

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Departamento de Física– DF

Dissertação de mestrado

Desenvolvimento de um fotodetector UV usando um diodo Schottky e um transistor à base de ZnO por *spray pyrolysis*

Douglas Henrique Vieira

Aluno

Prof. Dr. Neri Alves

Orientador

Presidente Prudente
Setembro de 2020

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Departamento de Física– DF

Desenvolvimento de um fotodetector UV usando um diodo Schottky e um transistor à base de ZnO por *spray pyrolysis*

Douglas Henrique Vieira

Defesa de dissertação de mestrado apresentada como requisito do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) para obtenção do título de mestre em ciência e tecnologia de materiais pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Tecnologia, sob a orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

Presidente Prudente
Setembro de 2020

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DOUGLAS HENRIQUE VIEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de setembro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES - Orientador(a) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente , Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP) , Profa. Dra. KELI FABIANA SEIDEL do(a) Departamento de Física / UTFPR, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DOUGLAS HENRIQUE VIEIRA, intitulada **Desenvolvimento de um fotodetector UV usando um diodo Schottky e um transistor à base de ZnO por spray pyrolysis**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. NERI ALVES 

Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS 

Profa. Dra. KELI FABIANA SEIDEL 

Pela banca:

obs: participação por videoconferência

V658d Vieira, Douglas Henrique
Desenvolvimento de um fotodetector UV usando um diodo Schottky e um transistor à base de ZnO por spray pyrolysis / Douglas Henrique Vieira. -- Presidente Prudente, 2020
132 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientador: Neri Alves

1. Diodo Schottky. 2. Transistor. 3. Fotodetector UV. I.
Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

À minha mãe Gracinda Gamboa Vieira e em
memória do meu pai Henrique Alves Vieira,
dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus.

Agradeço também a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para realização dessa dissertação, seja diretamente pela colaboração com os resultados de pesquisa, ou indiretamente com apoio, palavras de carinho e motivação. Em especial:

- À minha família, principalmente ao meu pai Henrique Alves Vieira, a minha mãe Gracinda Gamboa Vieira, minha amada noiva Maria Cecília Fonçatti e minhas irmãs Meire, Michelle e Daniela, pelo amor, suporte e carinho;
- Ao meu orientador e grande amigo, Prof. Dr. Neri Alves por ser um excelente orientador, com paciência, compreensão e muito conhecimento para transmitir;
- Ao Prof. Dr. Jeff Kettle por supervisionar meu período de Mestrado-Sanduiche e ao Prof. Dr. Lijie Li pela colaboração nesse período. Ambos permitiram ampliar minha visão do mundo;
- À todos os amigos do LaDSOr pela boa convivência, colaboração e por tantos bons momentos que colecionamos nessa trajetória;
- À todos os demais amigos do departamento, principalmente aos professores da minha formação e os colaboradores, em especial, o Prof. Dr. Lucas Fugikawa que com seus questionamentos e ideias enriqueceu esse trabalho;
- Às agências de fomento, em especial: a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e pela possibilidade de realizar o período de mestrado Sanduiche (processos: N^o 2018/04169-3 e N^o 2019/14366-3, respectivamente) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio a pesquisa;
- Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) e a FCT-UNESP, pela oportunidade de realizar esse mestrado.

“Se não está de acordo com o experimento, está errado. Nessa simples declaração está a chave para a ciência. Não faz nenhuma diferença o quão bonita é a sua suposição. Não faz nenhuma diferença o quão esperto você é, quem fez essa suposição ou como se chama. Se não está de acordo com o experimento, está errado.”

- **Richard P. Feynman**

VIEIRA, D. H. **Desenvolvimento de um fotodetector UV usando um diodo Schottky e um transistor à base de ZnO por spray pyrolysis.** 2020. 131f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Unesp, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2020.

RESUMO

A exposição a elevados índices de radiação ultravioleta (UV) pode causar queimaduras, alterações imunológicas, neoplasias, câncer de pele, dentre outros. O advento da eletrônica impressa possibilita desenvolver sensores que monitorem a exposição à radiação UV através de circuitos eletrônicos impressos que sejam baratos, finos, leves, flexíveis e que possam ser fixados em peças de vestuário ou de adorno. Dispositivos eletrônicos, como transistores e diodos Schottky, comumente apresentam vários parâmetros de caráter elétrico que podem ser explorados de forma benéfica para fornecer mais informações que sensores baseados em resposta puramente resistiva ou capacitiva. Nessa dissertação, foram fabricados diodos Schottky usando ZnO e PEDOT:PSS obtidos por spray, como um método fácil, simples e de baixo custo para a produção de fotodetectores. Os dispositivos apresentaram razão de retificação tão alta quanto 10^4 , associado a um fator de idealidade tão baixo quanto 1,3. A fotocondutância dos filmes de ZnO foi estudada em função dos parâmetros geométricos e da irradiância UV sobre o dispositivo, demonstrando que a fotocorrente no ZnO depende de relações que envolvem a dinâmica da superfície de exposição ao oxigênio, identificando uma mudança de regime de recombinação bimolecular para monomolecular em valores de irradiância mais elevados. Além disso, foram fabricados transistores com eletrólito no *gate* utilizando ZnO como camada ativa. Os dispositivos apresentaram alta razão on/off de $3,0 \times 10^5$ associada com alterações muito interessantes na tensão de *threshold*, mobilidade de saturação, razão on/off, razão I_{UV}/I_{escuro} e na transcondutância, quando sub irradiação UV. Como alternativa para detecção de radiação na faixa de UV profundo, foi utilizado o β -Ga₂O₃, um material promissor para aplicações em altas tensões e altas frequências. Neste trabalho, uma nova abordagem baseada no acoplamento de dois diodos Schottky, utilizando o β -Ga₂O₃, é relatada, o que levou a um aumento substancial na fotocorrente (~ 186 vezes) quando comparada com um diodo convencional de mesmo material. Sendo assim, foram apresentados bons dispositivos fotodetectores baseados em diodos e transistores com soluções para detecção em todo espectro de UV.

Palavras-Chave: Diodo Schottky, Transistor, Spray pyrolysis, ZnO, β -Ga₂O₃, Fotodetector UV.

ABSTRACT

Exposure to high levels of ultraviolet radiation (UV) can cause burns, immunological changes, neoplasms, skin cancer, among others disease. The advent of printed electronics makes it possible to develop sensors that monitor exposure to UV radiation through printed electronic circuits that are cheap, thin, light, flexible and that can be fixed on clothes or adornments. Electronic devices, such as transistors or Schottky diodes, commonly have several electrical parameters, which can be exploited in a beneficial way to provide more information than sensors based on a purely resistive or capacitive response. In this dissertation, Schottky diodes were manufactured using ZnO and PEDOT:PSS obtained by spray, as an easy, simple and low cost method for the production of photodetectors. The devices had achieved rectification ratio as high as 10^4 , associated with an ideality factor as low as 1.3. The photoconduction of ZnO films was studied as a function of geometric parameters and UV irradiance on the device, demonstrating that the photocurrent in ZnO depends on relationships that involve the surface dynamics of oxygen exposure, identifying changes in bimolecular recombination regime to monomolecular at higher irradiance values. In addition, transistors were fabricated with gate-electrolyte using ZnO as the active layer. The devices showed a high on/off ratio of 3.0×10^5 associated with very interesting changes in threshold voltage, saturation mobility, on/off ratio, I_{UV}/I_{dark} ratio and in transconductance, when under UV irradiation. β -Ga₂O₃ was used as an alternative to detect deep UV radiation, it is a promising material for high voltage and high frequency applications. In this work, a new approach based on the coupling of two Schottky diodes, using β -Ga₂O₃, is reported, which led to a substantial increase in photocurrent (~ 186 times) when compared to a conventional diode of the same material. Summarizing, this work had presented good photodetector devices based on diodes and transistors with solutions for detection in the entire UV spectrum.

Key-Words: Schottky Diode, Transistor, Spray pyrolysis, ZnO, β -Ga₂O₃, UV photodetector.

LISTA DE SÍMBOLOS:

ϕ_b – altura da barreira Schottky;	$\log T$ – logaritmo da transmitância;
ϕ_m – função trabalho de um metal;	I – corrente elétrica;
ϕ_s – função trabalho de um semiconductor;	I_s – corrente de saturação;
E – campo elétrico;	I_{FD} – corrente elétrica no fotodiodo;
E_o – energia do nível do vácuo;	I_o – intensidade de luz incidente;
E_F – energia do nível de Fermi;	I_e – intensidade de luz emergente;
E_j – energia de estados;	n – fator de idealidade;
E_c – energia da banda de condução;	A – área efetiva;
E_v – energia da banda de valência;	A_b – absorbância;
E_e – irradiância espectral;	A^* – constante efetiva de Richardson;
E_g – energia de <i>gap</i> ;	A_{FD} – área do fotodiodo;
q – carga elementar do elétron;	R – resistência elétrica;
V_{bi} – tensão de <i>built-in</i> ;	R_s – resistência em série;
V – tensão;	R_{SH} – resistência em paralelo;
V_d – tensão no diodo;	R_{\square} – resistência de folha;
$V_{turn-on}$ – tensão de ligação;	R_{FD} – responsividade do fotodiodo;
χ – afinidade eletrônica;	RR – razão de retificação;
W – largura da camada de depleção;	δ – profundidade de penetração da luz;
N_A – densidade de portadores aceitadores;	α – coeficiente de absorbância;
N_{\square} – número de quadrados;	ν – frequência;
F – fator de correção geométrica;	τ_r – tempo de subida;
c – velocidade da luz;	τ_d – tempo de decaimento;
V_{third} – tensão aplicada ao terceiro eletrodo;	ρ – resistividade elétrica;

C – capacitância;	t – tempo;
k – constante de Boltzmann;	n_j – distribuição de Fermi-Dirac;
ε_s – permissividade do semicondutor;	g_j – número de estados com energia E_j ;
ε_0 – permissividade do vácuo;	μ_i – potencial químico;
T – temperatura;	I_{direta} – corrente elétrica em polarização direta;
J – densidade de corrente elétrica;	$I_{reversa}$ – corrente elétrica em polarização reversa;
I_{escuro} – corrente elétrica no escuro;	$I_{m \rightarrow s}$ – corrente elétrica do metal para o semicondutor;
I_{UV} – corrente elétrica sob irradiação UV;	$I_{s \rightarrow m}$ – corrente elétrica do semicondutor para o metal;
m^* – massa efetiva;	h – constante de Planck;
$Z(E, T)$ – função de partição;	V_{GS} – tensão entre <i>gate</i> e fonte;
$F(V)$ – função de Norde;	V_{DS} – tensão entre dreno e fonte;
I_{DS} – corrente elétrica entre fonte e dreno;	Q – carga elétrica;
$I_{DS,sat}$ – corrente de saturação entre fonte e dreno;	V_{TH} – tensão limiar de chaveamento;
I_{GS} – corrente elétrica entre <i>gate</i> e fonte;	μ – mobilidade;
d – espessura do dielétrico;	μ_s – mobilidade de saturação;
W/L – razão comprimento/largura do canal;	D^* – detectividade.
$I_{on/off}$ – razão on/off;	
$n(t)$ – densidade de portadores livres em equilíbrio;	
R_λ – responsividade;	
m – inclinação;	
λ – comprimento de onda;	
J_{UV} – densidade de fotocorrente;	
G_m – transcondutância;	
η – eficiência quântica externa (EQE);	

