividade negativa, pois causam aniquilação de buracos na banda de valência e diminuição de elétrons na BC, respectivamente. Com relação ao efeito de PPC, é comum em semicondutores que

apresentam desordem em sua estrutura cristalina. As armadilhas dos portadores criadas pela presença de desordem afetam as propriedades optoeletrônicas de forma significativa [32, 33].

Neste trabalho foi observado o efeito de fotocondutividade persistente em praticamente todas as amostras investigadas. As definições apresentadas neste capítulo darão suporte teórico para a análise dos dados experimentais que serão discutidos no Capítulo 4. Os efeitos de fotocondutividade persistente e fotocondutividade negativa estão diretamente relacionados com a presença de níveis de defeitos dentro da estrutura de bandas dos $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Assim, os dados serão discutidos tendo sempre em vista a determinação da posição energética dos níveis de defeitos.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais realizados durante o desenvolvimento deste trabalho. É descrito o método de síntese e de caracterização elétrica e morfológica das amostras investigadas. A compreensão destes métodos é fundamental para a análise mais aprofundada que será realizada no Capítulo 4, onde serão tratadas as medições de transporte elétrico e fotocondutividade. Para uma compreensão mais detalhada sobre o estudo das propriedades estruturais e morfológica dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$, foram feitas medições de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O seguinte passo é explicar o sistema utilizado neste trabalho, para a realização das medidas de fotocondutividade, efeito Hall e medições em baixa temperatura utilizando um equipamento PPMS o qual se pode verificar o comportamento das amostras a temperaturas até 1,9K.

3.1 Spray Pirólise (SP)

As amostras investigadas neste trabalho foram crescidas no Laboratório de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Para o crescimento de filmes finos existem muitas técnicas de deposição, de forma geral, as técnicas são classificadas em três grupos: Deposição Física (evaporação térmica [34], RF *Magnetron Sputter* [35], *Pulsed Laser Deposition* [36] e *Molecular Beam Epitaxy* [19, 37]), Deposição Química Fase a Vapor (DQV) (pulverização química, spray pirólises [1, 2, 38, 39] e evaporação a vácuo), e Deposição a partir de Líquidos (sol-gel) [40].

A técnica de DQV é um método comumente utilizado para a fabricação de filmes finos por ser de baixo custo, ser facilmente realizada, substratos com geometrias complexas podem ser revestidos,

fácil controle estequiométrico, revestimentos de alta qualidade e não são necessárias temperaturas altas durante o processamento os quais apresentam vantagens em relação às técnicas de deposição física. De forma geral, se pode afirmar que o mecanismo de deposição de um filme consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte para um substrato, onde a formação do filme se processa [40]. A técnica de SP está dentro da técnica de fase líquida denominada também técnica de pulverização por spray o qual tem uma variante dos processos de deposição química a vapor (CVD). Neste processo a solução precursora preparada é impulsionada por um gás de arrastre a um substrato aquecido onde se cristalizara o filme [27, 41]. Ao incidir as partículas no substrato aquecido a solução sofre decomposição pirolítica, ocorrendo decomposição química, dando origem a composto esperado. Desta forma, o processo de deposição do filme se divide em três passos [42]:

- atomização da solução precursora,
- transporte do aerossol da gota, espalhando sobre o substrato,
- secagem e decomposição do sal precursor para iniciar o crescimento do filme.

Para ter uma boa qualidade de filmes, deve-se controlar diferentes parâmetros como: temperatura do substrato, tempo de deposição, fluxo da solução, pressão do gás de arrastre e a distância do spray ou substratos. Na Tabela 3.1 se apresentam os valores para esses parâmetros no crescimento das amostras mediante a técnica 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.

PARÂMETROS	FAIXA DE VALORES
Temperatura do substrato	250 – 330 ± 1°C
Gás de arrastre	Ar atmosférico (filtrado)
Pressão do gás de arrastre	1bar
Substrato	Vidro
Distancia bico-atomizador	12cm
Fluxo da solução	0,32-0,40 ml/min
Concentração da solução	0,01M
Tempo de deposição	1 – 3hr
Concentração da dopante	0 – 1%

Tabela 3.1: Parâmetros de deposição empregado na obtenção dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ por SP.

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.

3.1.1 Preparação das Amostras

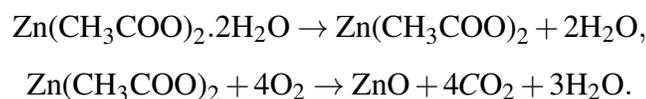
Para o crescimento dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ foi utilizado como substrato vidro. Os precursores utilizados para a preparação destes filmes foram: Acetato de zinco dihidratado $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, e acetato de cádmio dihidratado $CdC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$ diluídos em água deionizada. As massas da matéria-prima para a fabricação dos filmes foram calculadas através da seguinte equação para cada concentração de Cd ($x = 0,0$ até $1,0$).

$$M \left(\frac{mol}{l} \right) = \frac{W(g)}{\bar{M} \left(\frac{g}{mol} \right) \cdot V(l)},$$

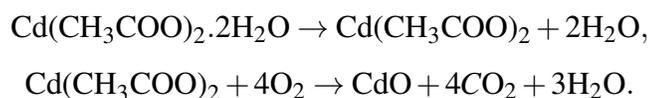
sendo M a molaridade, W é a massa do óxido, \bar{M} a massa molecular do óxido e V é o volume da solução. As massas foram pesadas numa balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220 com sensibilidade de 0,1mg. As soluções para cada concentração de Cd ($x = 0,0$ até $1,0$) foram preparadas com a mistura proporcional das soluções contendo acetato de zinco e cádmio.

Para o processo de deposição, o substrato é aquecido em uma placa quente de marca Ω OMEGA e a temperatura do substrato controlada pelo uso de um termopar da marca HANNA, modelo HI935005N. O tempo de deposição é controlado por um cronômetro da marca KADIO, modelo KD-1069.

Devido ao esquecimento do substrato e a incorporação da solução do solvente no substrato ocorre a pirólise, o processo de formação de ZnO pode ser descrito através das reações [43]:



Dada a analogia entre os precursores e valência dos átomos de Zn e Cd, consideramos que a reação para o precursor de CdO é:



Para o crescimento dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ o substrato foi aquecido até $T = 330^\circ C$ onde se abriu o fluxo do spray pulverizando a solução até que a temperatura diminuísse a $T = 250^\circ C$. Para as amostras foram realizadas 25 ciclos com fluxos variando de $0,32ml/min$ ou $0,48ml/min$. Na Tabela 3.1 estão os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho. Os parâmetros como o tempo de deposição (ciclos), pressão e fluxo regulam a quantidade de material que é depositado, ou seja, camada mais densa possuem espessuras maiores. Estes parâmetros são apresentados na Tabela 3.2.

x	Tempo de deposição	Espessura (nm)
0,00	1h 48min	337
0,03	3h 20min	998
0,25	1h 48min	724
0,50	1h 57min	935
1,00	1h 15min	1138

Tabela 3.2: Dados das amostras, espessura e tempo de deposição do solvente.

3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica torna possível estudar superfícies de materiais com a obtenção de imagens de macromoléculas com uma resolução quase atômica e com vantagens sobre a microscopia eletrônica de varredura. Desta forma a técnica AFM proporciona uma análise que consiste na varredura da superfície da amostra com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica.

Para obtenção das análises da morfologia das superfícies, como a rugosidade e propriedades estruturais, das amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ foi utilizado um Microscópio de Força atômica no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Este estudo foi feito para verificar a presença de desordem na superfície dos filmes, que pode ter origem durante o processo de crescimento.

A topologia da imagem foi analisada usando o programa *SPIP* (*Scanning Probe Image Processor*) para obtenção dos parâmetros de altura média dos picos e calculo da rugosidade. Foram utilizados os valores da Ra (*Roughness Average*), definido como o desvio padrão dos valores de elevação z , dentro da área determinada. Na Figura 3.1 é descrito o funcionamento do AFM.

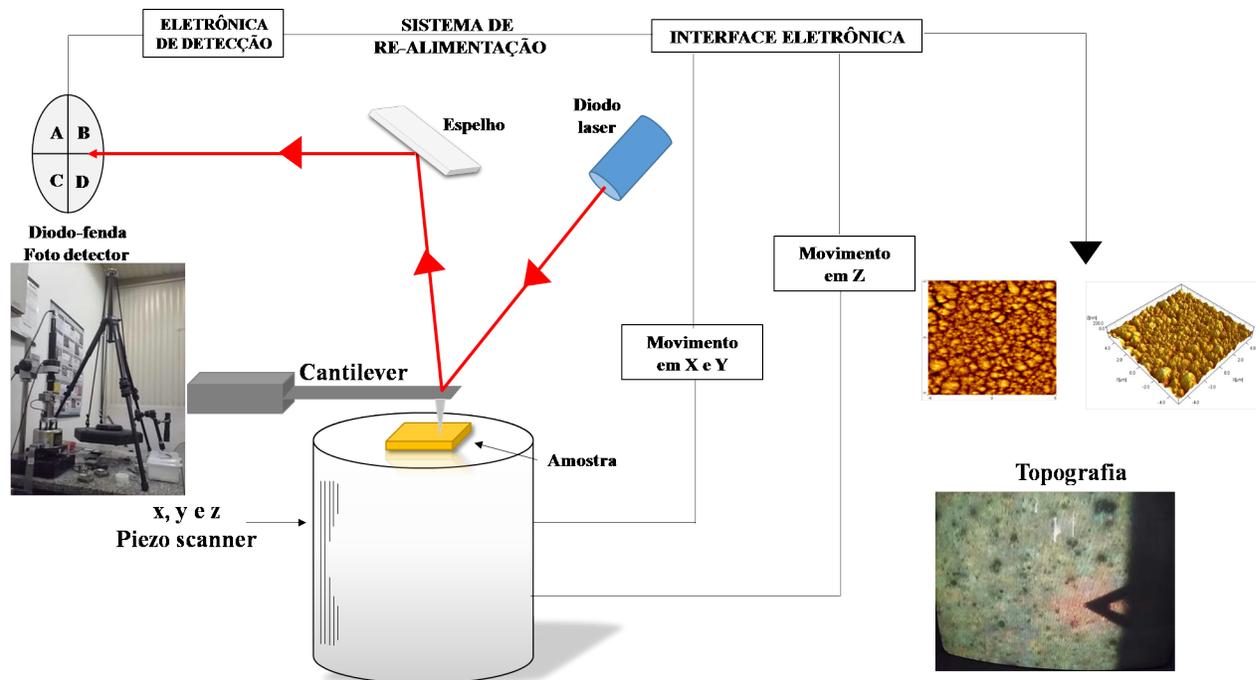


Figura 3.1: Representação esquemática dos principais componentes e funcionamento do AFM.

A Figura 3.1 mostra o funcionamento da microscopia de força atômica. A AFM é constituído por diversos componentes que vão desde os detectores e sistema de controle eletrônico, passando pelo o laser, fotodetector (fotodiodo), assim como diversos atuadores piezoelétricos. O componente eletrônico mais importante é o *cantilever* composto pela ponta de prova em sua extremidade. Para obter as imagens das amostras o *cantilever* tem que estar em contato com a superfície da amostra. A amostra é colocada sobre um atuador piezoelétrico com movimento em x , y e z . O *cantilever* sofre uma deformação (curvatura) devido à interação das forças interatômicas que podem ser atrativas ou repulsivas. Um feixe de laser, o qual incide na parte superior do *cantilever*, é refletido no espelho e, posteriormente no fotodetector que detecta os movimentos do *cantilever*. Esses sinais são transmitidos a um sistema eletrônico é formado a imagem topográfica.

A AFM pode ser operada de duas formas: no modo contato e modo não contato. No modo contato o *cantilever* está em contato suave sobre a superfície da amostra, assim a força repulsiva forte implica no deslocamento do *cantilever* quando este passa sobre distintos acasos topográficos. No modo não contato, o *cantilever* oscila a pouca distância da superfície da amostra e, sendo assim se evita a deformação da ponta do *cantilever*. Para diminuir oscilação de amplitude do cantilever é necessário o sistema de retroalimentação. Corrigindo estes desvios de amplitude se pode gerar uma imagem topográfica da superfície da amostra. Para a análise das imagens dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ foi

utilizado modo contato o que resultou melhores resoluções das imagens.

Para o estudo da rugosidade superficial média Ra (*Roughness Average*) das amostras se usou o software (*Scanning Probe Image Processor*) (*SPIP*). Este software é muito interessante já que tem como calibrar a rugosidade diante de uma imagem padrão do próprio software. Desta forma, as medições de rugosidade são mais confiáveis. Para achar Ra se prolonga uma reta em qualquer parte da imagem gerada usando AFM, a título de exemplo veja a Figura 4.1. Para medir a rugosidade devem-se medir os desvios da superfície real em relação à superfície ideal o qual é perpendicular ao plano da Figura 3.2. Depois, o software usa a equação (3.1) ou a equação (3.2):

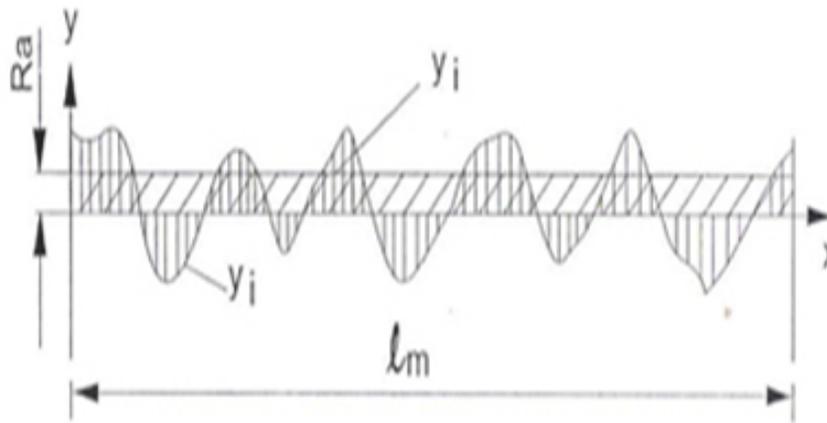


Figura 3.2: Análise da rugosidade média pelo aplicativo *SPIP*.

$$Ra = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |f(t)| dx, \quad (3.1)$$

ou

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{l_m=1}^n |y_i|, \quad (3.2)$$

onde l_m é linha média e y_i ordenadas de afastamento.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica empregada para as caracterizações morfológicas e microestrutural de materiais sólidos obtendo a imagem da superfície da amostra com alta resolução através da MEV. Neste trabalho foi utilizado o MEV para estudar a morfologia das

amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ de forma a obter informações adicionais sobre a morfologia e a presença de defeitos. O funcionamento desta técnica consiste em um feixe de elétrons provenientes da MEV e dos átomos do material a ser analisado.

É também possível obter informações sobre composição química da amostra diante da coleta e análise de espectro de energia de raios-X (*Energy Dispersive X-ray Detector*, EDX ou EDS). Antes de iniciar as medições, a amostra é colocada na porta-mostra com fita de carbono (amostras não condutoras) no interior de uma câmara fechada com vácuo.

Neste trabalho foram analisadas as micrografias das amostras usando o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SS500 Superscan acoplado a um analisador (EDS ou EDX) no laboratório de engenharia de materiais na UNIFEI com ajuda do Prof. Dr. Rossano. Na Figura 3.3, é apresentado o funcionamento de uma MEV.

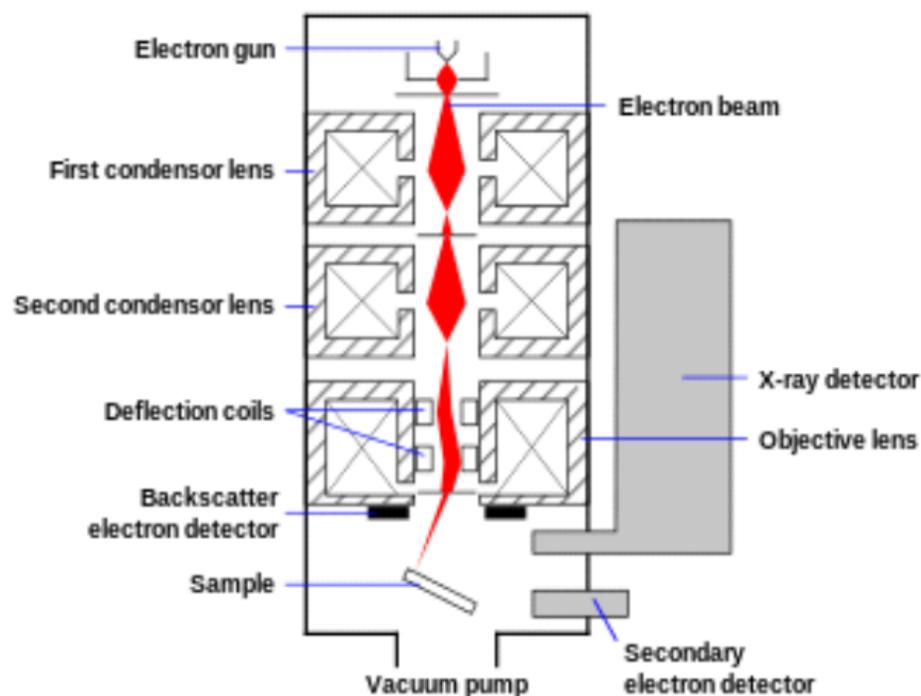


Figura 3.3: Esquema de microscopia eletrônica de varredura com seus principais componentes [44].

O princípio de funcionamento da MEV é resumido da seguinte forma: um feixe de elétrons de alta energia é inserido na superfície da amostra e, após a interação com a superfície, parte do feixe é refletida e coletada por um detector. A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas que estão relacionadas à perda de energia com pequena mudança de direção entre os elétrons incidentes e a amostra. Este tipo de imagem com elétrons secundários fornece uma imagem de melhor qualidade, com grande profundidade de campo e de fácil interpretação.

3.4 Medições de Fotocondutividade

As medições de fotocondutividade foram realizadas no Laboratório de Caracterização Eletro-óptica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). O equipamento utilizado consiste de uma fonte de corrente da marca Keithley modelo 237, um multímetro da marca modelo 2001 e um sistema de chaveamento também da marca Keithley modelo 7001 com Hall Effect Card integrado. Para controlar a temperatura foi utilizado um controlador da marca Scientific Instruments modelo 9650 e criostato e sistema de transferência APD cryogemics. A fonte de iluminação utilizada durante as medições de fotocondução nas amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ do tipo- n , foi um LED de luz azul com comprimento de onda de $450nm$. As amostras e o LED foram montados em um porta-amostra como representado na Figura 3.4.

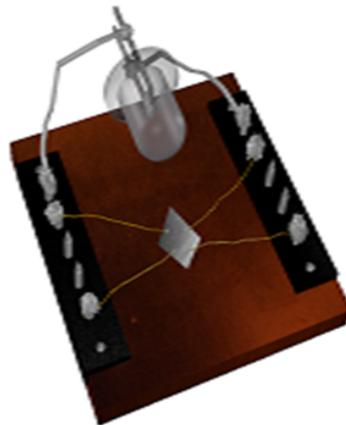


Figura 3.4: Montagem da amostra na porta-amostra usando o método de Van der Pauw para medições de fotocondutividade e efeito Hall.

Para aquisição de dados, foi utilizado um programa desenvolvido em *LabView*. Neste programa, são definidos os parâmetros da medida, como a corrente aplicada na amostra, espessura da amostra e o intervalo de tempo entre a aquisição de cada ponto medido. As medições foram feitas em temperatura constante dentro da faixa de temperaturas de 77K até 300K.

3.5 Caracterização Elétrica Utilizando Efeito Hall

As medições de efeito Hall foram realizadas nas instalações no LAS/INPE. Estas medições foram feitas através do sistema *Hall Keithley 80A*. Este sistema consiste dos equipamentos com interfase paralela IEEE-488. Através desta medida se determina o tipo de portador (n ou p), concentração de

portadores (densidade volumétrica) e a mobilidade dos portadores de carga majoritários. As medições de efeito Hall também foram realizadas na UNIFEI como o objetivo de comparar estes resultados. O resfriamento do sistema foi montado na porta-amostra especialmente confeccionado em placa de circuito impressa num criostato de ciclo fechado de nitrogênio líquido. Para estas amostras foram feitas a temperatura do nitrogênio líquido e a temperatura ambiente.

O método de efeito Hall consiste na aplicação de um campo magnético perpendicular a um campo elétrico que é induzido por o fluxo de carga num dispositivo semiconductor. Este método é utilizado para obter os parâmetros de transporte, concentração de portadores (tipo- n ou p), mobilidade e resistividade da amostra de $Zn_{1-x}Cd_xO$. Nesta investigação o método de efeito de Hall foi usado para estudar a influência dos átomos de Cd nos parâmetros de transporte elétrico dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ quando a concentração de Cd é variada.

O efeito Hall consiste na aplicação de uma corrente elétrica na direção y ($\vec{I} = -I\hat{j}$) e de um campo magnético na direção z ($\vec{B} = B_z\hat{k}$) em um determinado semiconductor, neste caso consideramos que os portadores majoritários são os elétrons. Na Figura 3.5 se apresenta o esquema de medição do efeito Hall para uma amostra semicondutora.

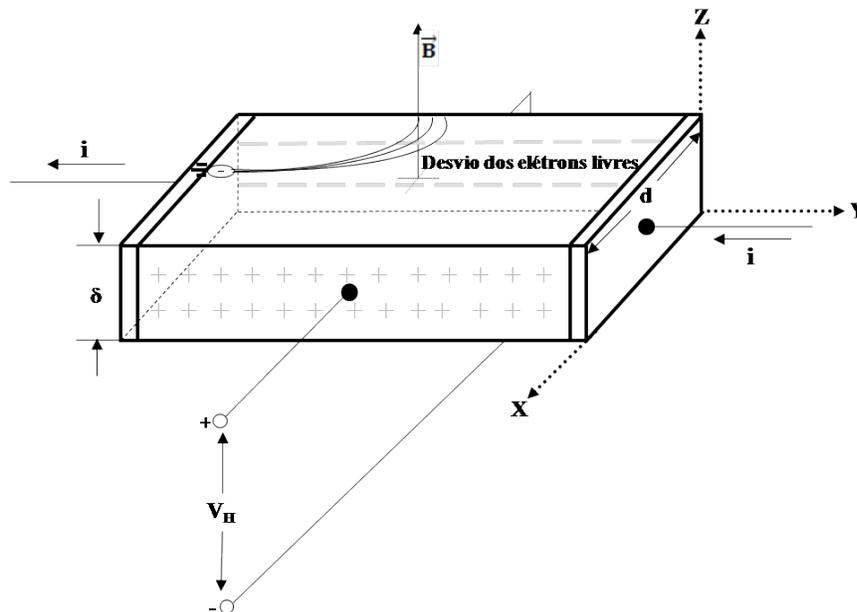


Figura 3.5: Esquema de medição de efeito Hall para semicondutor de tipo- n .

Com presença do campo magnético, os elétrons estão sujeitos a uma força magnética $\vec{F}_B = -e(\vec{V}_d \times \vec{B})$ e com a existência do campo elétrico estão sujeita a força elétrica $\vec{F}_e = -e\vec{E}$. A superposição da força elétrica com a força magnética que atua sobre uma partícula carregada (elé-

trons) gera a chamada força de Lorentz:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{F}_B + \vec{F}_e \\ &= -e(\vec{E} + \vec{V}_d \times \vec{B}).\end{aligned}\quad (3.3)$$

Devido à presença da força magnética os elétrons se movimentam a um lado do semiconductor enquanto no lado outro lado haverá um déficit de elétrons (buracos). Quando estes portadores se movimentam devido ao fluxo de corrente ocorre a geração de um campo elétrico (paralelo ao eixo x). Este campo se conhece como campo elétrico Hall \vec{E}_H . O equilíbrio entre o momento adquirido pela carga e sua dissipação por espalhamento no material geram a condução em um sólido [16, 22, 29, 45]. Desta forma o equilíbrio pode ser descrito pela soma da força de Lorentz e a variação do momento dos portadores \vec{p}/τ devido às colisões na rede cristalina da seguinte maneira:

$$m_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \left[\vec{E} + (\vec{V} \times \vec{B}) \right] - \frac{\vec{p}}{\tau}, \quad (3.4)$$

onde m_0 é a massa do elétron e o vetor do campo elétrico é:

$$\vec{E} = E_x \hat{i} + E_y \hat{j}, \quad (3.5)$$

$$\vec{V} = V_x \hat{i} + V_y \hat{j}, \quad (3.6)$$

$$\vec{B} = B_z \hat{k}. \quad (3.7)$$

Quando a partícula está em equilíbrio sua aceleração é zero e o momento linear da partícula é $\vec{p} = m_0 \vec{V}$, onde m_0 é a massa do elétron. Substituindo a equação (3.5), (3.6) e (3.7) em (3.4) e usando que a partícula esta em equilíbrio temos:

$$\begin{aligned}E_x &= -m_0 \frac{v_x}{e\tau} - v_y B_z, \\ E_y &= v_x B_z - m_0 \frac{v_y}{e\tau},\end{aligned}$$

em sua forma matricial

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{m_0}{e\tau} & -B_z \\ B_z & -\frac{m_0}{e\tau} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

A densidade de corrente para os elétrons é definida da seguinte forma $\vec{J} = -ne\vec{V}$, onde n é a quantidade de elétrons, sendo assim o vetor velocidade \vec{V} pode ser representado na sua forma matricial como

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{ne} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Substituindo a equação (3.9) em (3.8) temos

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_0}{ne^2\tau} & \frac{B_z}{ne} \\ -\frac{B_z}{ne} & \frac{m_0}{ne^2\tau} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}.$$

Fazendo $\rho_0 = m_0/ne^2\tau$ teremos que o campo elétrico será dado pela equação (3.10)

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 & \frac{B_z}{ne} \\ -\frac{B_z}{ne} & \rho_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

A equação (3.10) também pode ser escrita como em (3.11) onde ρ é a resistividade e o seu inverso será a condutividade σ :

$$\vec{E} = \rho\vec{J}, \quad (3.11)$$

$$\sigma = \rho^{-1}. \quad (3.12)$$

Então, como $\rho\rho^{-1} = I_2$ achamos a condutividade, sabendo que $\omega_c = eB_z/m_0$ o qual se conhece como a frequência do cíclotron, onde a condutividade é:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_0} \begin{pmatrix} \frac{\tau}{(1 + \omega_c^2\tau^2)} & -\frac{\omega_c\tau^2}{(1 + \omega_c^2\tau^2)} \\ \frac{\omega_c\tau^2}{(1 + \omega_c^2\tau^2)} & \frac{\tau}{(1 + \omega_c^2\tau^2)} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Na ausência do campo magnético a condutividade é igual a zero então, substituindo $\vec{B} = 0$ na equação (3.14) temos:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_0}. \quad (3.14)$$

Para determinar o coeficiente Hall, devemos conhecer as características geométricas das amostras.

Consideremos uma densidade de corrente na direção y , como apresenta na Figura (3.5), e a existência do fluxo na direção x . Portanto a equação (3.12) pode-se escrever da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \rho^{-1}\vec{E} \\ &= \sigma\vec{E},\end{aligned}\tag{3.15}$$

em sua forma matricial:

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}.\tag{3.16}$$

Substituindo a equação (3.13) em (3.15) temos que:

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau}{m_0(1 + \omega_c^2\tau^2)},\tag{3.17}$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{ne^2\omega_c\tau^2}{m_0(1 + \omega_c^2\tau^2)},\tag{3.18}$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx},\tag{3.19}$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_{xx}.\tag{3.20}$$

Como $J_x = 0$, temos que:

$$E_x = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}E_y\tag{3.21}$$

$$J_y = \frac{(\sigma_{yy}^2 + \sigma_{yx}^2)}{\sigma_{yy}}E_y.\tag{3.22}$$

Substituindo a equação (3.21) em (3.22) e usando (3.20), o campo elétrico na direção y é:

$$J_y = \frac{(\sigma_{yy}^2 + \sigma_{yx}^2)}{\sigma_{xy}}E_x.\tag{3.23}$$

Resolvendo a equação (3.23) e substituindo $\omega_c = eB_Z/m_0$ temos:

$$-\frac{1}{ne} = \frac{E_x}{B_Z J_y}.\tag{3.24}$$

Da equação (3.24) temos que:

$$R_H = -\frac{1}{ne},\tag{3.25}$$

onde R_H se conhece como coeficiente Hall. O sinal deste depende do tipo de portador (n ou p) seja

a condução por elétrons (-) ou buracos (+). Com o coeficiente Hall se pode achar a concentração de portadores e a mobilidade do semiconductor estudado, sendo a mobilidade μ da forma seguinte

$$\mu = \frac{R_H}{\rho}. \quad (3.26)$$

As medições de efeito Hall foram realizadas no LAS/INPE usando o sistema Hall Keithley 80A para a amostra de CdO. O equipamento é automatizado por um programa em Visual Basic desenvolvido no LAS/INPE. A amostra é montada em um criostato de circuito fechado com nitrogênio líquido. Neste sistema a temperatura varia entre 77K - 450K.