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS:

MEV – Microscopia Eletronica de Varredura;	TFT – Transistor de Filme Fino;
EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia;	FET – Transistor de Efeito de Campo;
SCLC – Corrente Limitada por Carga Espacial;	EGFET – Transistor de Efeito de Campo com
UV – Ultravioleta;	Eletrólito no <i>gate</i> ;
UR – Umidade Relativa;	CHE – Eletrólito de Celulose e Lítio;
LED – Diodo Emissor de Luz;	RIE – Corrosão Inica Reativa;
AC – Corrente Alternada;	XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados
DC – Corrente Contínua;	por Raios-X;
ZnO – xido de Zinco;	XRD – Espectroscopia de Difrao de Raio-X;
PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-	PDCR – Razão entre a Fotocorrente e a Corrente
poli(estirenosulfonado);	no Escuro.
MgCl₂ – Cloreto de Magnésio;	
NaCl – Cloreto de Sódio;	
ITO – xido de ndio Dopado com Estanho;	
SiO₂ – Dióxido de Silício;	
K₂O – xido de Potássio;	
Al₂O₃ – Alumina;	
MgO – xido de Magnésio;	
CaO – xido de Cálcio;	
Ga₂O₃ – xido de Gálio;	
EQE – Eficiência Quântica Externa;	
FOM – Figura de Mérito;	
PET – Politereftalato de Etileno;	

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Penetração da radiação ultravioleta solar na atmosfera e na pele humana. Adaptado de [4].

Fig. 2: Diagrama de energia para um metal e um semiconductor separados por vácuo, indicando as funções trabalho, afinidade eletrônica e níveis de energia. Elaborada pelo autor.

Fig. 3: Diagrama de energia para a junção metal-semiconductor, identificando a largura da região de depleção e os potenciais de built-in e de Schottky. Elaborada pelo autor.

Fig. 4: a) Polarização direta para um semiconductor tipo-n. b) Polarização reversa para um semiconductor do tipo-n. Elaborada pelo autor.

Fig. 5: a) Comparação entre a curva ideal de um diodo Schottky e de um diodo de junção p-n. b) Curva de um diodo Schottky em escala semi-logarítmica. Elaborada pelo autor.

Fig. 6: Diagramas de bandas para a) um metal e um semiconductor separados por vácuo, b) imediatamente após a junção formando um contato ôhmico. Elaborada pelo autor.

Fig. 7: Diagrama de bandas do contato metal-semiconductor ilustrado as situações: a) de baixa dopagem, com menos de 10^{17} portadores/cm³ e b) altamente dopado, com mais de 10^{19} portadores/cm³. Elaborado pelo autor.

Fig. 8: Circuito equivalente do diodo real como a associação de uma resistência em paralelo e outra em série com o diodo ideal.

Fig. 9: Processos estimulados pela luz em uma junção Schottky. Elaborado pelo autor com base em: [73].

Fig. 10: Arquiteturas para diodo Schottky: a) arquitetura sanduiche e b) arquitetura planar. Elaborado pelo autor.

Fig. 11: Ilustração da estrutura de um TFT com fonte e dreno na base e gate no topo. Elaborada pelo autor.

Fig. 12: Diagramas de bandas para a) $V_{GS} = 0$, b) $V_{GS} < 0$ e c) $V_{GS} > 0$. Elaborada pelo autor.

Fig. 13: Ilustrações da distribuição de carga no canal (destacado na cor vinho) para cada regime e sua respectiva representação na curva de I_{DS} versus V_{DS} com $V_{GS} > V_{TH}$ constante. Elaborado pelo autor.

Fig. 14: Curvas características de um transistor. a) Curva de saída e b) curva de transferência. Elaborada pelo autor.

Fig. 15: a) Ilustração de uma medida de absorvância em uma amostra de coeficiente de absorvância α e b) um esboço gráfico da diminuição da intensidade de luz ao atravessar a amostra conforme a lei de Lambert-Beer. Elaborada pelo autor.

Fig. 16: Ilustração de uma medida de quatro pontas e as dimensões do filme. Adaptado de [81].

Fig. 17: Ilustração da estrutura química do ZnO. Adaptado de [86].

Fig. 18: Ilustração da estrutura química do PEDOT:PSS. Fonte: [88].

Fig. 19: Foto do eletrólito íon-gel de celulose e lítio (CHE). Fonte: [89].

Fig. 20: Ilustração da estrutura química do β -Ga₂O₃ sendo os átomos de Ga representados em verde e os átomos de O em vermelho. Fonte: [91].

Fig. 21: a) Foto da Evaporadora Edwards modelo Auto 306 FTM6. b) Ilustração da geometria da máscara de sombra da Ossilla Ltd. c) Ilustração com as dimensões do interdigitado de ITO da Ossilla Ltd. Elaborado pelo autor com base em: [93].

Fig. 22: a) Ilustração da montagem de um sistema de spray, b) representação do processo de pirólise realizado pela técnica de spray. Elaborada pelo autor.

Fig. 23: Arranjo experimental. a) Foto da glovebox homemade, b) foto do sistema de spray em seu interior.

Fig. 24: Foto do sistema de impressão por spray dinâmico.

Fig. 25: Ilustração da “camada” de deposição por spray dinâmico. Elaborado pelo autor.

Fig. 26: Ilustração da arquitetura do dispositivo resistivo Al/ZnO/Al. Elaborado pelo autor.

Fig. 27: Ilustração do diodo Schottky na arquitetura Al/ZnO/PEDOT:PSS sendo em (1) a medida de um dispositivo resistivo e em (2) o diodo de fato. Elaborado pelo autor.

Fig. 28: Foto de um diodo na arquitetura Al/ZnO/PEDOT:PSS.

Fig. 29: a) Fotografia do dispositivo de β -Ga₂O₃, b) diagrama mostrando um corte transversal do dispositivo sendo em cima o diodo convencional e embaixo o diodo acoplado.

Fig. 30: a) diagrama mostrando um corte transversal do EGFET, a polarização da medida e a posição da incidência da radiação UV. b) Fotografia do dispositivo de β -Ga₂O₃.

Fig. 31: Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss modelo EVO LS 15.

Fig. 32: Equipamentos utilizados: Keithley SCS 4200 e um sistema de medida de quatro pontas home made utilizando Keithley 2420 e um multímetro.

Fig. 33: Signatone probe station conectada a amostra de β -Ga₂O₃.

Fig. 34: Medida do espectro da lâmpada mini-fluor compacta da Ecolume. No inset a relação entre irradiância e distância da amostra.

Fig. 35: Curva de irradiância em função da corrente elétrica aplicada no LED de 355 nm.

Fig. 36: Analisador de impedância Solartron SI 1260 com interface dielétrica SI 1296.

Fig. 37: Foto do espectrofotômetro UV-vis.

Fig. 38: Difratoograma de Raio-X (XRD) de filmes de ZnO obtidos por spray pyrolysis.

Fig. 39: Espectros de XPS de filmes de ZnO obtidos por spray pyrolysis. a) Zn 2p e b) Zn LMM.

Fig. 40: Imagens de MEV de filmes de ZnO obtidos por spray sobre substrato de vidro, com magnitude de a) 1000x e b) 50000x.

Fig. 41: a) Espectro de EDS do ZnO depositado por spray, b) região da amostra fixando apenas átomos de Zn (em vermelho), c) tabela dos elementos detectados e suas respectivas porcentagens atômica e de peso.

Fig. 42: Imagens de MEV de filmes de PEDOT:PSS obtidos por spray sobre o vidro, com magnitude de 1000x.

Fig. 43: Gráfico da espessura em função da distância lateral obtida pela perfilometria a) do filme de ZnO e b) do filme de PEDOT:PSS.

Fig. 44: Gráfico de transmitância em função do comprimento de onda para amostras de PEDOT:PSS impressas por spray com diferentes espessuras.

Fig. 45: Gráfico da transmitância e de resistência de folha em função da espessura para amostras de PEDOT:PSS impressas por spray, fixando radiação UV com comprimento de onda de 380 nm.

Fig. 46: a) Gráfico de absorvância em função do comprimento de onda para amostras de ZnO impressas por spray pyrolysis com diferente número de camadas. No inset a linearização da absorvância pelo número de camadas. b) Foto das amostras apresentadas, em ordem de 6 a 30 camadas.

Fig. 47: Gráfico de profundidade de penetração da luz em função do comprimento de onda para três amostras igualmente preparadas de ZnO.

Fig. 48: a) Gráfico de I versus t para o dispositivo Al/ZnO/Al com dois pulsos de UV, aplicando tensão constante de 10 V, b) ajuste teórico do tempo de subida em vermelho e c) do tempo de decaimento em vermelho.

Fig. 49: a) Gráfico de I versus comprimento do canal para uma tensão de 2 V em um dispositivo resistivo Al/ZnO/Al no escuro e sob irradiação UV, b) linearização da corrente no escuro e c) linearização da corrente sob irradiação UV.

Fig. 50: Ilustração especificando as dimensões: largura- w , comprimento- l e espessura- h , do filme de ZnO depositado por spray. Elaborado pelo autor.

Fig. 51: a) Corrente elétrica em função da tensão para amostra de Al/ZnO/Al sob diferentes valores de irradiância de um LED de 355 nm a 2 cm de distância e b) o mesmo gráfico na escala log-log.

Fig. 52: Fotocorrente em função da irradiância do LED na escala log-log para o dispositivo resistivo Al/ZnO/Al.

Fig. 53: a) Gráfico de I versus V de um diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS no escuro e sob irradiação UV. No inset um diagrama de bandas de energia para esse diodo. b) Gráfico de I versus V em escala semi-logarítmica.

Fig. 54: Gráficos de $dV/d\ln I$ versus I e $H(I)$ versus I para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS a) no escuro e b) sob irradiação UV.

Fig. 55: Gráfico de I versus V em escala semi-logarítmica do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS no escuro e sob irradiação UV após um ano de envelhecimento.

Fig. 56: Esquema representando a condensação capilar da água no espaçamento entre grãos em função do aumento da UR. Elaborado pelo autor.

Fig. 57: a) Gráfico de I versus V do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS em diferentes URs. b) A mesma curva em escala semi-logarítmica.

Fig. 58: Representação do movimento dos elétrons ao longo de um filme de ZnO pela aplicação de um campo elétrico externo a) em vácuo, b) em baixos valores de UR e c) em elevados valores de UR. Elaborado pelo autor.

Fig. 59: Razão de retificação e $V_{turn-on}$ em função do percentual de UR para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS, considerando I_{direta} e $I_{reversa}$ em ± 1.0 V.

Fig. 60: a) Altura da barreira Schottky e b) corrente elétrica, ambos em função da porcentagem de UR para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS, em 1,5 V.