3.6 Método de Van der Pauw

Este método é usado para realizar medições de efeito Hall [30, 46, 47, 48] desde que as amostras tenham superfície homogênea e espessura constante e conhecida. Um dos cuidados a tomar é que os contatos elétricos sejam colocados nas bordas dos filmes e devem ser tão pequenos quanto possível. Para um filme que satisfaça as condições acima se aplica uma corrente elétrica que flui dos contatos A e B (I_{AB}) e uma diferença de potencial entre os contatos D e C (V_{DC}) como ilustrado na Figura 3.6.

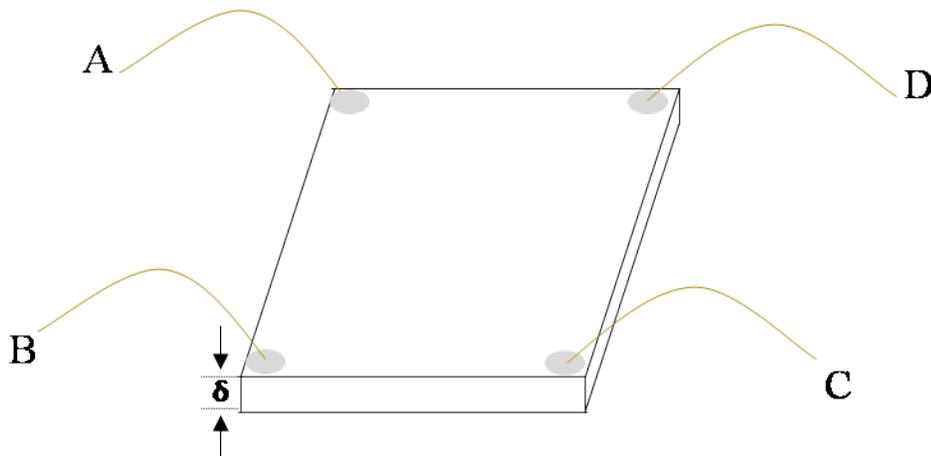


Figura 3.6: Representação esquemática da amostra com contato utilizando a geometria de Van der Pauw.

Com esses parâmetros define-se a resistência ($R_{AB,DC}$) como:

$$R_{AB,DC} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}. \quad (3.27)$$

Com a espessura da amostra δ , a resistividade pode ser calculada como a média da permutação entre os contatos e invertendo-se a corrente [30, 46] como se apresenta na equação (3.28):

$$\rho = \frac{\pi\delta}{\ln(2)} \cdot \frac{1}{8} \left[(R_{BA,CD} - R_{AB,CD} + R_{CB,DA} - R_{BC,DA})f_1 + (R_{DC,AB} - R_{CD,AB} + R_{AD,BC} - R_{DA,BC})f_2 \right], \quad (3.28)$$

onde δ é a espessura da amostra e f_1 e f_2 são fatores geométricos que estão relacionadas com as razões de resistências Q_1 e Q_2 :

$$Q_1 = \frac{R_{BA,CD} - R_{AB,CD}}{R_{DC,AB} - R_{CD,AB}}, \quad (3.29)$$

$$Q_2 = \frac{R_{DC,AB} - R_{CD,AB}}{R_{AD,BC} - R_{DA,BC}}. \quad (3.30)$$

Desta forma também se pode calcular a resistência Hall R_H invertendo a polaridade da corrente e da tensão e do campo magnético. R_H é apresentado da seguinte forma:

$$R_H = \frac{\delta}{B_Z} \cdot \frac{1}{8} \left[R_{CD,DB}(+B_Z) - R_{AC,DB}(+B_Z) + R_{DB,AC}(+B_Z) - R_{BD,AC}(+B_Z) + R_{AC,DB}(-B_Z) - R_{CA,DB}(-B_Z) + R_{BD,AC}(-B_Z) - R_{DB,AC}(-B_Z) \right]. \quad (3.31)$$

Através do método de Van der Pauw é possível calcular o valor de R_H e obter os parâmetros de efeito Hall [46]. Este método é usado neste trabalho para efeito Hall e fotocondutividade nas amostras para uma faixa de temperaturas entre 77K e 300K. Estas medições estão descritas no capítulo seguinte.

3.7 Medições de Resistividade Elétrica Via PPMS

Para as amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($x = 0,25, 0,75$ e $1,0$) foram feitas as medições de resistência a baixas temperaturas usando o sistema de medidas de propriedades Físicas (*PPMS – Physical Property Measurement System*) da *Quantum Design*. O equipamento trabalha na faixa de temperatura entre 1,9K até 320K utilizando circuito fechado de hélio. A bobina supercondutora gera um campo de até 9 Tesla com baixo nível de ruído. Os instrumentos de medição são controlados automaticamente por meio de uma interface integrada de *Visual Basic*. A Figura 3.7 ilustra o componente do PPMS, que possui a câmara criogênica onde tem o hélio líquido, controlador de temperatura e aquecedor, bomba

de vácuo, um medidor de fluxo, bobina supercondutora, plugue para assegurar a porta-amostra.



Figura 3.7: Representação esquemática do equipamento de PPMS da *Quantum Desygn*.

Capítulo 4

RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos durante este trabalho. São apresentadas as medições de AFM, MEV, Efeito Hall e Fotocondutividade. Depois do crescimento das amostras foram realizadas as caracterizações morfológicas e estruturais como AFM e MEV. As medidas de fotocondutividade foram realizadas sob iluminação usando um LED comercial azul (2,70 eV com 460nm) em uma faixa de temperatura entre 77K até 300K. Para uma melhor compreensão dos dados obtidos experimentalmente foi feita uma comparação com os modelos teóricos já propostos na literatura. Para o sistema $Zn_{1-x}Cd_xO$ não há um modelo teórico claro das causas da transição de fotocondutividade positiva para negativa e para o efeito de fotocondutividade persistente. Desta maneira, é proposto ao final do capítulo um modelo qualitativo para explicar os fenômenos observados.

4.1 Microscopia de Força Atômica

As medições de AFM foram utilizadas para caracterização morfológica com o objetivo de verificar a rugosidade da superfície dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ crescidos pela técnica de Spray Pirólise. As imagens de AFM foram realizadas em modo contato.

As medidas de XRD indicam que os átomos de cádmio vão substituindo os átomos de Zn para $x \leq 0,50$ e átomos de Zn vão substituindo aos átomos de Cd para $x > 0,50$ [2]. Além disso, a substituição dos átomos na rede dá origem a mais defeitos na faixa proibida como descrito na Seção 2.1.2. Francisco *et al.* [49] descreve que a qualidade cristalina do material depende do raio iônico dos átomos substituintes. Analisando o raio iônico dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ da Tabela 4.1 podemos inferir que, devido ao fato do Cd apresentar maior raio iônico sua incorporação deve gerar

defeitos estruturais que alteram as propriedades ópticas e elétricas do material.

Elemento	Raio iônico (nm)	Eletronegatividade
Cd (+2)	0,095	1,7
Zn (+2)	0,074	1,6
O (-2)	0,120	3,5

Tabela 4.1: A tabela fornece os raios iônicos e eletronegatividade para o cádmio, zinco e oxigênio [16].

Assim, é esperado que um aumento da concentração de átomos de Cd leva a uma diminuição da qualidade cristalina do filme e também um aumento da rugosidade e da espessura do filme [39]. De fato, esses defeitos são observados nos filmes investigados neste trabalho, conforme será visto mais adiante. Nas Figuras 4.1(a) até (e) são apresentadas uma série de imagens de AFM dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ depositados sobre vidro através da técnica de SP. A medição foi realizada sobre uma área de $10 \times 10 \mu m^2$. Estas imagens obtidas foram tratadas usando o software SPIP-*Scanning Probe Image Processor* e a partir destas foram gerados os perfis do cálculo da rugosidade.

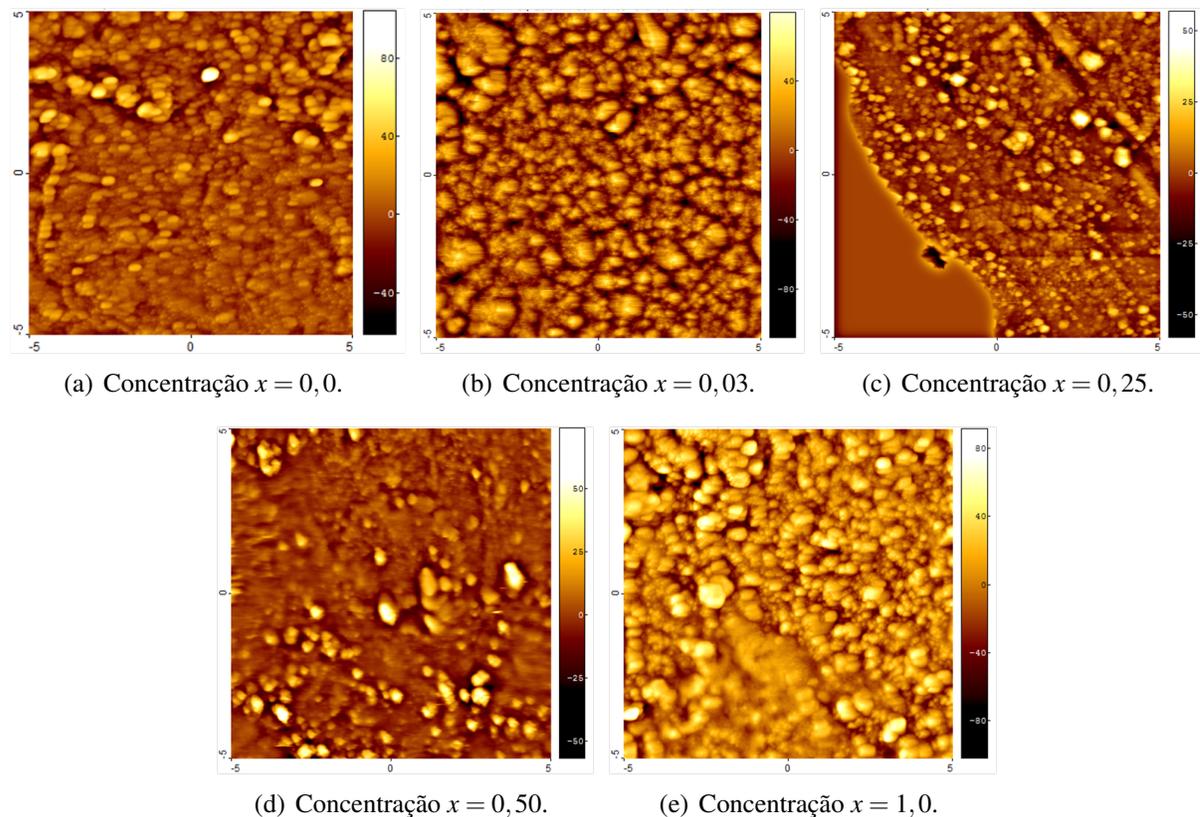


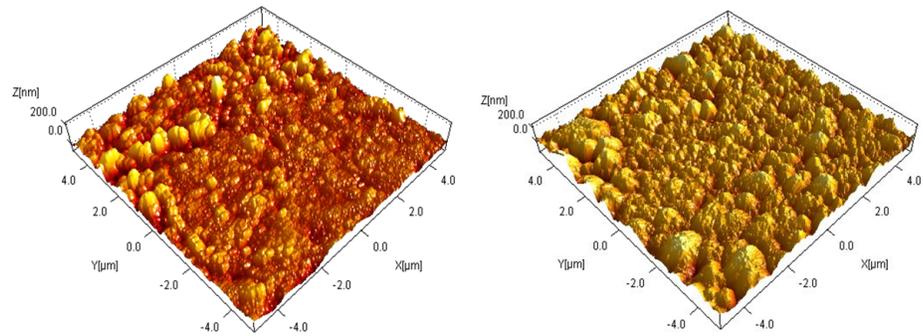
Figura 4.1: Imagens de AFM bidimensionais com área de varredura $10 \times 10 \mu m^2$ para os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ a diferentes concentrações.

Na Figura 4.1 é possível observar os filmes com uma rugosidade razoável e com uma distribuição homogênea no substrato. Nas imagens, a escala de altura (eixo z) é dada pela variação dos tons. Pode-se observar que a variação em altura das cores, da cor preta até a cor branca, indica a variação topográfica de 80nm para a Figura 4.1 (a) e (e), para (c) e (d) é 50nm e para (b) de 40nm. Nota-se que os grãos são mais compactados em baixas concentrações de Cd e estruturas mais claras revelam um relevo maior, como pode ser notado na Figura 4.1(e) que tem maior rugosidade superficial devido à concentração de Cd. A Figura 4.1(b) cujo filme foi obtido com maior tempo de deposição exibe uma maior aglomeração, rugosidade superficial e espessura. As partículas no substrato apresentam uma forma arredonda e estão organizadas regularmente. Na Figura 4.1 (c) e (d) são observados alguns defeitos, como pontos brancos, devido à nucleação dos precursores. Em (c) é observado uma quantidade maior de defeitos que são pontos brancos e ainda que esta imagem está claramente dividida em duas partes distintas sendo a parte inferior devido a amostra estar longe da ponta (*cantilever*).

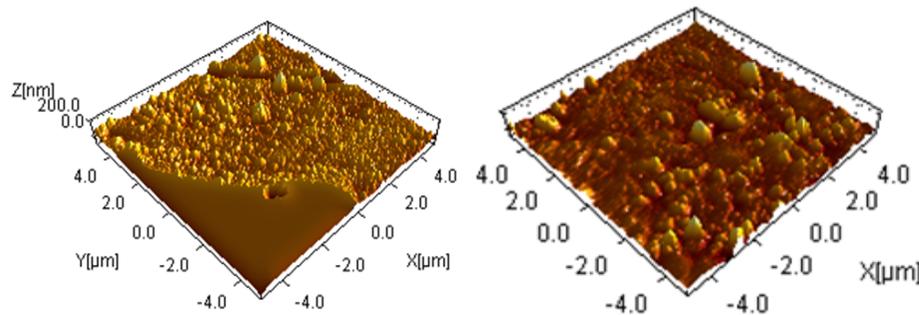
Da Figura 4.1 vemos que o tamanho do grão aumenta com aumento da concentração de cádmio em solução onde o maior tamanho do grão é observado no filme CdO. A proporcionalidade entre o tamanho do grão e a concentração de Cd também foi observada por Yasemin. C. *et al* (2009) [50]. A presença dos grãos e seu tamanho afetam as condições do transporte elétrico do material e, em especial, ao transporte dos portadores gerados pela luz. Para materiais policristalinos [16] a mobilidade é afetada pela presença de fronteiras de grãos. Das imagens bidimensionais da Figuras 4.1 é possível obter as figuras em 3D pelo software SPIP para achar a uniformidade e a rugosidade dos filmes como pode ser visto na Figura 4.2.

Na Figura 4.2 é possível observar que a rugosidade dos filmes aumenta com o tempo de deposição e com a concentração de Cd na liga $Zn_{1-x}Cd_xO$ [50]. Todas as amostras apresentaram boas propriedades morfológicas, tais como capas uniformes do substrato e baixa rugosidade. A diminuição da rugosidade superficial nas Figuras 4.2 (a), (c) e (d) ao aumentar a concentração de Cd pode ser atribuída à policristalização dos filmes que também foi confirmada pela análises de XRD [2].

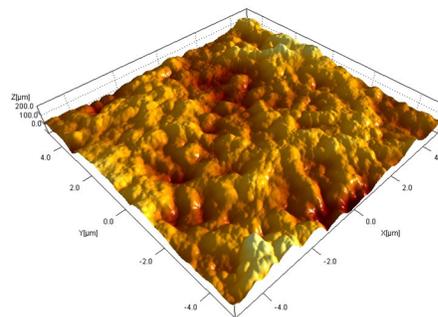
Na Figura 4.3 (a) apresenta-se a rugosidade em função da concentração de Cd. De fato, se observa que filmes de maior rugosidade possuem maior concentração de Cd. Também é possível observar que o filme CdO apresenta maior rugosidade comparado com ZnO [50]. Na Figura 4.3 (b) pode-se observar a rugosidade em função do tempo de deposição. Para filmes com maior tempo de deposição foi obtido maior rugosidade como para $x = 0,03$ mesmo com menor concentração de Cd. Pode-se dizer que o aumento da rugosidade dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ depende tanto da concentração de átomos



(a) Concentração $x = 0,0$ -Ra=15,90nm. (b) Concentração $x = 0,03$ -Ra=25,92nm.



(c) Concentração $x = 0,25$ -Ra=9,33nm. (d) Concentração $x = 0,50$ -Ra=10,06nm .



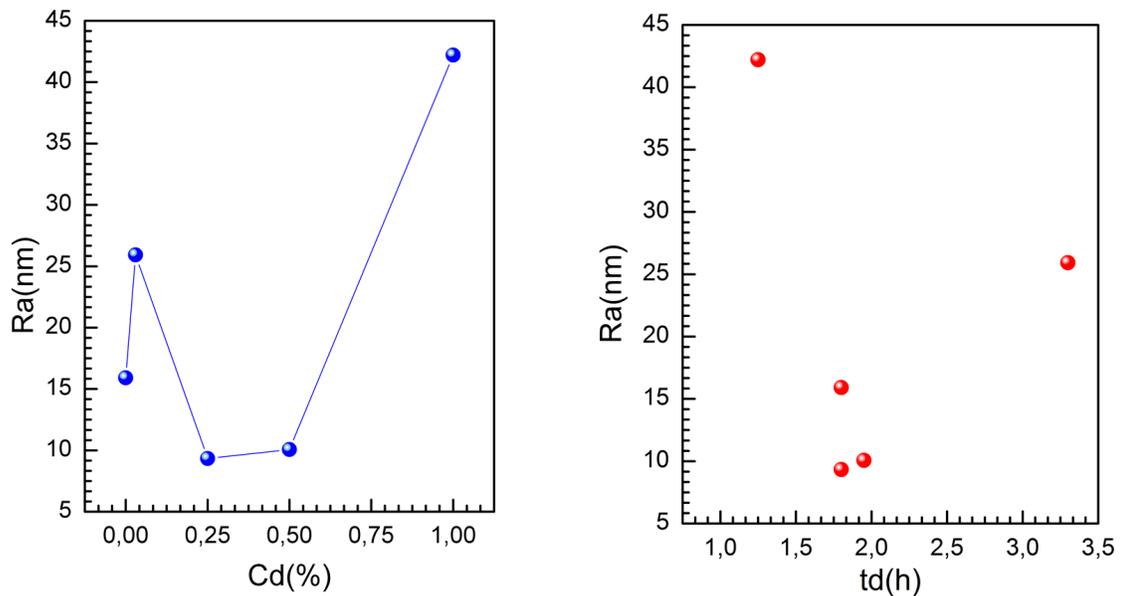
(e) Concentração $x = 1,0$ -Ra=42,20nm.

Figura 4.2: Imagens de AFM com reconstrução em 3D para os filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ numa área de $10 \times 10 \mu m^2$.

de Cd quanto do tempo de deposição. Em determinadas condições, como em fluxo maior, o tempo de nucleação e crescimento pode ser insuficiente para que os átomos adsorvidos encontrem-se e liguem-se entre si, gerando um filme com aparência rugosa.

A rugosidade dos filmes exerce influência significativa nas propriedades ópticas e elétricas [51]. Para aplicações em células solares, uma elevada rugosidade superficial do filme TCO pode ser eficaz na captura da luz [47]. Porém, para dispositivos eletrônicos é necessário que o filme possua uma superfície mais lisa [52].

As imagens de AFM mostram que todas as amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ apresentaram boas proprieda-



(a) Rugosidade em função da concentração de Cd.

(b) Rugosidade em função o tempo de deposição (td).

Figura 4.3: Nas Figuras são apresentadas a rugosidade em função da concentração de Cd e do tempo de deposição para os filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$.

des morfológicas tais como capas uniformes do substrato e baixa rugosidade. Desta forma, é possível observar duas contribuições na condutividade elétrica dos filmes: uma devido ao interior dos grãos e outra devido a efeitos de interfaces entre eles [34]. Estes resultados dão suporte para as medições de fotocondutividade que estão apresentadas mais adiante.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas principalmente para observar como as partículas estão distribuídas no momento de seu crescimento. A Figura 4.4 ilustra a micrografia dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ realizada com aumento de 540 vezes.

É possível observar na Figura 4.4(a) uma melhor qualidade cristalina com relação às demais. Na Figura 4.4(b) observam-se pequenos pontos brancos na superfície devido ao aumento da concentração de Cd. Na Figura 4.4(c) percebem-se imperfeições na superfície como pontos brancos de diferentes tamanhos como foi observado no AFM. É interessante notar, como mostrado posteriormente, que esta amostra apresentou maior sensibilidade à luz. Na Figura 4.4(d) observa-se uma aglomeração da solução originada durante o processo de crescimento. Na Figura 4.4(e) e (f) são visualizadas

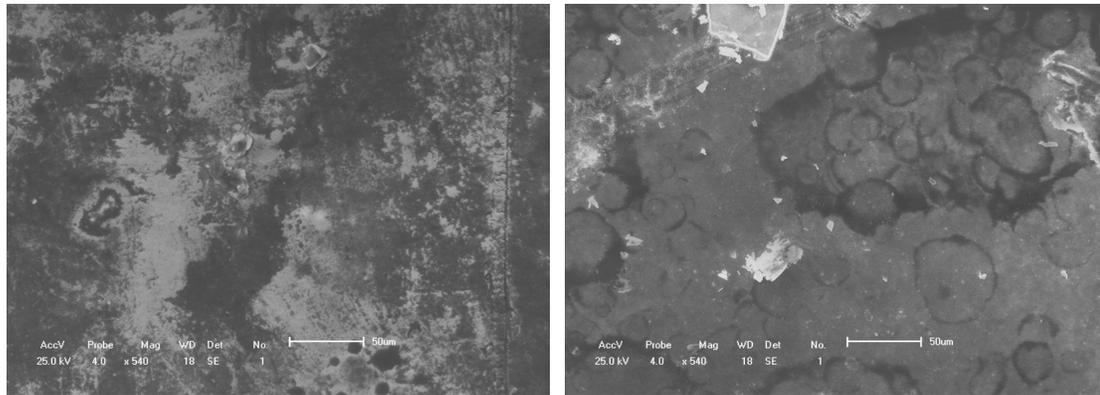
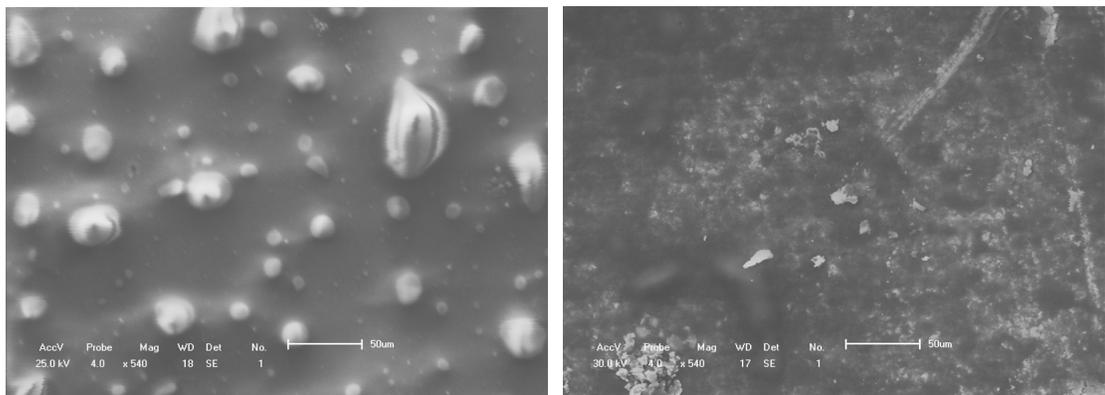
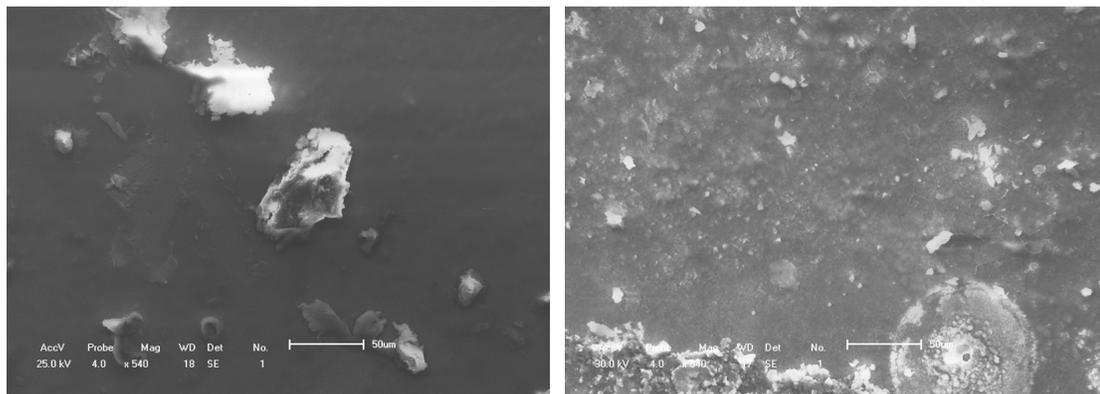
(a) Concentração $x = 0,0$.(b) Concentração $x = 0,03$.(c) Concentração $x = 0,25$.(d) Concentração $x = 0,50$.(e) Concentração $x = 1,0$.(f) Concentração $x = 1,0$.

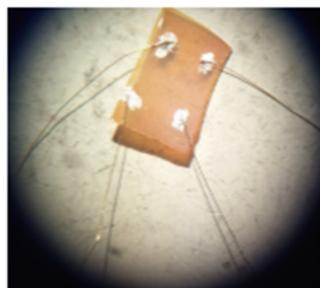
Figura 4.4: Imagens de MEV com uma ampliação de 540 vezes das superfícies dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ e com uma tensão de 25kV.

pequenas partículas de cor branca em diferentes partes da superfície e também se pode apreciar a rugosidade deste filme. Essas observações estão de acordo com as figuras obtidas pelas medições de AFM apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.4 e devem estar associadas à segregação de fases de CdO e ZnO em altas concentrações de Cd.

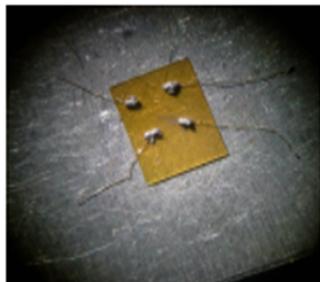
4.3 Caracterização Elétrica

Nesta parte do trabalho, apresentamos os resultados da caracterização elétrica para a amostra com $x = 0,25$ que é um filme de $Zn_{0,75}Cd_{0,25}O$, do tipo- n , com espessura de 724nm. São apresentadas também as medições de fotocondutividade. Medições adicionais de resistência elétrica foram realizadas em baixas temperaturas utilizando o equipamento PPMS com o objetivo de verificar o efeito da desordem no transporte elétrico em temperaturas abaixo de 77K.

As medições de efeito Hall e fotocondutividade foram feitas usando o método de Van der Pauw, conforme mostra a Figura 4.5 e que foi descrito na Seção 3.6. Na Figura 4.6 é apresentada a montagem da amostra na porta-amostra feita de placa impressa no INPE.



(a) Contato: tinta de prata.



(b) Contato: Índio.



(c) Montagem da amostra na porta-amostra.

Figura 4.5: Montagem das amostras usada para a medição de efeito Hall e fotocondutividade.



Figura 4.6: Montagem da amostra na porta-amostra no INPE.

Os resultados experimentais mostram que as propriedades elétricas são drasticamente alteradas pela inclusão do Cd. Por exemplo, a resistividade elétrica é reduzida aproximadamente seis ordens de grandeza para concentrações de x variando entre 0,0 e 1,0 conforme se observa na Figura 4.7.