Fig. 61: Diagrama de bandas de energia da junção PEDOT:PSS/ZnO e a mudança na altura da barreira Schottky devido a umidade. Elaborado pelo autor.

Fig. 62: a) Resistência em série em função do percentual de UR obtida por ambas às equações do método de Cheung. b) Resistência dinâmica em função da tensão em ambiente úmido e seco.

Fig. 63: a) Gráfico de I versus V em escala log-log para diferentes valores de UR, b) inclinação em função do percentual de UR.

Fig. 64: a) Capacitância em função da frequência para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS em diferentes % de UR e b) a capacitância em função da UR para frequência de 10 Hz.

Fig. 65: Curva de saída para um EGFET de ZnO, variando a tensão no gate entre 0,5 e 2,0 V, com passo de 0,25 V.

Fig. 66: a) Curva de transferência para um EGFET de ZnO, aplicando 1 V entre fonte de dreno, b) curva de corrente de fuga para o mesmo EGFET.

Fig. 67: a) Curva de transferência para um EGFET de ZnO, aplicando 1 V entre fonte de dreno, no escuro e sob iluminação UV para diferentes irradiâncias, b) curva de corrente de fuga no escuro e sob iluminação UV para diferentes irradiâncias.

Fig. 68: Curva de $I_{DS}^{1/2} - V_{GS}$ para um EGFET de ZnO, aplicando 1 V entre fonte e dreno.

Fig. 69: a) Razão on/off e razão I_{UV}/I_{escuro} em função da irradiância para um EGFET de ZnO. b) Tensão de threshold e mobilidade de saturação em função da irradiância para um EGFET de ZnO.

Fig. 70: a) Curva de transcondutância em função da V_{GS} para o EGFET de ZnO no escuro e sob iluminação UV com diferentes irradiâncias e $V_{DS} = 1V$. b) Curva de transcondutância em função da irradiância quando aplicado 0,4 V no gate de um EGFET de ZnO, c) Curva de subthreshold swing em função da irradiância.

Fig. 71: Gráfico de I versus V do diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em escala semi-logarítmica. No inset a mesma curva em escala linear.

Fig. 72: a) Gráficos de $dV/d\ln I$ e $H(I)$ versus I , b) gráfico do método de Norde generalizado e c) curva de resistência dinâmica.

Fig. 73: Capacitância e $1/C^2$ em função da tensão para o diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Fig. 74: Gráfico de I versus V do diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no escuro e sob irradiação UV em escala semi-logarítmica.

Fig. 75: Curva de I versus t em escala semi-logarítmica para o diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com três pulsos de UV profundo, aplicando tensão constante de -5 V.

Fig. 76: Ilustração das conexões para medida em um a) diodo convencional, b) entre o terceiro contato e o contato ôhmico e c) no diodo acoplado. Elaborado pelo autor.

Fig. 77: Gráfico de I versus V do diodo Schottky convencional de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no escuro e sob irradiação UV em escala semi-logarítmica.

Fig. 78: a) Curva de I versus V para o diodo Schottky acoplado no escuro e com diferentes tensões no terceiro eletrodo. No inset: circuito equivalente que representa o diodo Schottky acoplado. b) curva de tensão de ligação em função da tensão aplicada ao terceiro eletrodo. c) curva de I versus V para o diodo Schottky acoplado em escala semi-logarítmica, no escuro e sob irradiação UV profundo com diferentes tensões no terceiro eletrodo. d) Fotocorrente em função da tensão no terceiro eletrodo para $V = -10V$.

Fig. 79: Simulação 2D do perfil do potencial elétrico para um diodo Schottky acoplado em polarização reversa: $V = -0,2V$ and $V_{third} = 1V$. Essa simulação foi realizada em parceria com a Swansea University que possui direito do software COMSOL.

Fig. 80: a) Curva de I versus V normalizada para o diodo Schottky acoplado em escala semi-logarítmica, no escuro com diferentes tensões no terceiro eletrodo e o zoom da corrente no escuro b) curva de I versus V normalizada para o diodo Schottky acoplado em escala semi-logarítmica, sob irradiação UV com diferentes tensões no terceiro eletrodo e o zoom da corrente sob irradiação.

Fig. 81: Curva de I versus V para o diodo Schottky acoplado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no escuro e sob iluminação com luz visível, em escala semi-logarítmica e com diferentes tensões aplicadas ao terceiro eletrodo.

Fig. 82: a) Curva de I versus t para o diodo Schottky acoplado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no escuro e sob irradiação UV e os ajustes para o tempo de subida e de decaimento, para diferentes tensões no terceiro eletrodo. b) tempo de subida e fotocorrente em função da tensão no terceiro eletrodo.

Fig. 83: Responsividade, eficiência quântica externa (η/EQE) e detectividade em função da tensão no terceiro eletrodo para o diodo Schottky acoplado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Fig. 84: Responsividade em função da detectividade para o nosso resultado e para diferentes resultados da literatura apresentados na Tab. VIII.

LISTA DE TABELAS

Tab. I: Percentual de UR de acordo com o meio de controle de UR.

Tab. II: Comparação do nosso resultado com diferentes trabalhos na literatura para o ZnO puro.

Tab. III: Parâmetros extraídos do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS utilizando o método de Cheung.

Tab. IV: Literatura do contato ZnO/PEDOT:PSS ao longo dos anos.

Tab. V: Mudança nos valores dos parâmetros do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS após envelhecimento.

Tab. VI: Mudança nos valores dos parâmetros do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS, obtidos pelo método de Cheung, após envelhecimento.

Tab. V: Variação dos parâmetros do EGFET de ZnO para diferentes irradiâncias.

Tab. VI: Parâmetros do diodo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ extraídos pelo método de Cheung e de Norde generalizado.

Tab. VII: Comparação dos parâmetros de performance do diodo Schottky convencional, do diodo Schottky acoplado com $V_{Third} = 0V$ e com $V_{Third} = 9V$, como fotodetector de UV profundo.

Tab. VIII: Comparação das figuras de mérito dos fotodetectores do presente trabalho com a literatura.

SUMÁRIO

1. Apresentação	18
2. Introdução	18
3. Aspectos teóricos	25
3.1. O diodo Schottky	25
3.2. Contato ôhmico	30
3.3. Método de Cheung e Norde	32
3.4. Interação do diodo com a radiação	34
3.5. Transistor de efeito de campo	36
3.6. Espectro de absorvância	42
3.7. Método de quatro pontas	43
4. Materiais e métodos	45
4.1. Materiais	45
4.2. Métodos	48
5. Resultados e Discussão	62
PARTE 1 – Estudo de diodos Schottky na configuração Al/ZnO/PEDOT:PSS e suas aplicações	62
5.1. Análise estrutural de filmes de ZnO depositados por spray	62
5.2. Análise da morfologia dos filmes de ZnO e PEDOT:PSS depositados por spray	63
5.3. Perfilometria e espectroscopia UV-vis dos filmes de ZnO e PEDOT:PSS	66
5.4. Propriedades elétricas do dispositivo Al/ZnO/Al no escuro e sob irradiação UV	70
5.5. Variação da irradiância no dispositivo Al/ZnO/Al	76
5.6. Caracterização elétrica do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS	78
5.7. Envelhecimento do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS	83
5.8. Estudo dos efeitos da umidade no diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS	85
PARTE 2 – Estudo do EGFET na configuração ITO/ZnO/CHE/ITO e sua aplicação como fotodetector UV.	93
5.9. Transistor de efeito de campo com eletrólito de gate (EGFET) de ZnO e sua fotodeteção	93
PARTE 3 – Estudo do diodo Schottky de β-Ga₂O₃ e sua aplicação como fotodetector UV.	101
5.10. Caracterização elétrica do diodo Schottky de β -Ga ₂ O ₃	102
5.11. Capacitância do diodo Schottky de β -Ga ₂ O ₃	104
5.12. Caracterização elétrica do diodo Schottky de β -Ga ₂ O ₃ sob UV profundo	105
5.13. O diodo Schottky convencional e o diodo Schottky acoplado	106
6. Considerações finais	119
Referências	121

1. APRESENTAÇÃO

A presente dissertação de mestrado refere-se às atividades desenvolvidas na execução do projeto intitulado “Desenvolvimento de um fotodetector UV usando um diodo Schottky e um transistor à base de ZnO por *spray pyrolysis*”, com bolsa FAPESP pelo aluno Douglas Henrique Vieira sob a orientação do Prof. Dr. Neri Alves (Proc. Nº 2018/04169-3) junto ao Laboratório de Sensores e Dispositivos Orgânicos (LaDSOr) da UNESP-FCT campus Presidente Prudente, em concordância com a linha de pesquisa em “Processamento de Materiais, Desenvolvimento de Dispositivos e Aplicações” do programa de mestrado em ciência e tecnologia de materiais (POSMAT) - UNESP. Nesse texto estão apresentados os resultados da pesquisa na íntegra o que inclui o período de mestrado-sanduiche com bolsa BEPE na Universidade de Bangor – País de Gales, onde o aluno pesquisou sob orientação do Prof. Dr. Jeffrey Kettle no projeto intitulado “*Study of β -Ga₂O₃ Schottky diode parameters for solar-blind applications*” (Proc. Nº 2019/14366-3).

2. INTRODUÇÃO

A exposição moderada à radiação ultravioleta (UV) é essencial para a vida humana por ser a principal fonte de vitamina D, prevenir o raquitismo e também auxiliar na profilaxia matando germes [1]. Em contraste, seu excesso pode causar queimaduras, alterações imunológicas, neoplasias, envelhecimento precoce da pele, envelhecimento da lente ocular e câncer de pele, sendo que este último é um dos maiores problemas atuais de saúde pública. A exposição à radiação UV é considerada causa de aproximadamente 65 % dos casos de câncer do tipo melanoma e 90 % dos demais casos de câncer de pele [2–4]. Tais efeitos não se restringem apenas a saúde humana, mas também afetam as safras, a construção civil e demais setores da sociedade. Portanto, existe uma demanda por pesquisas que tenham foco no estudo do monitoramento da exposição à radiação UV, sobretudo em países tropicais e subtropicais que são expostos a elevados índices dessa radiação [5].

A radiação UV pode ser classificada, de acordo com o comprimento de onda de seus fótons, em: UVA (320 – 420 nm), UVB (280 – 320 nm) e UVC (100 – 280 nm). Também é comum utilizar o termo “UV profundo” para radiações com comprimento de onda menores que o UVA. Ressalta-se que 95 % da radiação UV proveniente do Sol [6] tem comprimentos de ondas no espectro de UVA e possui elevada capacidade de penetração na pele humana, atingindo a derme. O UVB é parcialmente absorvido pela camada de ozônio e tem capacidade de penetrar a epiderme, já o UVC é, em geral, absorvido pela camada de ozônio [4], conforme ilustra a **Fig. 1**.