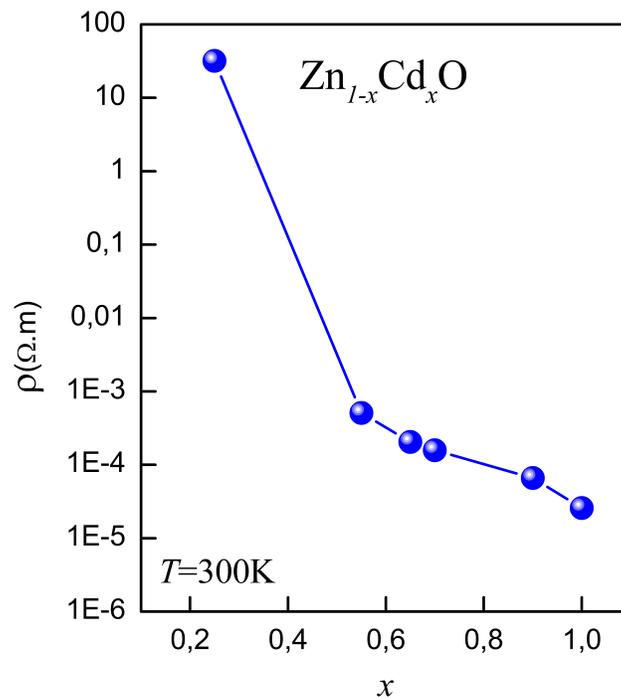


Figura 4.7: Medições da resistividade da amostra $Zn_{1-x}Cd_xO$ para variando entre $x = 0,0$ e $1,0$, obtidas por medições de efeito Hall no escuro com $T = 300K$.

Na Figura 4.7 é possível observar que para $x = 0,25$ a resistividade é maior do que para x entre 0,55 e 1,0. Esta diminuição da resistividade está em concordância com a literatura [16, 45] uma vez que a resistividade diminui com a concentração de impurezas incorporada pelos átomos de Cd. Esta forma de diminuição da resistividade quando x aumenta pode ser devido às vacâncias de oxigênio e ao cádmio intersticial [53]. Desta forma, podemos inferir que o CdO tem mais defeitos presentes na sua estrutura que o ZnO.

x	Resistividade ($\Omega.cm$)	Concentração de portadores (cm^{-3})	Mobilidade ($cm^2/V.s$)	Temperatura (K)	Campo magnético (Tesla)
1,0	$1,192 \cdot 10^{-3}$	$3,328 \cdot 10^{20}$	$1,572 \cdot 10^1$	300	0,72
	$1,565 \cdot 10^{-2}$	$5,378 \cdot 10^{18}$	$7,423 \cdot 10^1$	77	

Tabela 4.2: Medições de efeito Hall, para a amostra de $x=1,0$ (INPE).

Na Tabela 4.2 é possível visualizar que a resistividade e a mobilidade aumentam e a concentração

de portadores diminui para $T = 77K$. A concentração de portadores diminui com a temperatura devido aos átomos ou íons procurarem localizar-se em posições de menor energia. A mobilidade aumenta já que a baixa temperaturas ocorrem menos colisões dos elétrons com as vibrações térmica da rede.

Na Figura 4.8 é possível verificar que a mobilidade elétrica depende fortemente da concentração dos átomos de cádmio o qual diminui conforme x aumenta. Esta queda está relacionada ao fato dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ serem policristalinos [2]. Materiais policristalinos são caracterizados pela existência de contornos de grão e devido à presença desses contornos nestes filmes a mobilidade elétrica diminui conforme x aumenta. Estes contornos de grãos podem ter espécies químicas e impurezas associadas com o crescimento. Na Figura 4.1, pode-se observar que os contornos de grãos estão presentes nas amostras. De fato, observamos tais contornos de grão pelas medidas de AFM que foram apresentadas. Além disso, a mobilidade também depende indiretamente da concentração das impurezas conforme observado na Figura 4.8. É possível que a queda da mobilidade seja resultado da combinação destes dois fatores.

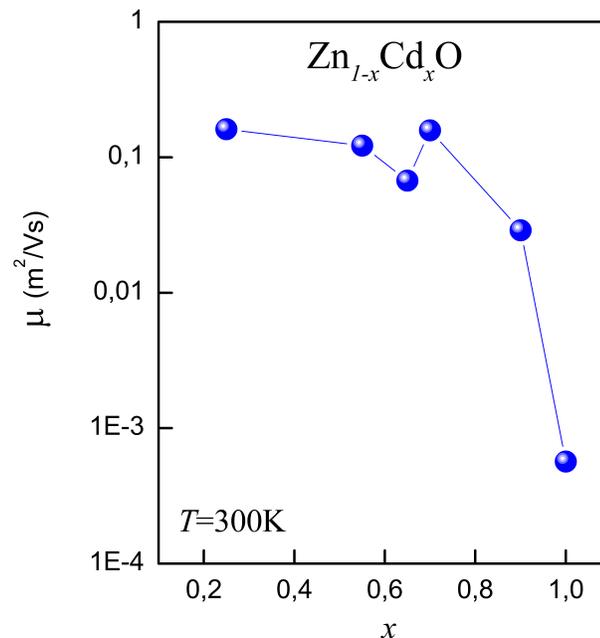


Figura 4.8: Medições da mobilidade da amostra de $Zn_{1-x}Cd_xO$ para x variando entre 0,0 e 1,0 obtidas por medições de efeito Hall no escuro com $T = 300K$.

A Figura 4.9 apresenta as medições de concentração de portadores. De acordo com esta figura, a concentração de portadores aumenta 10 ordens de grandeza conforme x varia entre 0,0 e 1,0. Como os átomos de Cádmio intersticiais atuam como doadores de elétrons, esse aumento na concentração de portadores é esperado. Esse aumento drástico da concentração de portadores é o responsável

pela queda abrupta da resistividade elétrica observada na Figura 4.7. As medições de efeito Hall apresentadas até agora mostram a forte influência da variação da concentração de Cd nas propriedades elétricas do $Zn_{1-x}Cd_xO$. Essa influência será refletida também nas medições de fotocondução que estão apresentadas na próxima seção.

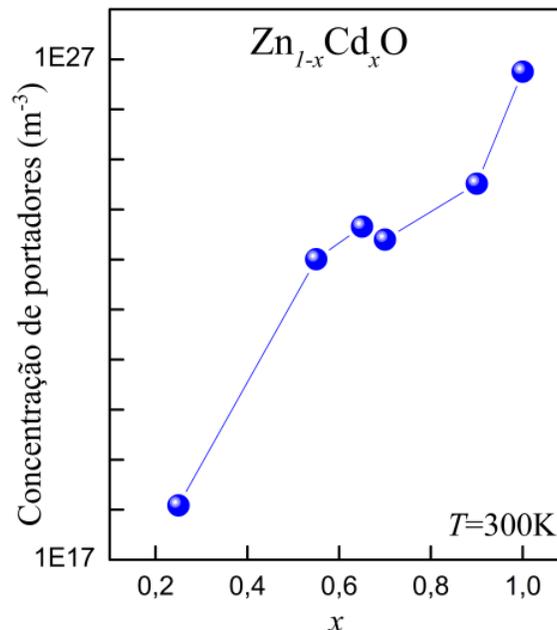


Figura 4.9: Medições da concentração de portadores da amostra de $Zn_{1-x}Cd_xO$ para x variando entre 0,0 e 1,0 obtidas por medições de efeito Hall no escuro com $T = 300K$.

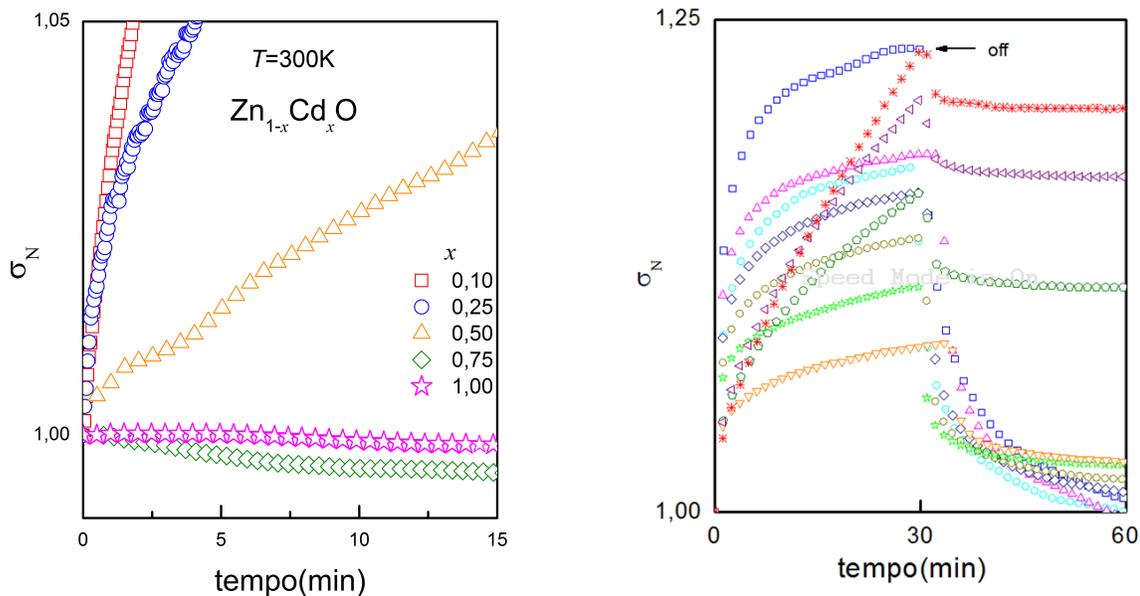
4.3.1 Fotocondutividade

As medições de fotocondutividade foram realizadas utilizando a técnica que foi descrita na Seção 3.4. Os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ foram submetidos inicialmente a iluminação com comprimento de onda de 460nm no espectro visível de cor azul (LED comercial) e intensidade de $276\mu W/m^2$. A intensidade de corrente foi mantida fixa no LED para todas as medições com valor de 10mA. A corrente utilizada nas amostras variou entre $10mA - 1\mu A$, dependendo de parâmetros como resistividade das amostras. Foi tomado cuidado com a corrente aplicada na amostra devido ao nível de ruído ou aquecimento por efeito Joule que afetariam nas medições. As primeiras medições para as amostras foram realizadas em temperatura ambiente usando como contato tinta-prata como testes preliminares para verificar a sensibilidade das amostras quando submetidas à iluminação.

As medições das amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com $x = 0,0, 0,25, 0,75$ e $1,0$ são apresentadas na Figura 4.10 (a). Nesta figura é possível verificar que a amplitude da fotocondutividade diminui com

o aumento de x e que uma inversão do sinal da foto-resposta ocorre entre 0,50 e 0,75. Para um incremento adicional de x a amplitude da fotocondutividade negativa diminui e tem seu menor valor quando $x = 1,0$. Esses resultados estão de acordo com o que é reportado na literatura. Kavasoglu *et al.*[4] reportou que o ZnO apresenta efeito de fotocondutividade positiva e CdO fotocondutividade negativa.

A fotocondutividade positiva é resultado da foto-geração de elétrons da banda de valência ou de níveis doadores para a banda de condução aumentando assim a concentração de portadores. Com o aumento da concentração x e a consequente diminuição do *gap* de energia, elétrons passam a ser foto-gerados da banda de valência ou de níveis doadores para a banda de condução. É possível que as taxas de geração sejam ligeiramente menores que os tempos de recombinação devido às barreiras dos níveis de impureza incorporados pelos de átomos de Cádmio. Com um tempo de recombinação maior que a taxa de geração, o efeito é uma diminuição da concentração de portadores na banda de condução [31].



(a) Fotocondutividade para $x = 0, 10$ até 1,00.

(b) Fotocondutividade para $x = 0, 25$.

Figura 4.10: Curvas de fotocondutividade normalizadas para $Zn_{1-x}Cd_xO$, em (a) se observa o efeito de fotocondutividade positiva para $x = 0, 10, 0,25$ e $0,50$ e para $x = 1,0$ e $0,75$ se observa o efeito de fotocondutividade negativa a $T = 300K$, em (b) medição da fotocondutividade para temperatura entre 77K até 300K.

Para uma investigação mais detalhada da influência dos níveis de defeito e a barreira de energia que estão atuando no efeito de fotocondução em função da temperatura em filmes e $Zn_{1-x}Cd_xO$, foi escolhida uma amostra que apresenta melhor resposta, i.e, menor nível de ruído e maior ampli-

tude da fotocondutividade, para medições em temperaturas variando de 300K até 77K. A amostra $Zn_{0.75}Cd_{0.25}O$, tipo-*n* foi escolhida e uma corrente de $1\mu A$ foi utilizada.

A Figura 4.10 (b) apresenta as curvas experimentais para a fotocondução da amostra $Zn_{0.75}Cd_{0.25}O$ para temperaturas variando de 77K até 300K. Essa amostra apresenta efeito de fotocondutividade positiva em toda a faixa de temperatura medida. Entretanto, é possível verificar que a amplitude da condutividade apresenta um perfil diferente para as temperaturas maiores que 200K. Para temperaturas menores, verificamos uma saturação mais rápida da amplitude máxima. Além de isso, quando a temperatura varia de 300K até 200K, é observada uma diminuição da amplitude da fotocondução enquanto que de 200K até 77K, a amplitude aumenta. Como a concentração de portadores diminui com a temperatura e a foto-geração gerada pelo LED é constante em toda a faixa de temperatura isso faz com que a foto-geração seja mais significativa para baixas temperaturas causando aumento da amplitude. O efeito de fotocondutividade persistente também está presente em todas as temperaturas, mas é muito mais efetivo para temperaturas acima de 200K. Inesperadamente, nas medições de fotocondutividade para esta amostra, foi observado que o efeito de persistência é mais predominante em temperaturas mais altas.

Os efeitos observados na amostra com $x = 0,25$ podem estar relacionados com os níveis de defeitos presentes na região do *gap* de energia e com o regime de condução dominando na amostra. Para verificação do regime de condução, foram feitas medições de resistividade no escuro para baixas temperaturas. É possível investigar a posição dos níveis de defeitos (armadilhas) presentes na amostra por meio da análise do perfil da curva de resistividade elétrica em função da temperatura utilizando a equação (4.1).

$$\rho(T) = \rho(0) \cdot \exp\left(\frac{\Delta\epsilon_a}{k_B \cdot T}\right), \quad (4.1)$$

onde $\rho(T)$ é a resistividade dependente da temperatura e $\rho(0)$ é a resistividade inicial. Da equação 4.1, supondo que a energia de ativação é uma constante independente do tempo, tomamos o logaritmo natural em ambos os membros da equação, obtendo

$$\ln(\rho) = \ln\rho(0) + \Delta\epsilon_a \cdot \left(\frac{1}{k_B \cdot T}\right). \quad (4.2)$$

A equação (4.2) fornece uma linha reta cuja inclinação é a energia de ativação $\Delta\epsilon_a$. Desta forma, a energia de ativação representa a localização dos níveis de defeitos (armadilhas) abaixo da banda de condução [50]. De acordo com a Figura 4.11, existem dois regimes distintos de condução evidenci-

ados pelas duas inclinações que fornecem dois valores para energia de ativação. Esse ajuste linear indica que para temperaturas mais altas, o regime de condução se dá por ativação entre bandas (neste caso, uma banda de impureza e a banda de condução) e para temperaturas mais baixas o regime de condução se dá por ativação para primeiros vizinhos.

As energias encontradas estão indicadas no gráfico e são $\Delta\epsilon_{a1} \sim 49,21\text{meV}$ e $\Delta\epsilon_{a2} \sim 18,39\text{meV}$ para a região de altas e baixas temperaturas, respectivamente. Ainda deste gráfico, é possível estimar a temperatura para a qual ocorre a transição entre os regimes. Neste caso, a temperatura de transição está em torno de 165K, conforme indicado no gráfico. Este valor está muito próximo do valor para o qual a amplitude máxima da fotocondutividade da amostra com $x = 0,25$ inverte sua inclinação conforme mostrado no *insert* da Figura 4.11.

No *insert* da Figura 4.11, a amplitude máxima muda de inclinação em torno de 200K. A discrepância nos valores de temperatura pode estar associada ao efeito de persistência presente nas curvas de fotocondutividade que pode causar um deslocamento no eixo de temperatura de alguns Kelvins. Para

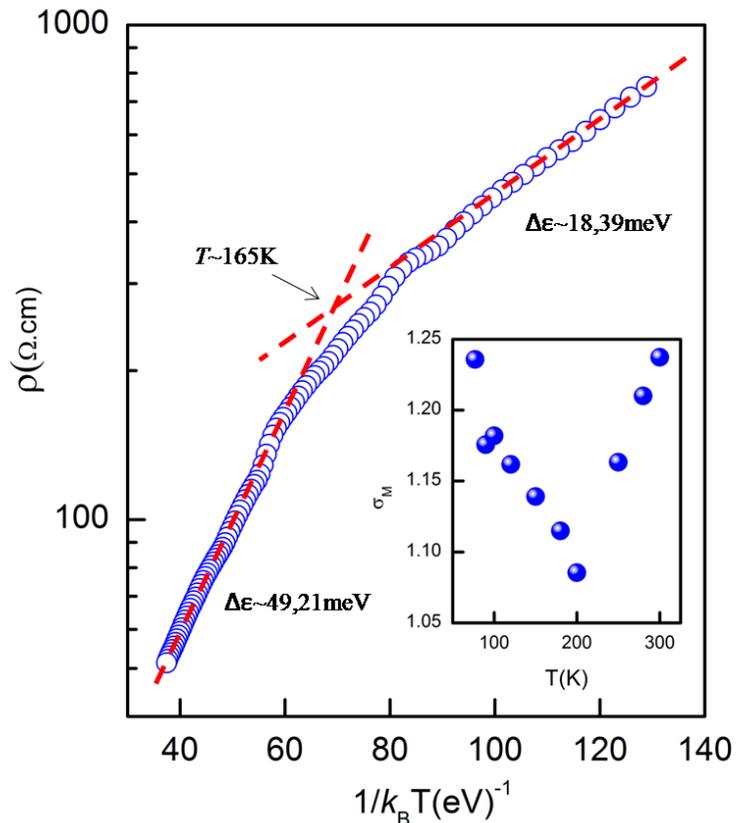


Figura 4.11: Ajuste da energia de ativação para amostra de $x = 0,25$.

uma melhor verificação da energia de ativação a partir da curva de resistividade elétrica derivamos a

equação (4.2) com relação à $(1/k_B T)^{-1}$ para obter a equação (4.3)

$$\Delta \varepsilon_a = \frac{d \ln(\rho(t))}{d(k_B T)^{-1}}. \quad (4.3)$$

A Figura 4.12 mostra que a energias de ativação achadas, $\Delta \varepsilon_{1a} \sim 55,0 \text{ meV}$ e $\Delta \varepsilon_{2a} \sim 18,5 \text{ meV}$, concordam com as energias de ativação da Figura 4.11.

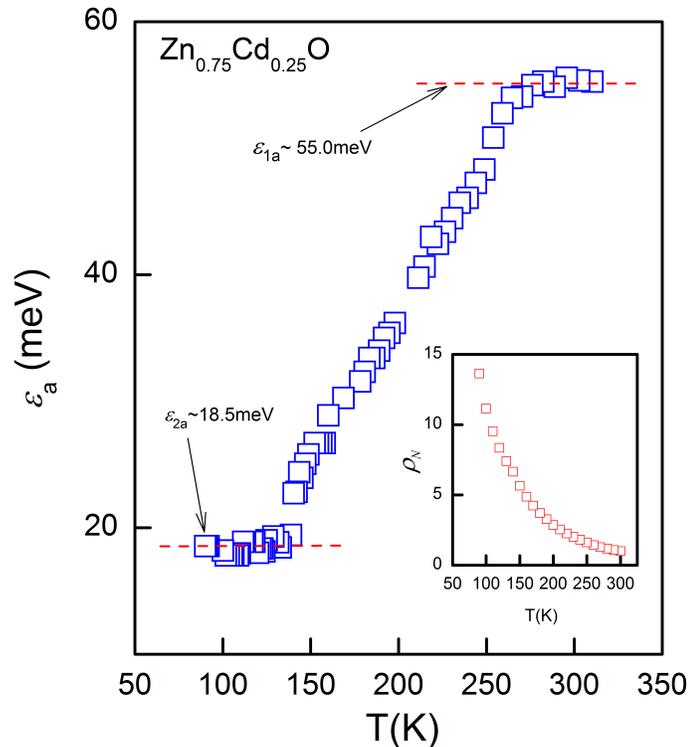
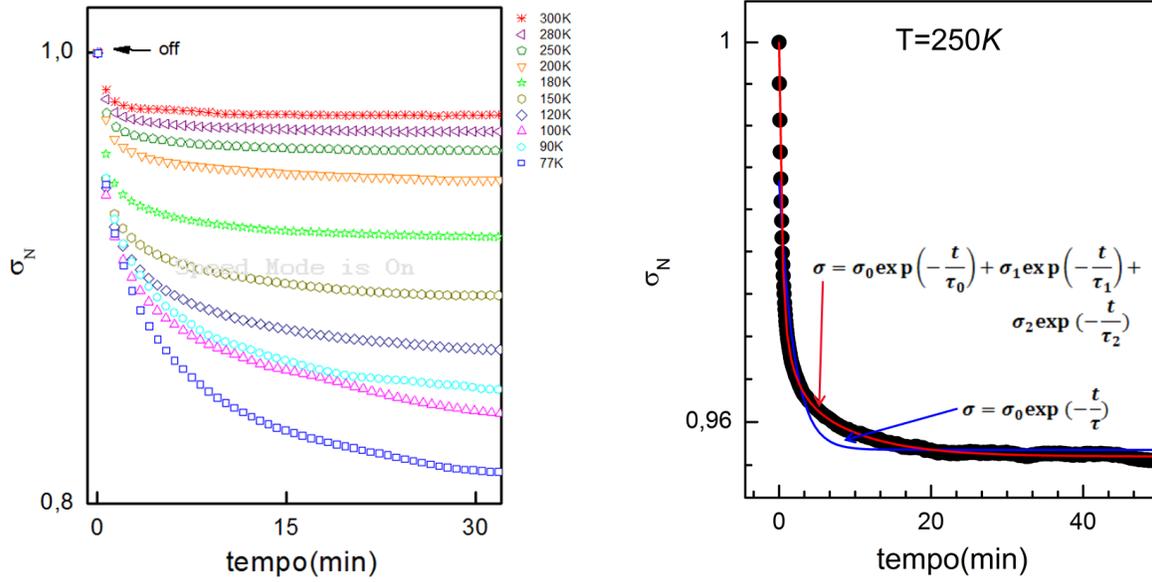


Figura 4.12: Energia de ativação aplicando a equação 4.3.

A partir das curvas de fotocondutividade é possível obter a altura da barreira de energia que funciona como armadilha de portadores e que é responsável pelo efeito de fotocondutividade persistente. Com as curvas de decaimento da fotocondutividade para cada temperatura, calculamos as barreiras de energia e comparamos com as energias achadas através do ajuste linear nas Figuras 4.11 e 4.12. Para as curvas de decaimento da condutividade aplicamos um ajuste exponencial simples. Entretanto, tal ajuste não é suficiente para descrever a curva de decaimento já que estes filmes possuem dois níveis de defeitos localizados na faixa proibida de energia perto da banda de condução conforme encontrado na Figura 4.11. Desta forma, foi aplicado um ajuste adicionando dois termos exponenciais o qual está presente na equação (4.4). A equação (4.4) foi a que melhor se ajustou na curva de decaimento da fotocondutividade com o mínimo de termos ver Figura 4.13.



(a) Curvas de decaimento da fotocondutividade. (b) Ajuste da curva de decaimento da fotocondutividade.

Figura 4.13: Ajuste exponencial simples e triplo da curva de decaimento da fotocondutividade para $T = 250K$.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \sigma_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \sigma_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.4)$$

O ajuste triplo é devido à presença de dois níveis de defeitos doadores predominantes os quais foram achados com as energias de ativação. A partir da equação 4.4 obtemos os tempos de recombinação τ_0 , τ_1 e τ_2 onde estes três tempos de recombinação são devidos a estas amostras serem policristalinas e possuírem defeitos na faixa proibida. Aplicamos uma média ponderada aos três tempos de recombinação encontraremos o tempo de recombinação médio τ_m cujos valores estão apresentados na Tabela 4.3.

Para achar as barreiras de energias dois níveis de defeitos usaremos os tempos médios descrito na Tabela 4.3 na equação 4.5

$$\tau_m = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}\right), \quad (4.5)$$

onde τ_0 é tempo de recombinação sem a presença da barreira de energia e $\Delta\epsilon$ é a barreira de energia. Supondo que a barreira é uma constante independente do tempo, então tomaremos o logaritmo em ambos extremos da equação (4.5), temos

$$\log(\tau_m) = \log(\tau_0) + \Delta\epsilon \cdot \frac{1}{k_B T} \cdot \log(e). \quad (4.6)$$

Temperatura (K)	$\tau_m(s)$
300	101,70 \pm 11,85
280	152,43 \pm 11,05
250	162,67 \pm 3,65
200	280,35 \pm 6,20
180	269,50 \pm 8,45
150	228,47 \pm 4,75
120	313,38 \pm 4,67
100	453,60 \pm 15,93
90	278,30 \pm 5,52
77	295,43 \pm 5,53

Tabela 4.3: São representados os tempos de recombinação médios relativos a cada temperatura, calculadas usando a equação (4.4) com suas respectivas incertezas.

A partir do gráfico de $\tau(T)$ em relação de $1/k_B T$ é possível obter uma reta com inclinação que é numericamente igual a $\Delta\epsilon$. A Figura 4.14 mostra duas regiões onde é possível realizar o ajuste linear de forma que cada região é caracterizada por uma energia.

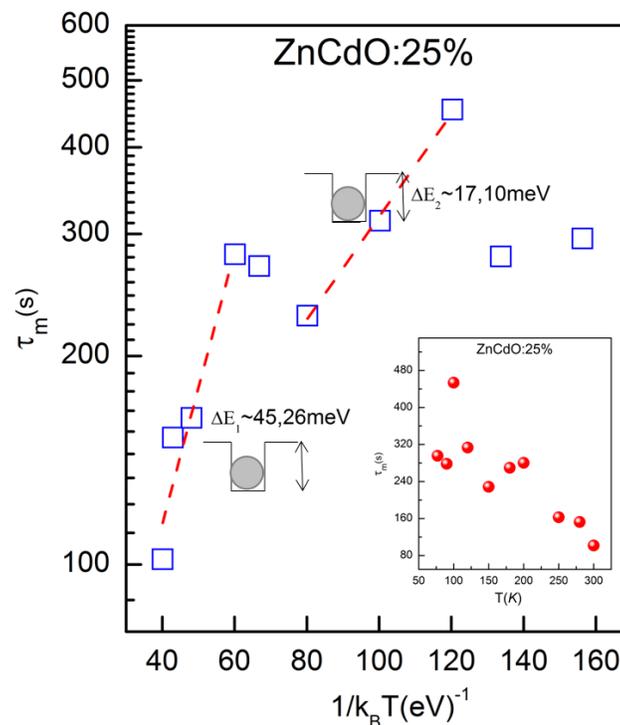


Figura 4.14: Dependência do tempo de decaimento característico da PPC, em escala logarítmica, com relação a $1/k_B T (eV)^{-1}$ para o filme $Zn_{0,75}Cd_{0,25}O$.

Os valores para cada energia são $\Delta\epsilon_1 \sim 47,7 \text{ meV} (\pm 2,0 \text{ meV})$ e $\Delta\epsilon_2 \sim 16,1 \text{ meV} (\pm 3,0 \text{ meV})$ que são energias muito próximas as energias de ativação encontradas por meio da análise das curvas de

resistividade descritas anteriormente (vide Figura 4.11).

Desta análise é possível concluir que amostra de $x = 0,25$ tem pelo menos dois níveis efetivos, um para temperaturas mais altas e outro para temperaturas mais baixas. Estes níveis efetivos dão origem ao efeito de persistência. O modelo proposto sobre a origem da persistência é descrito na Figura 4.15.

A Figura 4.15 mostra o modelo de geração e recombinação proposto para explicar o forte efeito de fotocondutividade persistente observado em altas temperaturas, conforme apresentado na Figura 4.10 (b). Na Figura 4.15 (a), os elétrons são foto-gerados para a banda de condução (processo indicado pela seta) e o processo de recombinação também tem início. Na Figura 4.15 (b), é indicado o processo de aprisionamento dos portadores que recombina da banca de condução para os níveis de defeito (indicados pelas setas) com profundidade indicados por $\Delta\epsilon_1$ e $\Delta\epsilon_2$. Para temperaturas altas, ambos os níveis estão ionizados e atuando como armadilhas. Quando a temperatura do sistema é reduzida até um valor de forma que o nível mais profundo não esteja mais ionizado, tal nível deixa de atuar como armadilha ($\Delta\epsilon_2$). Esta situação é representada na Figura 4.15 (c). Nesta situação, o efeito de fotocondutividade persistente é reduzido e o decaimento nas curvas de fotocondutividade se torna mais acentuado, conforme observado na Figura 4.10 (b).