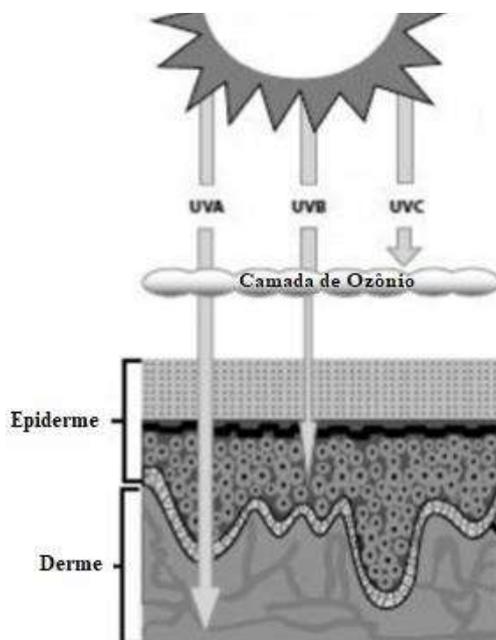


Fig. 1: Penetração da radiação ultravioleta solar na atmosfera e na pele humana. Adaptado de [4].

Com o advento da eletrônica impressa, é apresentada à fascinante possibilidade de desenvolver sensores que monitorem a exposição à radiação UV através de circuitos eletrônicos impressos em larga escala, que sejam baratos, finos, leves, flexíveis e que possam ser fixados em peças de vestuário ou de adorno, ou ainda impressos em embalagens ou cartões inteligentes. Para além das características dos dispositivos, ressalta-se que a eletrônica impressa é uma eletrônica de baixo custo de implementação, isto é, ela não exige investimentos muito maiores do que o necessário para montar uma gráfica de boa qualidade, existente em todas as cidades médias. Sendo assim, é

atrativo para implementação de pequenas empresas que visem produzir dispositivos e circuitos através de programas de apoio a pequenas empresas, formando *spin-offs*.

A eletrônica impressa representa um dos setores da eletrônica alternativa ao silício e é previsto que o mercado para esta eletrônica cresça de \$41.2 bilhões em 2020 para \$74 bilhões em 2030 [7]. Este fato motiva pesquisas visando não somente as futuras aplicações propriamente ditas, mas também o desenvolvimento de novos materiais, novas arquiteturas e novos métodos buscando produzir dispositivos adequados a esta nova demanda. A eletrônica impressa, usando técnicas tão simples quanto impressão por *roll-to-roll* [8], usada para imprimir jornais, gera um forte apelo de mercado. É notório que e-books e jornais online têm tomado parte considerável do público do material impresso, então adaptar o mesmo maquinário, usado em impressão gráfica, para a produção de dispositivos é um modo de redirecionar parte dessa indústria.

No contexto apresentado são necessários materiais de baixo custo que possam ser processados por solução e depositados por impressão. Dentre esses materiais, os óxidos semicondutores à base de zinco (ZnO [9], IZO [10], AZO [11])¹ têm sido extensivamente usados devido aos seus elevados valores de mobilidade. O ZnO é um semicondutor do tipo-n que se destaca pela possibilidade de ser processado a partir de soluções de nanopartículas suspensas, ou obtido a partir de precursores que podem ser processados por solução, como o acetato de zinco dihidratado [12]. Ele pode ser obtido em diversas nanoestruturas, como nanopartículas [13], nanofios [14], nanobastões [15], nanoplacas [16], nanotubos [17] e também como filmes finos com estrutura cristalina [18]. Diferentes nanoestruturas possibilitam diferentes valores de razão área/volume, de rugosidade de superfície dos filmes, dentre outros parâmetros que são pertinentes de serem manipulados conforme a aplicação. O ZnO possui um *band gap* de 3,35 eV [19] que corresponde a um comprimento de onda no espectro de UVA (320 – 400 nm), tornando-o amplamente utilizado como sensor para essa faixa de radiação [20–22]. A deposição de uma solução de ZnO pode ser feita

¹ ZnO – óxido de zinco; IZO – óxido de zinco dopado com índio; AZO – óxido de zinco dopado com alumínio

através de variadas técnicas de impressão como: *ink-jet* [23], *screen printing* [9], *doctor blade* [20] e *spray pyrolysis* [24].

Para o monitoramento de radiações com energia em comprimento de onda inferiores a faixa de 320 nm destaca-se o óxido de gálio (Ga_2O_3), que tem sido reportado como camada ativa em diversos dispositivos, como: diodos Schottky [25], transistores [26], células solares [27], sensor de gás [28] e LEDs [29]. Esse material apresenta um valor de *breakdown* (E_b) muito grande, de 8 MV/cm, o que é vantajoso por permitir a redução do tamanho do dispositivo e permitir o aprimoramento do nível de integração dos módulos de energia [30]. Além disso, tem um largo *band gap*, de cerca de 4,9 eV [31]. Esse valor corresponde ao segundo maior *gap* entre os semicondutores, depois do diamante [31] e equivale a um comprimento de onda no espectro de UV profundo [32]. Além disso, esse material é transparente ao espectro visível², eliminando a necessidade de uso de filtros [33] e atingindo altos valores de taxa de rejeição à luz visível [34,35].

A radiação UV pode ser monitorada através de diversos dispositivos. Destacam-se os diodos [36] e transistores [37]. A fabricação de diodos Schottky é uma opção atrativa por ser geometricamente simples e apresentar rápida resposta associada a baixos valores de corrente no escuro [38]. Para fabricação desse dispositivo são necessários: um contato ôhmico, uma camada ativa semicondutora e um contato Schottky. Os metais mais utilizados para formar contato Schottky com o ZnO são Au [39], Pd [40] and Pt [41] pois possuem elevados valores de função trabalho. Já para o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ os metais mais utilizados para formar contato Schottky são Ir, Pd, Pt, Ag e Au [42] e existe uma dificuldade muito grande em se obter contatos ôhmicos para esse material devido ao seu largo *band gap* e presença de estados superficiais não desejados. Em geral, poucos desses metais apropriados para contato Schottky podem ser processados como tintas ou são muito caros para adaptar para eletrônica impressa. Sendo assim, para viabilizar a produção de dispositivos totalmente impressos e baratos torna-se conveniente recorrer a condutores orgânicos, como o poli(3,4-

² Tradução livre do inglês para o termo “*solar-blind*”

etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) que é um polímero condutor de alta transparência e larga função trabalho ($\sim 5,2$ eV).

O PEDOT:PSS tem sido usado como eletrodo para injeção de buracos em diversos dispositivos [38,43,44]. Sua transparência na região do UV permite produzir diodos sensores de radiação em arquitetura sanduiche sem que a luz seja bloqueada. O PEDOT:PSS é permeável ao oxigênio [45], o que é uma característica importante, pois parcela considerável da fotocorrente presente no ZnO, quando iluminado com UV, é devido a absorção e dessorção de moléculas de oxigênio na interface [46]. Além disso, o uso de PEDOT:PSS para formar um contato Schottky, ao invés de outros metais, tem sido reportado na literatura como uma maneira de resolver problemas com estados superficiais e difusão de íons metálicos na camada semicondutora, o que resulta em um abaixamento da altura da barreira Schottky e uma elevada corrente de fuga [47].

O emprego de transistores como sensores de radiação UV também é muito atrativo, pois permite a análise de múltiplas variáveis que sofrem influência dessa radiação, tais como: razão on/off, mobilidade, transcondutância, tensão de *threshold* e nas figuras de mérito (*figure of merit*, FOM) mais tradicionais para fotodetectores como: responsividade, eficiência quântica e detectividade. O maior desafio para produzir tais transistores impressos está em diminuir as altas tensões de operação e aumentar a corrente de saída, que ainda é muito baixa, e para atingir esse objetivo atua-se em duas frentes: i) aumentar a capacitância do dielétrico para disponibilizar maior quantidade de cargas para condução e, portanto, maiores correntes para menores tensões; ii) diminuir a tensão de operação ao aumentar a razão W/L. Baseando-se na primeira abordagem, é interessante produzir transistores de efeito de campo com eletrólito no *gate* (*Electrolyte-gated Field Effect Transistor*, EGFET) pois a alta capacitância da dupla camada elétrica do eletrólito, geralmente na ordem de $1-10 \mu F/cm^2$, excede a capacitância dos dielétricos convencionais de alta constante dielétrica como o Ta₂O₅ [48] permitindo que os transistores operem na faixa de $V < 0.5 V$ [49]. Além disso, os EGFETs são mais versáteis em termos de conformação e facilidade de manufatura. É

muito mais fácil depositar um eletrólito gel sobre o semicondutor do que obter um filme isolante de alguns nanômetros. Estes aspectos os tornam compatíveis com a eletrônica impressa e também com a eletrônica vestível, permitindo produzir dispositivos em fios e tecidos [50].

Trabalhar com dispositivo requerem cuidados, pois a umidade do ar pode afetar negativamente tanto os métodos de fabricação industrial quanto as medidas em laboratório, se não forem tomadas medidas adequadas [51]. Dispositivos como sensores resistivos, capacitivos e de efeito de campo apresentam alterações em sua resposta em função da umidade relativa (UR), devido às características encontradas em materiais cerâmicos, semicondutores e poliméricos usados como camada ativa nesses sensores [52]. O efeito da umidade pode se dar em alterações das propriedades elétricas como resistividade, capacitância e razão de retificação para o caso de diodos [53]. Também podem produzir instabilidade, ruído e degradação. Sensores resistivos têm seu comportamento fortemente dependente da mudança de resistência elétrica, enquanto sensores do tipo diodo Schottky têm seu comportamento fortemente dependente das mudanças na altura da barreira Schottky (ϕ_b), isto é, na interface metal-semicondutor. Encontrar uma maneira de controlar a altura da barreira em um contato Schottky pode maximizar o desempenho do sensor [54], e essa barreira é altamente influenciada pela absorção/dessorção de oxigênio molecular [55], assim como por moléculas de água.

Pode-se citar como materiais que se destacam como sensores de umidade, o WO_3 , ZnO , SnO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 [56], os quais têm atraído muita atenção devido à sua estabilidade química, estabilidade física, baixo custo e boa sensibilidade [52,57]. Em particular o ZnO é um forte candidato para sensores de umidade, gás hidrogênio e de acetona [58–60]. A interação das moléculas de água com o ZnO pode produzir efeitos que variam conforme o tipo de nanoestruturas. Por exemplo, para os nanobastões de ZnO a resistência aumenta com a UR e para as nanopartículas de ZnO com tamanho entre 2 e 100 nm o comportamento é inverso, ou seja, a resistência do sistema diminui com a UR [61].