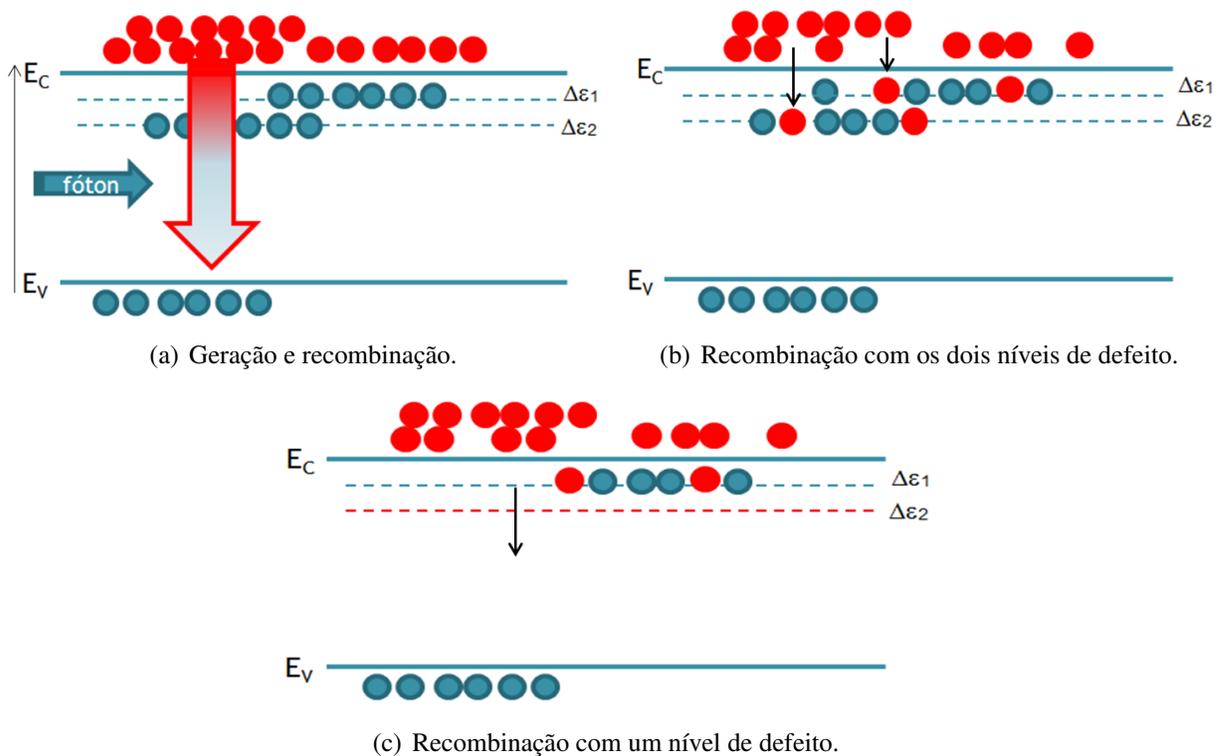


Figura 4.15: Modelo de geração e recombinação proposto.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho iniciamos o estudo da deposição de filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ usando a técnica de SP e como solvente água deionizada com molaridade de 0,01M depositadas em substrato de vidro. Em geral, estes filmes apresentam propriedades físicas comparáveis aos materiais produzidos por outros autores e usando outras técnicas de crescimento relativamente mais cara em termos de produção e materiais.

As amostras com diferentes valores de x foram crescidas com as seguintes espessuras: $x = 0,0 - e = 337nm$, $x = 0,03 - e = 998nm$, $x = 0,25 - e = 724nm$, $x = 0,50 - e = 935nm$ e $x = 1,0 - e = 1138nm$, conforme descrito na Tabela 3.2. Também foram apresentados os resultados das estruturas morfológicas dos filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$, variando x de 0,0 até 1,0, como medições de resistividade em função da temperatura, efeito Hall, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. As técnicas de caracterização citadas forneceram uma base bastante sólida para as várias investigações abordadas neste trabalho.

Medições de raios-X demonstraram que estes filmes tem estrutura policristalina do tipo Wurtzita e cúbica de face centrada com crescimento preferencial no plano [002]. Estes filmes também tem uma boa qualidade cristalina como foi visto nas medições de AFM e MEV. Ainda com relação aos filmes crescidos foi observado que o fluxo do spray e o tempo de deposição contribuem com a espessura do filme e com a rugosidade. O aumento da rugosidade superficial das amostras juntamente com o tempo de deposição pode ser atribuído a maior formação de grãos nos filmes. Os filmes com menor tempo de deposição apresentam menor espessura, rugosidade e também melhor cristalinidade do material como corroboram as imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM).

No momento do crescimento quando ocorre a pirólises o oxigênio do ambiente pode aderir-se na

superfície da amostra já que esta técnica não precisa de vácuo, devido a isso o oxigênio do ambiente pode influenciar nas medições feitas no material. Também se observa que a introdução de átomos de cádmio diminui o *gap* de energia devido a que esses átomos introduzem níveis de defeitos na faixa proibida de energia do ZnO diminuindo assim seu *gap* de energia do $Zn_{1-x}Cd_xO$ como foi apresentado na Figura 2.5. A amostra $x = 0,25 - e = 724nm$ apresenta algumas imperfeições, como pontos brancos em forma de ilhas devido a nucleação da solução durante o crescimento, nas superfícies como foi relatado nas medições de AFM e MEV. Essas investigações foram realizadas para poder compreender o efeito de transição da fotocondutividade positiva para negativa e o efeito de persistência, mesmo a temperatura ambiente.

Para todas as amostras a amplitude da fotocondutividade diminui à medida que x aumenta. Para $x = 0,25$, a amplitude da fotocondutividade diminui quanto T varia de 300K até 200K e, para T variando de 180K até 77K a amplitude aumenta. Vale ressaltar que quando $x = 0,25$ existem dois tipos de perfis para o aumento da amplitude os quais estão relacionados aos dois níveis de defeitos doadores perto da banda de condução. Para temperaturas altas, o efeito de persistência é mais notável do que para temperaturas menores.

Para as medições de caracterização elétrica, os resultados obtidos no Capítulo 4 mostraram que estes filmes possuem uma baixa resistividade elétrica que varia seis ordens de grandeza à medida que x aumenta. Isto é devido a concentração de impurezas aumentar proporcionalmente a incorporação de átomos de cádmio na rede do ZnO.

Por estes filmes serem policristalinos eles possuem muitos grãos então, a mobilidade está relacionada ao tamanho do grão, como pode ser observado na Figura 4.1, a qual diminui quando x aumenta, conforme visto na Figura 4.8. Pode-se dizer que o tamanho do grão é maior conforme x diminui, e então, o aumento da mobilidade é devido ao espalhamento das colisões entre os portadores na rede do filme já que estes portadores são mais livres. Também se observou que através da concentração de portadores se determinou que os filmes $Zn_{1-x}Cd_xO$ são do tipo- n e que a concentração de portadores aumenta proporcional a x , devido aos átomos de cádmio incorporarem mais impurezas na rede do ZnO pelo que existirá um maior número de impurezas ionizadas.

Para as medições de fotocondutividade, os resultados obtidos no Capítulo 4 mostraram que todos os filmes estudados são sensíveis à luz azul a temperatura ambiente. A amostra de $x = 0,25$ foi sensível a baixas temperaturas e apresentou o sinal com menor ruído e também dois níveis de impureza doadores com energias de 49,21meV e 18,39meV com suas respectivas alturas de barreira de

47,7meV e 16,6meV. Ainda para esta amostra, o efeito de persistência é devido a estes dois níveis de defeitos.

Dos resultados preliminares observou-se que para $x < 0,75$ as amostras apresentam fotocondutividade positiva e que a amplitude da fotocondutividade diminui à medida que x aumenta e que, para $x \geq 0,75$ ocorre uma inversão no sinal da foto-resposta gerando assim a fotocondutividade negativa que também diminui e tem seu valor mínimo quando $x = 1,0$.

Capítulo 6

TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo, apresentamos um estudo preliminar realizado para amostra com $x = 0,70$ a temperaturas entre 77K até 200K usando LED azul. Essas medições foram realizadas após a entrega da versão final para a banca. Foram realizadas as mesmas medições da fotocondutividade, efeito Hall e MEV. Assim como para $x = 0,25$, observou-se presença de fotocondutividade positiva e o efeito de persistência como pode ser visto na Figura 6.1 (a).

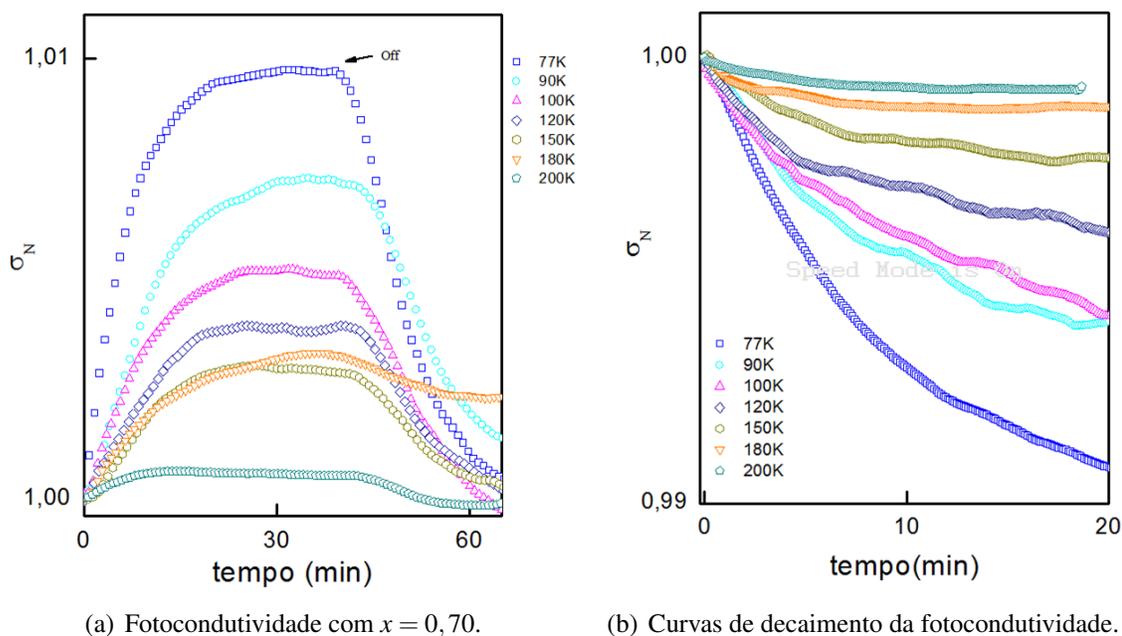


Figura 6.1: Fotocondutividade positiva para o filme de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com suas curvas de decaimento da fotocondutividade para os filmes após a iluminação ser retirada.

Na Figura 6.1 (a), é possível ver que a amplitude da condutividade é maior a baixas temperaturas.

Conforme o material é resfriado lentamente, os átomos ou íons procuram localizar-se em posições de menor energia em um processo conhecido como cristalização e pode ser isso que causa a variação da amplitude da condutividade. Desta forma, quando irradiamos a amostra com luz azul os elétrons que ocupam o nível de menor energia absorvem os fótons e, ao absorver esta energia, os elétrons realizam um salto para um nível de maior energia que pode ser a banda de condução. Também existe a possibilidade destes saltos serem realizados do nível de impureza para a banda de condução.

Como os elétrons em baixas temperaturas ocupam os níveis de menor energia então são mais fáceis de obter uma maior geração de elétrons para a banda de condução aumentando a condutividade e, por isso, uma maior amplitude do que a altas temperaturas.

Para uma melhor compressão do efeito de persistência ser mais evidente para temperatura acima de 150K, acharemos as barreiras de energia presentes nestas amostras a partir do tempo de recombinação.

A partir das curvas de decaimento da fotocondutividade é possível obter a altura da barreira de energia que funciona como armadilha de portadores e que é responsável pelo efeito de fotocondutividade persistente. Com as curvas de decaimento da fotocondutividade para cada temperatura na Figura 6.1 (b), acharemos o tempo de recombinação. Aplicamos um ajuste exponencial simples, como pode ser visto na equação (6.1), para as curvas de decaimento (ver Figura 6.2). Este ajuste simples pode ser devido a que neste filme só apresenta um nível de defeitos doador.

$$\sigma_N = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6.1)$$

sendo σ_0 a condutividade no escuro, t o tempo e τ o tempo de recombinação. A partir da equação (6.1) obtemos os tempos de recombinação cujos valores estão apresentados na Tabela 6.1.

Temperatura (K)	$\tau(s)$
200	239,23 \pm 2,51
180	207,48 \pm 4,28
150	378,46 \pm 4,55
120	573,80 \pm 11,13
100	625,68 \pm 7,55
90	448,88 \pm 3,85
77	474,40 \pm 1,66

Tabela 6.1: São representados os tempos de recombinação médio relativos para cada temperatura, calculadas diante a equação (6.1).

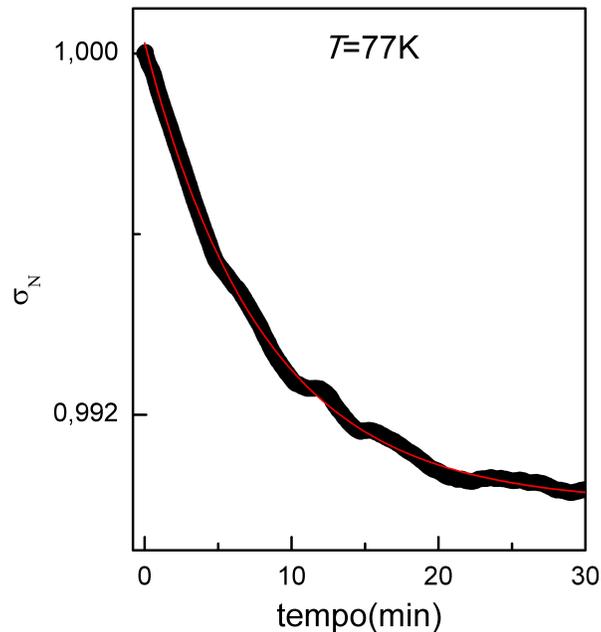


Figura 6.2: Ajuste exponencial simples da curva de decaimento da fotocondutividade para $T = 77K$ onde σ_N é a condutividade normalizada.