No contexto apresentado, o desenvolvimento da presente dissertação de mestrado foi motivado pela possibilidade de imprimir dispositivos utilizando a técnica de deposição por spray, bem como a aplicação desses dispositivos como fotodetectores de radiação UV. Foram fabricados e estudados: dispositivo resistivo de ZnO, diodo Schottky de ZnO com eletrodo impresso de PEDOT:PSS, diodo Schottky de β -Ga₂O₃ e transistores do tipo EGFET de ZnO com eletrólito íon-gel a base de celulose e lítio. Para além das aplicações como sensor de radiação, o diodo Schottky de ZnO também foi aplicado ao estudo de umidade relativa. Foram estudados parâmetros da fabricação dos dispositivos bem como foram realizadas caracterizações elétricas, ópticas, estruturais e morfológicas com intuito de compreender a física do funcionamento dos dispositivos.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 O diodo Schottky

O funcionamento do diodo Schottky é governado pelos fenômenos de transporte em uma junção metal-semicondutor que lhe garantem caráter retificador. Ferdinand Braun foi quem descobriu, em 1874, o efeito retificador desse tipo de junção [62]. Em 1931, com base na teoria de bandas dos sólidos, Alan Wilson formulou a teoria de transporte em semicondutores [63]. Mas foram Walter Schottky e Nevill Mott, em 1938, os responsáveis por explicar a formação de uma barreira de potencial a partir de cargas espaciais estáveis no semicondutor, o que posteriormente, em 1942, foi aprimorado por Hans Bethe, resultando no modelo de emissão termiônica [64]. Existem diversos tipos de diodo, cada qual se baseia em um diferente fenômeno físico decorrente das propriedades dos materiais utilizados e das junções formadas em sua fabricação. Podem ser citados como exemplos os diodos: de junção p-n, Schottky, Zener e túnel. Em destaque, o diodo Schottky requer menores valores de tensão para ligar ($V_{turn-on}$), cerca de 0,2 – 0,3 V, enquanto diodos de junção p-n requerem em torno de 0,7 V [65].

Considere um semicondutor do tipo-n e um metal com elevada função trabalho. Esses materiais podem ser representados em um diagrama de energia, conforme ilustrado na **Fig. 2**. Nessa situação os materiais estão separados por vácuo, sem contato físico ou elétrico. Pode-se definir a função trabalho do metal (ϕ_m) como a diferença entre as energias do nível do vácuo (E_o) e do nível de Fermi (E_F), isto é:

$$\phi_m = E_o - E_F \quad (1)$$

e a função trabalho do semicondutor (ϕ_s) pode ser definida de forma análoga. Pode-se definir, também, a afinidade eletrônica (χ) do semicondutor como a diferença entre as energias do nível do vácuo e da banda de condução (E_c), isto é:

$$\chi = E_o - E_c. \quad (2)$$

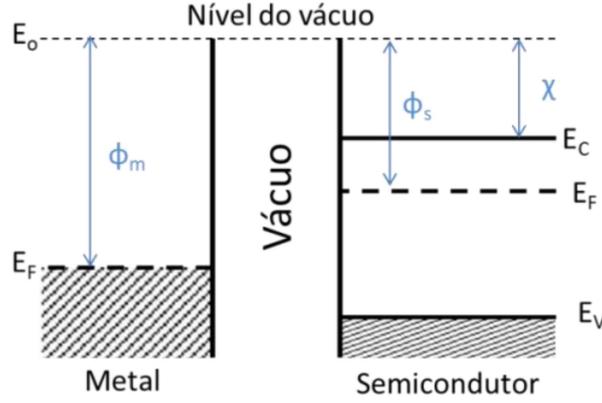


Fig. 2: Diagrama de energia para um metal e um semicondutor separados por vácuo, indicando as funções trabalho, afinidade eletrônica e níveis de energia. Elaborada pelo autor.

Quando o metal e o semicondutor são colocados em contato, a diferença entre os níveis de Fermi é compensada pela transferência de elétrons do semicondutor para o metal de modo que o nível de Fermi do semicondutor se alinhe ao do metal, causando uma inclinação na banda de energia e estabelecendo um equilíbrio termodinâmico. A situação de equilíbrio pode ser representada pelo diagrama de energia da **Fig. 3**.

Os elétrons que migram do semicondutor para o metal deixam em seu lugar buracos fazendo com que seja formada uma região de depleção na interface, cuja largura (W) varia com aplicação de um potencial externo V e é dada por:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_o\varepsilon_s}{qN_A} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)}, \quad (3)$$

sendo ε_s a constante dielétrica do semicondutor, ε_o é a permissividade elétrica do vácuo, N_A a densidade de portadores, k é a constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$), q a carga elementar do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) e T a temperatura.

Devido a inclinação das bandas no semicondutor é formada uma barreira de potencial chamada de potencial de *built-in* (qV_{bi} , sendo que V_{bi} é chamado de tensão de *built-in*) [64], definida pela diferença entre a função trabalho do metal e do semicondutor, isto é:

$$qV_{bi} = \phi_m - \phi_s, \quad (4)$$

essa barreira impede que elétrons migrem do semiconductor para o metal. Em contrapartida os elétrons no metal “veem” uma barreira de potencial chamada de barreira Schottky (ϕ_b) cuja amplitude é a diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semiconductor, isto é:

$$\phi_b = \phi_m - \chi. \quad (5)$$

Usando as equações (2) e (4) pode-se reescrever a equação (5) como

$$\phi_b = qV_{bi} + (E_c - E_F). \quad (6)$$

Essa barreira não é afetada por um potencial externo, porém, ela não é exatamente fixa, pois pode sofrer alterações devido a efeito de carga imagem, estados interfaciais e demais fatores [64].

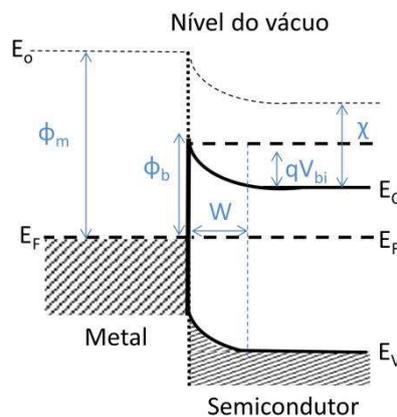


Fig. 3: Diagrama de energia para a junção metal-semicondutor, identificando a largura da região de depleção e os potenciais de built-in e de Schottky. Elaborada pelo autor.

A distribuição dos portadores de carga em um diodo Schottky, em função da energia, pode ser descrita pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$n_j(E, T) = \frac{g_j}{e^{E_j - \mu_i / kT} + 1} \quad (7)$$

onde g_j é o número de estados com energia E_j e μ_i é o potencial químico. A distribuição de Fermi-Dirac aproxima-se da distribuição de Maxwell-Boltzmann quando são satisfeitas uma das duas

condições: $e^{E_j - \mu/kT} \gg 1$ ou $E_j - \mu \gg kT$, isto é, quando em baixa densidade de partículas ou em alta temperatura. Sendo a distribuição de Maxwell-Boltzmann, dada por:

$$Z(E, T) = \sum_j g_j e^{-E_j/kT} \quad (8)$$

onde $Z(E, T)$ é a função de partição que depende da temperatura T e do número de estados g_j com energia E_j [66]. A energia térmica dessa distribuição confere aos elétrons a probabilidade de assumir valores superiores aos do nível de Fermi quando a temperatura for $T > 0$. Em temperatura ambiente o potencial de *built-in* é significativamente maior que kT , sendo assim os elétrons no semiconductor não tem energia suficiente para atravessar as barreiras de potencial. Porém, a ação de um potencial externo pode deslocar o nível de Fermi do semiconductor. Na **Fig. 4**, são apresentados os diagramas de bandas de energia para o diodo Schottky sobre um potencial externo, sendo que no item **(a)** é apresentado o deslocamento das bandas quando o diodo está em polarização direta e no **(b)** quando em polarização reversa. Entende-se como polarização direta a aplicação de uma tensão positiva (+V) no contato metálico e como reversa a aplicação de uma tensão negativa no mesmo contato (-V).

Quando em polarização direta, a partir de uma determinada tensão, elétrons passam a migrar do semiconductor para o metal, formando uma corrente elétrica $I_{m \rightarrow s}$, ao passo que $I_{s \rightarrow m}$ será muito baixa [64]. Isto ocorre, pois o potencial externo é oposto à barreira qV_{bi} reduzindo o potencial efetivo ($V_{bi} - V$), enquanto a barreira ϕ_b não é alterada.

Quando em polarização reversa a corrente elétrica diminui drasticamente, pois, o potencial externo se soma a barreira qV_{bi} , resultando em seu aumento ($V_{bi} + V$). Neste caso, um diodo ideal, sob polarização reversa, apresentaria corrente elétrica igual a zero. No caso de um diodo real, a corrente elétrica é negligenciável por ser muito próxima de zero, isto é, muito menor que a corrente sob polarização direta.

A figura de mérito que avalia o quão negligenciável é a corrente reversa ($I_{reversa}$) em relação à corrente direta (I_{direta}), é a razão de retificação (RR), dada por:

$$RR = \frac{I_{direta}}{I_{reversa}}. \quad (9)$$

Sendo assim, quanto mais baixa for $I_{reversa}$ e quanto maior for I_{direta} , melhor será o desempenho do diodo como retificador de corrente elétrica.

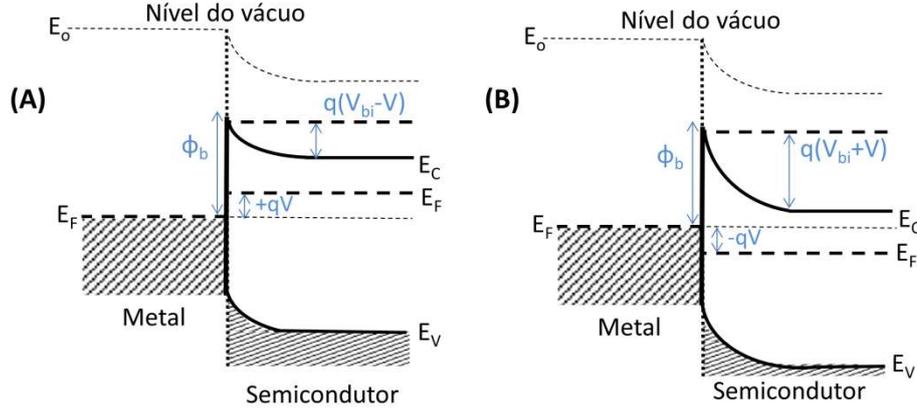


Fig. 4: a) Polarização direta para um semicondutor tipo-n. b) Polarização reversa para um semicondutor do tipo-n. Elaborada pelo autor.

A corrente elétrica que atravessa um diodo Schottky, quando submetido a V , é governada pela seguinte equação [65]:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV_d}{kT}\right) - 1 \right] \quad (10)$$

Onde V_d é a tensão no diodo e I_s é a corrente de saturação dada por:

$$I_s = AA^*T^2 \left[\exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \right] \quad (11)$$

sendo que A é a área efetiva do diodo e A^* a constante efetiva de Richardson. Essa constante efetiva é diferente para cada material e é dada pela constante de Richardson $\left(A^* = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3}\right)$ vezes um fator de correção. Em geral, encontra-se o valor dessa constante em um gráfico de $\ln(I_s/T^2)$ em função de $1/T$, considerando que:

$$\ln\left(\frac{I_s}{T^2}\right) = \ln(AA^*) - \frac{q\phi_b}{kT}. \quad (12)$$

Para muitos materiais esse valor já é bem conhecido e pode ser facilmente encontrado na literatura.

Pode-se esboçar o comportamento de corrente elétrica em função do potencial aplicado através de uma curva de corrente em função da tensão (I versus V) considerando a Eq. 10. Na Fig. 5a é apresentado o esboço da curva de I versus V para um diodo Schottky (em verde) em comparação com a mesma curva para um diodo de junção p-n (em azul). Na Fig. 5b é apresentado o mesmo esboço, para o diodo Schottky, em escala semi-logarítmica.

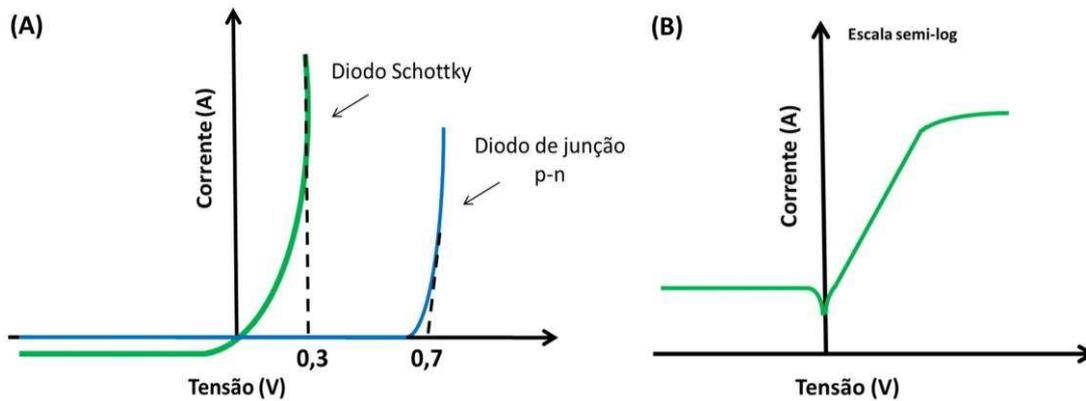


Fig. 5: a) Comparação entre a curva ideal de um diodo Schottky e de um diodo de junção p-n. b) Curva de um diodo Schottky em escala semi-logarítmica. Elaborada pelo autor.

3.2. Contato ôhmico

Uma das junções metal-semicondutor em um diodo Schottky apresenta barreiras de potencial (Schottky e *built-in*), garantindo ao contato um caráter retificador, esse contato é responsável por coletar elétrons, para um semicondutor do tipo-n, e é chamado de contato Schottky. Porém, para o funcionamento do diodo, é necessário que o dispositivo tenha também um contato metal-semicondutor responsável pela injeção dos elétrons no semicondutor. É desejável que esse contato seja não-retificador, isto é, apresente caráter linear em curvas de I versus V , o qual é chamado de contato ôhmico [67]. Para que isso ocorra, em um semicondutor do tipo-n, a sua função trabalho deve ser maior ou igual a função trabalho do metal, conforme ilustra a Fig. 6a. Nesse caso, elétrons fluem do metal para o semicondutor de modo que o nível de Fermi do semicondutor se alinhe ao do metal, causando uma inclinação na banda de energia e estabelecendo um equilíbrio

eletrodinâmico, sendo que essa inclinação não impede a passagem de corrente elétrica uma vez que ela não forma uma barreira de potencial bloqueante, conforme ilustra **Fig. 6b**.

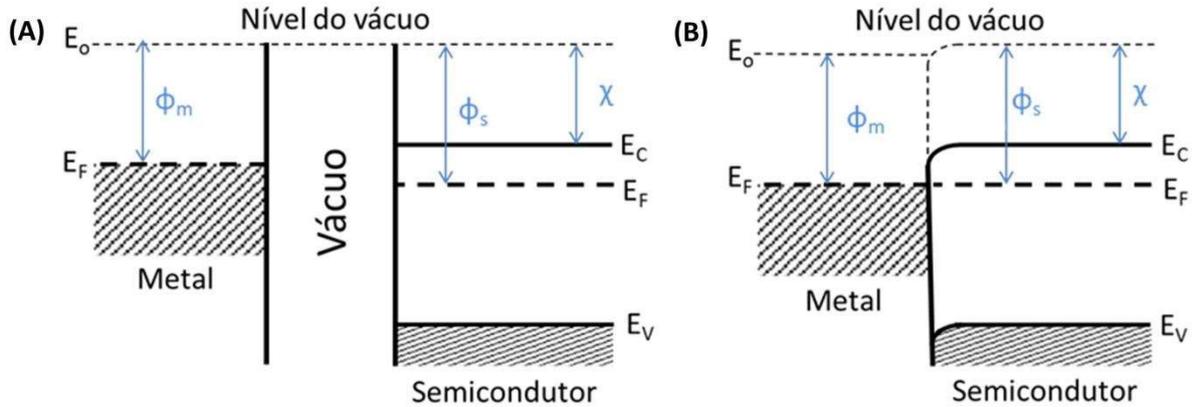


Fig. 6: Diagramas de bandas para a) um metal e um semicondutor do tipo-n separados por vácuo, b) imediatamente após a junção formando um contato ôhmico. Elaborada pelo autor.

Algumas junções metal-semicondutor podem apresentar caráter não-retificador mesmo que a função trabalho do metal seja maior que a do semicondutor. Esse caso ocorre quando o semicondutor é altamente dopado, apresentando uma densidade de portadores que excede 10^{19} portadores/cm³, assim a barreira formada é tão fina que o tunelamento quântico torna-se o mecanismo de condução dominante [68]. Isto é, a barreira existe porém não impede efetivamente a passagem de corrente elétrica. Esse processo é representado na **Fig. 7**, sendo no item (a) representado a barreira para dopagem moderada e no item (b) para alta dopagem.

Os contatos podem apresentar características não ideais, de modo que possa ser associada, ao diodo, uma resistência série (R_S). Além disso, processos internos não ideais no semicondutor podem também ser representados por uma resistência em paralelo (R_{SH})³. Na **Fig. 8** é apresentado o circuito equivalente que representa essa associação, relacionando o diodo real com o ideal. A qualidade do contato ôhmico dependerá da resistência de contato e pode ser obtida por

$$R = \left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=0} \quad (13)$$

³ SH - do inglês “shunt resistance”.

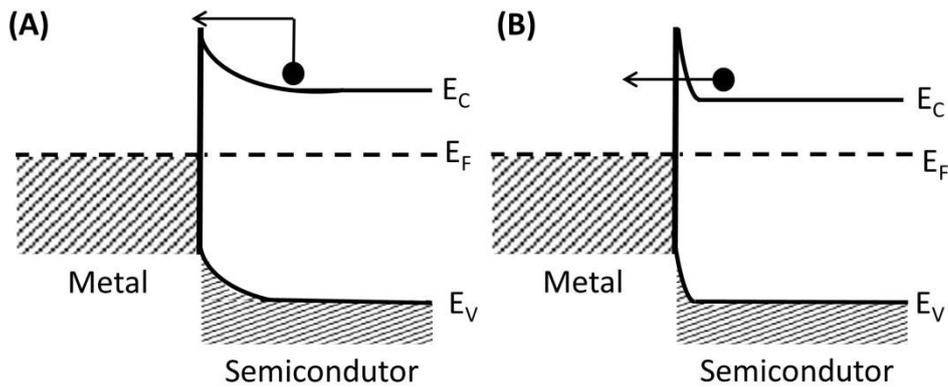


Fig. 7: Diagrama de bandas do contato metal-semicondutor ilustrado as situações: a) de baixa dopagem, com menos de 10^{17} portadores/cm³ e b) altamente dopado, com mais de 10^{19} portadores/cm³. Elaborado pelo autor.

O gráfico de dV/dI vs V em um diodo apresenta dois platôs, um em polarização direta que indica a resistência em série, e um em polarização reversa que indica a resistência em paralelo [69]. A resistência de contato pode ser atribuída a defeitos interfaciais, contaminação, formação de uma camada fina de óxido entre o metal e o semicondutor, interdifusão não uniforme do metal no semicondutor formando uma intercâmara, dentre outros fatores [68].

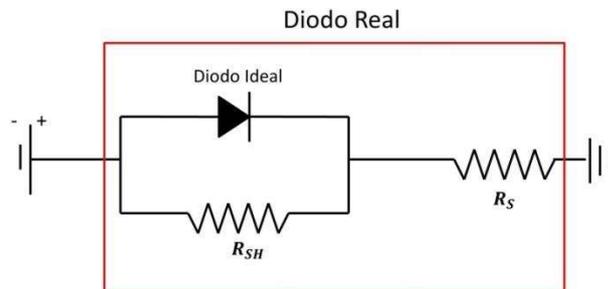


Fig. 8: Circuito equivalente do diodo real como a associação de uma resistência em paralelo e outra em série com o diodo ideal.

3.3 Método de Cheung e método de Norde generalizado

A Eq. 10 descreve o comportamento da corrente elétrica em função da tensão para um diodo ideal, seguindo a teoria de emissão termiônica. Porém, os diodos reais desviam do comportamento ideal, de modo que se faz necessário acrescentar, a essa equação, um fator de correção adimensional chamado de fator de idealidade (n). Além disso, ao considerar que $V_d > 3kT/q$ e que

o diodo real pode ser representado pela associação entre o diodo ideal e uma resistência em série (R_s), a **Eq. 10** pode ser reescrita como:

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right) \right], \quad (14)$$

onde a tensão no dispositivo é dada por $V_d = V - IR_s$, isto é, a resistência em série representa uma queda de potencial. Elevados valores de R_s fazem com que o comportamento do diodo real desvie do ideal [70]. Se o fator de idealidade for unitário ($n = 1$) isto significa que o processo de condução pode ser totalmente representado pelo mecanismo de emissão termiônica. No entanto, se o fator de idealidade é maior que a unidade ($n > 1$) outros processos também podem contribuir para a condução do diodo.

O fator de idealidade, a resistência em série e a altura da barreira Schottky são três dos principais parâmetros de um diodo Schottky. Cheung e Cheung [71] desenvolveram um método para poder extrair esses parâmetros a partir de medidas de corrente elétrica em função da tensão. Ao derivar e manipular algebricamente a **Eq. 14** obtém-se:

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = n \frac{kT}{q} + IR_s \quad (15)$$

o que permite plotar um gráfico de $dV/\ln(I)$ em função de I cuja inclinação é R_s e o intercepto no eixo y é $n \frac{kT}{q}$.

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da **Eq. 14** obtém-se que

$$\ln I = \ln I_o + \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right). \quad (16)$$

e ao manipular essa expressão, considerando que a corrente de saturação dada pela **Eq. 11**, é fácil ver que:

$$V - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) = IR_s + n\phi_b, \quad (17)$$

Cheung renomeou a expressão $V - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right)$ como sendo a função $H(I)$ e assim obteve:

$$H(I) = IR_s + n\phi_b \quad (18)$$

de modo que ao plotar $H(I)$ em função de I o intercepto no eixo y nos fornece n e a inclinação permite confirmar o valor de R_s .