A partir da equação (6.2) é possível extrair a altura da barreira de energia

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}\right), \quad (6.2)$$

onde τ_0 é tempo de recombinação sem a presença de barreira de energia, $\Delta\epsilon$ é a barreira de energia. Supondo que a barreira de energia é uma constante independente do tempo, então tomaremos o logaritmo em ambos extremos da equação, obtendo

$$\log(\tau) = \log(\tau_0) + \Delta\epsilon \frac{1}{k_B T} \log(e). \quad (6.3)$$

A partir do gráfico de $\tau(T)$ em relação de $1/k_B T$ é possível obter uma reta com inclinação que é numericamente igual a $\Delta\epsilon$. A Figura 6.3 mostra uma região onde é possível realizar o ajuste linear de forma que esta região é caracterizada por uma energia.

Da Figura 6.3 o valor da barreira de energia é $\Delta\epsilon \sim 30,73meV (\pm 6,0meV)$ o qual representa um nível de energia perto da banda de condução. Desta análise se pode concluir que amostra de $x = 0,70$ possui um nível efetivo, que é para temperaturas mais altas. Desta forma, este nível dá origem ao efeito de persistência observado na Figura 6.1 (a). Para altas temperaturas o tempo de recombinação

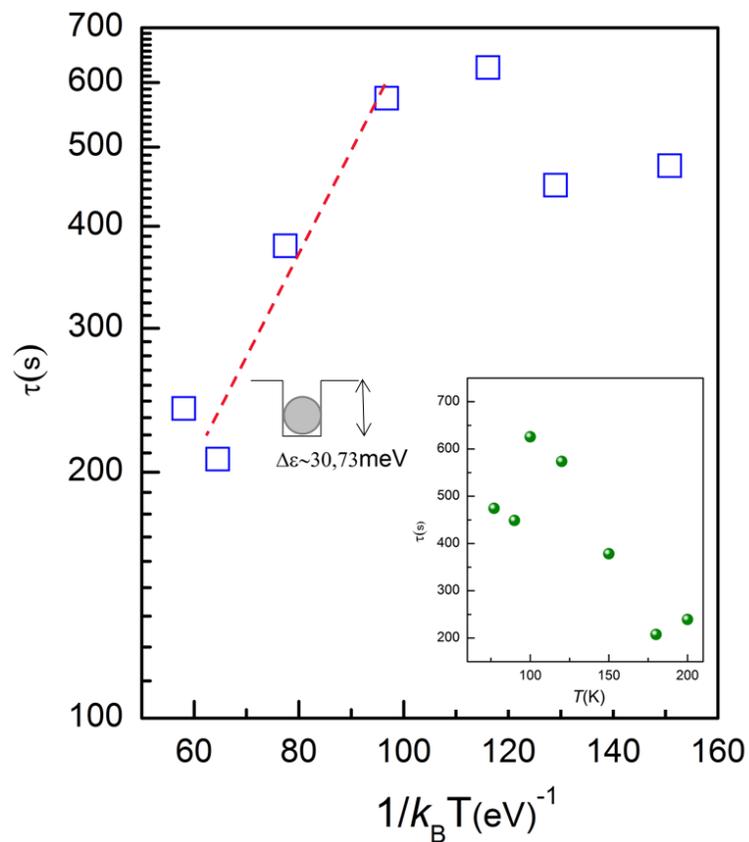


Figura 6.3: Dependência do tempo de decaimento característico da PPC, em escala logarítmica, com relação a $1/k_B T (\text{eV})^{-1}$ para o filme $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ com $x = 0,70$.

aumenta devido a que este nível de energia é predominante já que a energia deste nível é maior que a energia térmica.

Referências Bibliográficas

- [1] DIAS, C. A. C. M.; JÚNIOR, H. R. P. Production and characterization of zinc oxide thin films intrinsic and doped with aluminum and boron. **Matéria (Rio de Janeiro)**, SciELO Brasil, v. 11, n. 3, p. 267–272, 2006.
- [2] CASTRO, S. de; REIS, S. L.; RODRIGUES, A. D.; GODOY, M. P. F. de. Defects-related optical properties of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 212, p. 96–100, 2016.
- [3] SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2001.
- [4] KAVASOGLU, N.; KAVASOGLU, A. S.; OKTIK, S. Observation of negative photoconductivity in $(ZnO)_x(CdO)_{1-x}$ films. **Journal of physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 70, n. 3, p. 521–526, 2009.
- [5] HAFDALLAH, A.; YANINEB, F.; AIDA, M. S.; ATTAF, N. In doped ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 509, n. 26, p. 7267–7270, 2011.
- [6] BUNN, C. W. The lattice-dimensions of zinc oxide. **Proceedings of the Physical Society**, IOP Publishing, v. 47, n. 5, p. 835, 1935.
- [7] DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman effect in zinc oxide. **Physical Review**, APS, v. 142, n. 2, p. 570, 1966.
- [8] DRAPAK, I. T. Visible luminescence of a ZnO-Cu₂O heterojunction. **Soviet Physics Semiconductors-Ussr**, v. 2, n. 4, p. 513, 1968.
- [9] BHOSLE, V.; PRATER, J. T., YANG, F.; BURK, D.; FORREST, S. R.; NARAYAN, J. Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 102, n. 2, p. 023501, 2007.
- [10] SCOPUS. Disponível em: <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic&clear=t&origin=searchadvanced&txGid=BE067FCFAF76BB7B1FF32603F27FB6D4.wsnAw8kcdt7IPYL00V48gA%3a5>. Acesso em: 3 de ago. 2017.
- [11] WANG, A.; BABCOCK, J. R.; EDLEMAN, N. L.; METZ, A. W.; LANE, M. A.; ASAH, R.; DRAVID, V. P.; KANNEWURF, C. R.; FREEMAN, A. J.; MARKS, T. J. Indium-cadmium-oxide films having exceptional electrical conductivity and optical transparency: Clues for optimizing transparent conductors. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 98, n. 13, p. 7113–7116, 2001.

- [12] PARK, Y.; CHOONG, V.; GAO, Y.; HSIEH, B. R.; TANG, C. W. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 68, n. 19, p. 2699–2701, 1996.
- [13] FRANKLIN, L.; EKUMA, C. E.; ZHAO, G. L.; BAGAYOKO, D. Density functional theory description of electronic properties of wurtzite zinc oxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 74, n. 5, p. 729–736, 2013.
- [14] WAGER, J. F.; KESZLER, D. A.; PRESLEY, R. E. **Transparent Electronics**. Springer, 2008.
- [15] ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V. C. S. J.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 98, n. 4, p. 11, 2005.
- [16] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [17] PALACIOS, P.; SÁNCHEZ, K.; WAHNÓN, P. Ab-initio valence band spectra of Al, in doped ZnO. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 517, n. 7, p. 2448–2451, 2009.
- [18] MILLER, B. J. A.; MARTIN-LUENGO, M. A.; VONG, M. S. W.; WANG, Y.; SELF, V. A.; CHAPMAN, S. M.; SERMON, P. A. Junctions between CuO_x and ZnO_y in sensors for CO and catalysts for CO hydrogenation. **Journal of Material Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 10, p. 2155–2160, 1997.
- [19] SAKURAI, K.; TAKAGI, T.; KUBO, T.; KAJITA, D.; TANABE, T.; TAKASU, H.; FUJITA, S.; FUJITA, S. Spatial composition fluctuations in blue-luminescent ZnCdO semiconductor films grown by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 237, p. 514–517, 2002.
- [20] ZHANG, X. D.; GUO, M. L.; LI, W. X.; LIU, C. L. First-principles study of electronic and optical properties in wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 103, p. 063721, 2008.
- [21] TANG, X.; LÜ, H.; ZHANG, Q.; ZHAO, J.; LIN, Y. Study on interactions between cadmium and defects in Cd-doped ZnO by first-principle calculations. **Solid State Sciences**, Elsevier, v. 13, p. 384 – 387, 2011.
- [22] JANOTTI, A.; WALLE, C. G. Van de. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.
- [23] BENHALILIBA, M. et al. A comparative study on structural, optical, photoconductivity properties of in and al doped zno thin films grown onto glass and fto substrates grown by spray pyrolysis process. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 506, n. 2, p. 548–553, 2010.
- [24] TARUN, M. C.; SELIM, F. A.; MCCLUSKEY, M. D. Persistent photoconductivity in strontium titanate. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 111, p. 187403, Oct 2013.
- [25] DRESNER, J. Quenching effects and negative photoconductivity in amorphous selenium. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 35, n. 5, p. 1628–1635, 1961.

- [26] HAN, Y.; ZHENG, X.; FU, M.; PAN, D.; LI, X.; GUO, Y.; ZHAO, J.; CHEN, Q. Negative photoconductivity of InAs nanowires. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v. 18, n. 2, p. 818–826, 2016.
- [27] LO, I.; MITCHEL, W. C.; KASPI, R.; ELHAMRI, S.; NEWROCK, R. S. Observation of a negative persistent photoconductivity effect in $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Sb}/\text{InAs}$ quantum wells. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 65, n. 8, p. 1024–1026, 1994.
- [28] DANG, X. Z.; WANG, C. D.; YU, E. T.; BOUTROS, K. S.; REDWING, J. M. Persistent photoconductivity and defect levels in *n*-type AlGaIn/GaN heterostructures. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 72, n. 21, p. 2745–2747, 1998.
- [29] SILVA, M. da; Corrêa F., J. A.; BEZERRA, J. C.; OLIVEIRA, A.G. de. Observation of the negative and positive persistent photoconductivity phenomena in silicon planar-doped GaAs. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 92, n. 9, p. 745 – 749, 1994.
- [30] TAVARES, M. A. B. **Estudo das propriedades de transporte elétrico em nanoestruturas de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$** . Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.
- [31] TAVARES, M. A. B. SILVA, M. J. da; PERES, M. L.; CASTRO, S. de; SOARES, D. A. W.; OKAZAKI, A. K.; FORNARI, C. I.; RAPPL, P. H. O.; ABRAMOF, E. Investigation of negative photoconductivity in *p*-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ film. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 110, n. 4, p. 042102, 2017.
- [32] STUDENIKIN, S. A.; GOLEGO, N.; COCIVERA, M. Density of band-gap traps in polycrystalline films from photoconductivity transients using an improved laplace transform method. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 84, n. 9, p. 5001–5004, 1998.
- [33] MAKSIMOV, M. H.; VASSILEV, L. V.; BESEDIN, Y. G.; DYAKOV, T. Deep levels and persistent photoconductivity effects in undoped *p*-type PbTe films. **Infrared Physics**, Elsevier, v. 31, n. 2, p. 199–205, 1991.
- [34] QUEIROZ, E. L. **Propriedades elétricas de dispositivos emissores de luz utilizando óxido de zinco como eletrodo transparente**. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [35] CHOI, B. G.; KIM, I. H.; KIM, D. H.; LEE, K. S.; LEE, T. S.; CHEONG, B.; BAIK, Y-J.; KIM, W. M. Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by RF magnetron sputter. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 25, n. 12, p. 2161–2165, 2005.
- [36] SHAN, F. K.; YU, Y. S. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 24, n. 6, p. 1869–1872, 2004.
- [37] OH, D. C.; SUZUKI, T.; KIM, J. J.; MAKINO, H.; HANADA, T.; CHO, M. W.; YAO, T. Electron-trap centers in ZnO layers grown by molecular-beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 86, n. 3, p. 032909, 2005.

- [38] RAMIREZ, Y. J. O. **Síntese e caracterização de filmes do sistema $Zn_{(1-x)}Co_xO$ obtidos por spray pirólise**. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- [39] LOKHANDE, B. J.; PATIL, P. S.; UPLANE, M. D. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 302, p. 59–63, 2001.
- [40] OHRING, M. **Materials science of thin films**. Academic press, 2001.
- [41] ASHOUR, A.; KAID, M. A.; EL-SAYED, N. Z.; IBRAHIM, A. A. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 252, n. 22, p. 7844–7848, 2006.
- [42] PEDRAZA, G. E.; VARGAS, C. A.; MORENO, L. C.; TÉLLEZ, D. A.; ROA-ROJAS, J. Producción de películas de $CaSnO_3$ por la técnica de spray pyrolysis. **Revista Colombiana de Física**, v. 39, n. 2, 2007.
- [43] FUKUI, T.; OHARA, S.; NAITO, M.; NOGI, K. Synthesis of NiO–YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis. **Powder technology**, Elsevier, v. 132, n. 1, p. 52–56, 2003.
- [44] CAUDURO, A. L. F. **Síntese, fotoluminescência e caracterização elétrica de nanoestruturas de ZnO**. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [45] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Wiley, 2006.
- [46] PAUW, L. J. van der. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shapes. **Philips Research Reports**, v. 13, p. 1–9, 1958.
- [47] CASTRO, S. d. **Medidas de transporte elétrico em semicondutores de gap estreito**. Tese (Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2015.
- [48] SILVA, M. J. d. **Propriedades de transporte elétrico no composto semiconductor $Pb_{1-x}Sn_xTe$ na região de inversão de bandas**. Dissertação (Materiais para Engenharia) — Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2015.
- [49] FLORES, F. M.; ZEPEDA, K. E. N.; GALVÁN, J. G. Q.; HERNÁNDEZ, A. H.; CRUZ, J. S.; HERNÁNDEZ, S. A. M., OLVERA, M. L., LIRA, M. M. Electrodo transparentes. **Ciencia@UAQ**, p. 1–8, 2013.
- [50] CAGLAR, Y.; CAGLAR, M.; ILICAN, S.; ATES, A. Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol–gel method. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 6, p. 065421, 2009.
- [51] LISEVSKI, C. I. **Síntese, engenharia de defeitos e caracterização óptica de nanofios de ZnO**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [52] ROSA, A. M. **Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Sorocaba, 2013.

- [53] ZHAO, Z.; MOREL, D.; FERKIDES, C. Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 413, n. 1, p. 203–211, 2002.