Outro famoso método para obter os parâmetros do diodo Schottky é o método de Norde generalizado. Este método foi apresentado por Norde e generalizado por Bohlin [72] para ser usado em caso de diodos não ideais. Pode-se calcular a altura da barreira Schottky e a resistência em série através de dados de medidas de corrente por tensão, usando a seguinte equação:

$$F(V) = \frac{V}{\alpha} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right), \quad (19)$$

onde $F(V)$ é a chamada função de Norde e α é uma constante arbitrária maior que n . O gráfico de $F(V)$ versus V apresenta um mínimo em $(F(V_o, \alpha), V_o)$, de onde pode-se obter os valores da altura da barreira Schottky por:

$$\phi_b = F(V_o, \alpha) + \left(\frac{\alpha - n}{n}\right) \left(\frac{V_o}{\alpha} - \frac{kT}{q}\right), \quad (20)$$

e a resistência em série por:

$$R_s = \frac{(\alpha - n)kT}{qI_o}. \quad (21)$$

Sendo I_o o valor de corrente no mínimo V_o .

3.4 Interação do diodo Schottky com a radiação

Quando um diodo Schottky é irradiado com fótons, três principais processos distintos podem ocorrer, conforme ilustrado na **Fig. 9**. Estes processos são:

- i) Efeito fotoelétrico: elevação do nível energético de elétrons do eletrodo metálico permitindo que atravessem a barreira de potencial;
- ii) Efeito fotovoltaico: geração de pares elétron-buraco na região de depleção de largura W , que são separados devido ao potencial interno;

- iii) Fotocondutividade: geração de pares elétron-buraco no volume do semicondutor, ou na área de exposição à atmosfera.

Estes processos resultam num aumento de corrente elétrica que depende da intensidade da radiação incidente, do comprimento de onda, da arquitetura do dispositivo e dos materiais utilizados [73]. O fotodiodo opera em polarização reversa, uma vez que nessa polarização a corrente elétrica é muito baixa no escuro e, quando sob iluminação, a fotocorrente se soma a corrente de saturação reversa, diminuindo a razão de retificação do dispositivo. Isso permite que o fotodiodo possa ser ligado a um atuador, convertendo o sinal elétrico fotogerado em uma ação como emitir luz ao ligar um LED. Pode-se quantificar a perda de retificação na presença de luz fazendo a razão entre a corrente elétrica quando sob iluminação e a corrente quando no escuro (I_{luz}/I_{escuro}).

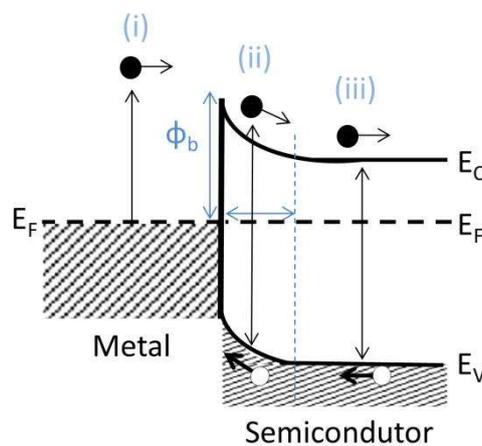


Fig. 9: Processos estimulados pela luz em uma junção Schottky: i) efeito fotoelétrico, ii) efeito fotovoltaico, iii) fotocondutividade. Elaborado pelo autor com base em: [73].

Os diodos podem ser fabricados em diferentes arquiteturas, sendo as mais comuns: a arquitetura sanduiche e a planar representados, respectivamente, na **Fig. 10**. A escolha da arquitetura pode valorizar determinado aspecto do dispositivo como a superfície de contato, a superfície de exposição ou o volume do semicondutor. O tamanho dos eletrodos modifica a área efetiva do dispositivo, que influencia diretamente na corrente de saturação, pois são parâmetros diretamente proporcionais (conforme mostrado na **Eq. 11**). Para exemplificar este aspecto, são mostrados na

Fig. 10 duas configurações comparativamente. Na **Fig. 10a** tem-se uma maior superfície de contato e na **Fig. 10b** uma maior superfície de exposição, isso considerando que os eletrodos são opacos. Um tópico muito explorado na literatura é a busca por eletrodos transparentes [74,75] e permeáveis a gás [45], pois permitem conciliar alta superfície de contato com uma maior superfície de exposição à radiação. Além disso, eletrodos transparentes permitem que os fótons atinjam a região de depleção entre o contato Schottky e o semicondutor.

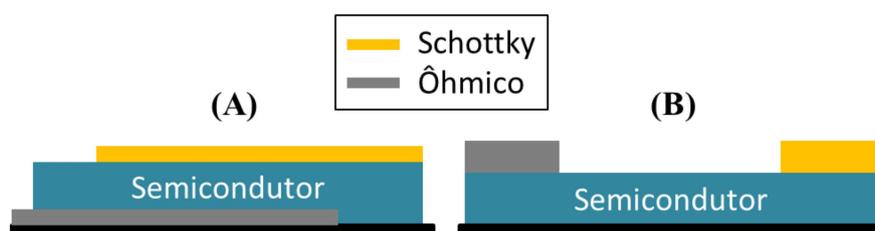


Fig. 10: Arquiteturas para diodo Schottky: a) arquitetura sanduiche e b) arquitetura planar. Elaborado pelo autor.

Além dos processos de interação física entre o diodo Schottky e a radiação, supracitados, pode-se ter processos de interação química, que desencadeiam reações pela interação com a radiação. Um dos efeitos que se pode citar é a reação de óxido-redução (reação redox) do material, que altera as propriedades elétricas do dispositivo e, portanto, altera a corrente elétrica. Um exemplo de efeitos químicos induzindo alterações no diodo é descrito por Natali *et al* que reportaram detecção de pulsos de luz em um comprimento de onda no infravermelho (1280 nm) pela reação redox a partir de um fotodetector planar [76].

3.5 Transistor de efeito de campo

Os transistores de efeito de campo (*Field-Effect Transistors*, FETs) constituem uma classe de transistores cujo princípio básico de funcionamento consiste em modular a corrente elétrica no canal semicondutor entre fonte e dreno através de um campo elétrico gerado por um terceiro eletrodo, chamado *gate*, separado do semicondutor por um dielétrico. Mais especificamente, vamos

tratar dos FETs na configuração de filmes finos (*Thin-Film Transistor*, TFT). Esses transistores podem ser fabricados por diversas configurações, no entanto, nesta sessão para efeito de discussão dos princípios básicos de funcionamento adota-se a seguinte configuração: fonte e dreno na base, *gate* no topo e semiconductor tipo-n, como ilustrado na **Fig. 11**.

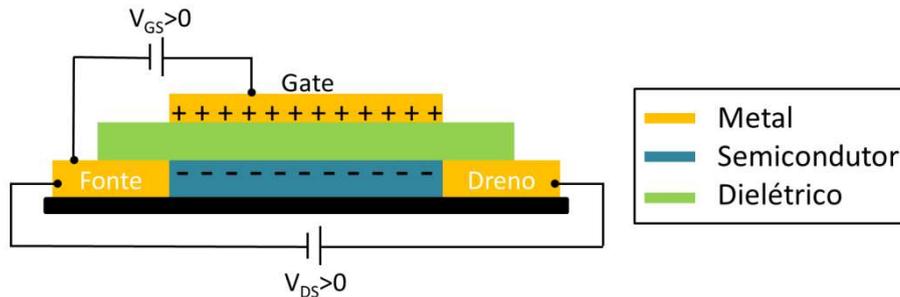


Fig. 11: Ilustração da estrutura de um TFT com fonte e dreno na base e gate no topo. Elaborado pelo autor.

Ao aplicar uma tensão positiva entre os eletrodos de fonte e dreno (V_{DS}) e zero no eletrodo de *gate* ($V_{GS} = 0$), uma corrente elétrica muito baixa flui entre os eletrodos, devido à baixa condutividade da camada semicondutora, nessa condição o dispositivo está no estado desligado. Ao aplicar uma tensão negativa no eletrodo de *gate* ($V_{GS} < 0$) os elétrons são repelidos da interface deixando o semiconductor em depleção resultando também em uma corrente elétrica muito baixa, pois não há disponibilidade de portadores móveis. Porém, ao aplicar uma tensão positiva no eletrodo de *gate* ($V_{GS} > 0$) portadores de carga negativo são atraídos para interface do semiconductor com o dielétrico, criando um canal de condução entre os eletrodos de fonte e dreno, isto é, será formada uma corrente elétrica elevada, e quando essa corrente atingir a saturação diz-se que o dispositivo está no estado ligado. Sendo assim, os TFTs operam em regime de acumulação e a carga induzida no canal (Q) é dada por:

$$Q = CV_{GS} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} V_{GS} \quad (22)$$

onde C é a capacitância, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do material, A é a área do canal e d a espessura do dielétrico. Por essa equação, nota-se que para induzir

uma maior densidade de portadores no canal e, conseqüentemente, obter maiores valores de corrente elétrica, torna-se necessário produzir dielétricos muito finos e com alta constante dielétrica, de modo a aumentar sua capacitância.

Na **Fig. 12** é apresentado um diagrama de bandas ilustrando a mudança nos níveis de energia entre o metal, dielétrico e semicondutor para cada polarização no *gate* citada acima. Tem-se que: **a)** para $V_{GS} = 0$ é formada uma condição de equilíbrio com banda planas (*flat-band*), isto é, os níveis de Fermi do metal e do semicondutor estão alinhados; **b)** para $V_{GS} < 0$ o nível de Fermi no semicondutor desloca-se causando a inclinação das bandas de valência e de condução de modo que os elétrons são repelidos da interface, criando a região de depleção e; **c)** para $V_{GS} > 0$ o nível de Fermi no semicondutor desloca-se no sentido oposto, de modo que a inclinação das bandas permite a acumulação de elétrons na interface dielétrico/semicondutor.

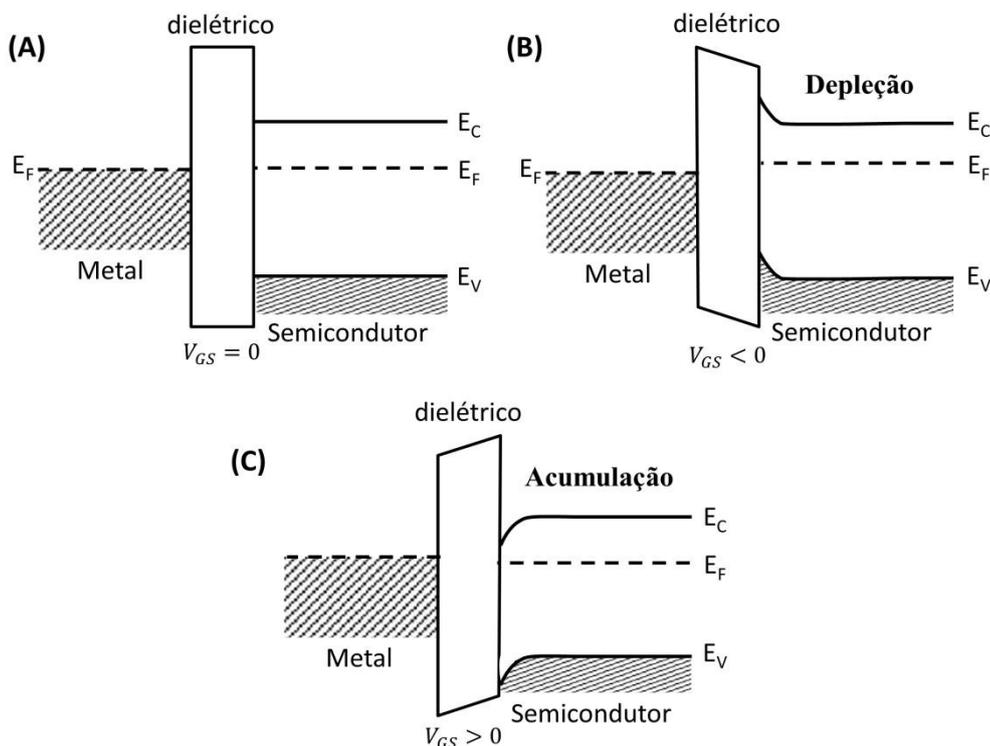


Fig. 12: Diagramas de bandas para a) $V_{GS} = 0$, b) $V_{GS} < 0$ e c) $V_{GS} > 0$. Elaborada pelo autor.

O perfil de operação do transistor é avaliado através das curvas de saída (I_{DS} versus V_{DS}) e de transferência (I_{DS} versus V_{GS}). A curva de saída para uma dada tensão de *gate* constante é governada por um conjunto de equações que descrevem o comportamento do transistor para cada regime. Considere então que o *gate* forneça uma tensão $V_{GS} > V_{TH}$, sendo V_{TH} a tensão limiar de chaveamento. Na **Fig. 13** é representado um esquema ilustrando como a densidade de carga é alterada no canal para cada regime e como isso influencia no formato da curva de saída.

Quando $V_{DS} \ll V_{GS} - V_{TH}$, o decréscimo da densidade de carga é pequeno o suficiente para que a densidade de carga se mantenha uniforme ao longo do canal. Esse regime é governado pela seguinte equação:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C (V_{GS} - V_{TH}) V_{DS}, \quad (23)$$

sendo μ a mobilidade de efeito de campo, W o comprimento e L a largura do canal semiconductor. A corrente elétrica que flui no canal é diretamente proporcional à diferença de potencial e, por essa razão, diz-se que o transistor está operando em regime linear.

Quando V_{DS} se aproxima de V_{GS} a densidade de carga deixa de ser uniforme ao longo do comprimento do canal, apresentando uma curvatura, nessa região diz-se que o transistor está operando no regime não linear. Esse comportamento compreende a região até $V_{DS} = V_G - V_{TH}$, onde é atingido o chamado *pinch-off*, um ponto onde a densidade de cargas na camada de acumulação próxima à região do eletrodo de dreno é nula. Esse regime é governado pela seguinte equação:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C \left[(V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (24)$$

Quando $V_{DS} > V_{GS} - V_{TH}$ o *pinch-off* se moverá para mais próximo do eletrodo de fonte, formando uma região de depleção muito fina entre o *pinch-off* e o eletrodo de dreno. Nessa condição a corrente elétrica atingirá um valor de saturação ($I_{DS,sat}$), i.e., terá um valor constante para todos os valores de V_{DS} seguintes. Esse regime é governado pela seguinte equação:

$$I_{DS,sat} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (25)$$

sendo μ_{sat} a mobilidade de saturação. Note que a raiz quadrada da corrente de saturação será proporcional à tensão no *gate*, de modo que ao construir um gráfico de $I_{DS}^{1/2}$ em função de V_{GS} ($I_{DS}^{1/2}$ versus V_{GS}) a inclinação dessa curva será $(WC\mu_{sat}/2L)^{1/2}$, assim pode-se calcular a mobilidade de saturação sabendo os dados da geometria do transistor e a capacitância do dielétrico.

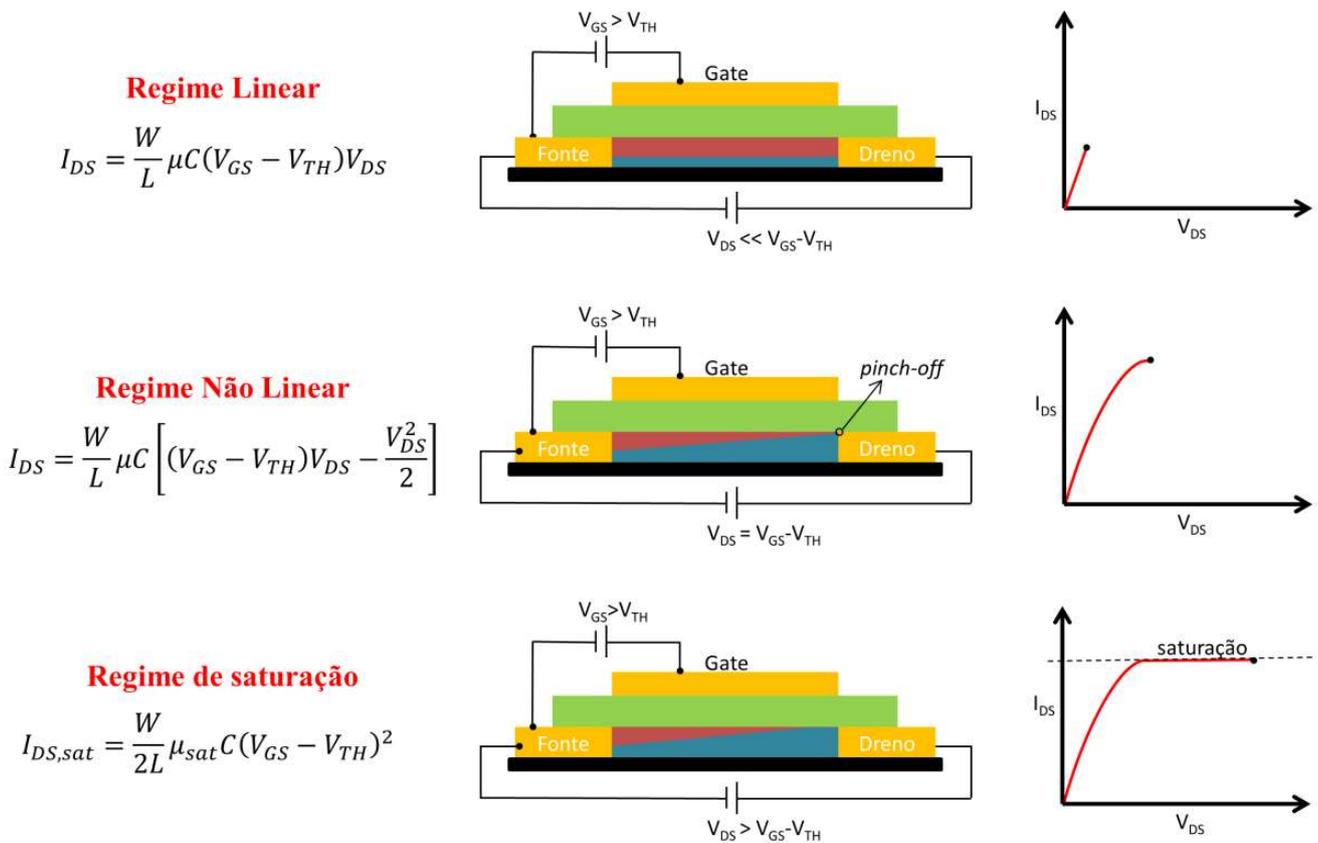


Fig. 13: Ilustrações da distribuição de carga no canal (destacado na cor vinho) para cada regime e sua respectiva representação na curva de I_{DS} versus V_{DS} com $V_{GS} > V_{TH}$ constante. Elaborado pelo autor.

O perfil da curva de saída é alterado, em amplitude, conforme varia a tensão no *gate*, como representado na **Fig. 14a**. Pode-se avaliar essa mudança a partir de um gráfico de corrente entre fonte e dreno em função da tensão no *gate* (I_{DS} versus V_{GS}), essa curva recebe o nome de curva de transferência, representada em escala log na **Fig. 14b**.

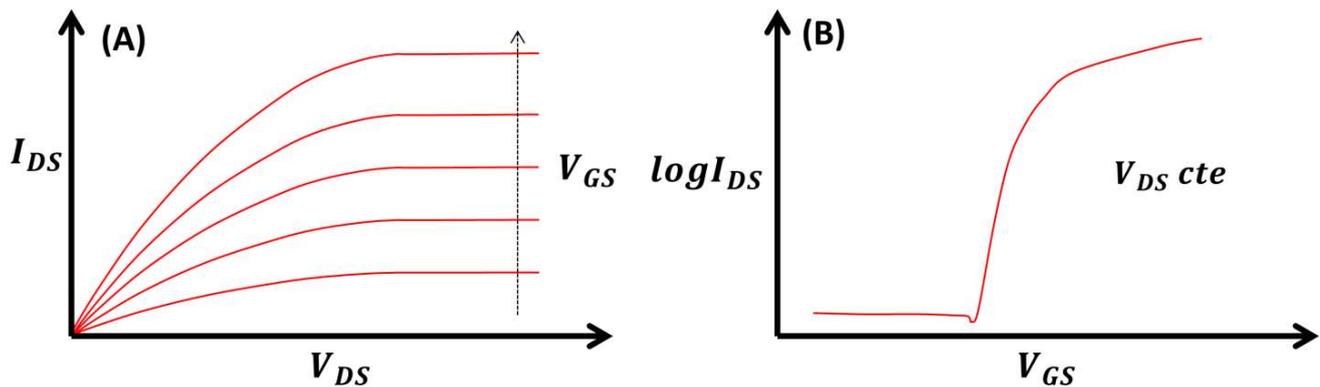


Fig. 14: Principais curvas de um transistor: a) Curva de saída e b) curva de transferência. Elaborada pelo autor.

A partir dessas curvas podem ser extraídos os principais parâmetros do transistor, são eles:

- **Razão On/Off ($I_{on/off}$)** – É a razão entre a corrente no estado ligado (ao atingir o máximo) e a corrente no estado desligado (quando $V_{GS} < V_{TH}$). Indica a performance de chaveamento do transistor, quanto maior a razão, mais eficaz é o chaveamento. Alta corrente no estado desligado também pode indicar alta dopagem no canal ou corrente de fuga. A corrente de fuga pode ser avaliada em uma curva de I_{GS} versus V_{GS} .
- **Tensão de Threshold (V_{TH})** – A tensão de *threshold* é a tensão na qual o transistor passa a operar, entrando no regime de acumulação. Esse valor é obtido quando se extrapola para zero a parte linear da corrente em uma curva de $I_{DS}^{1/2}$ versus V_{GS} .
- **Mobilidade de saturação (μ_s)** – representa o quão rápido os portadores de carga majoritários conseguem se mover no material quando o transistor está operando em regime de saturação.

Pode ser calculada por:

$$\mu_s = \frac{\left(\frac{d\sqrt{I_{DS,sat}}}{dV_{GS}}\right)^2}{\frac{1}{2}C\frac{W}{L}}. \quad (26)$$

Esse valor é obtido quando se calcula a inclinação da parte linear da corrente elétrica em uma curva de $I_{DS}^{1/2}$ versus V_{GS} .

- **Transcondutância (g_m)** – é taxa na qual a corrente do dreno é efetivamente modulada pela tensão de *gate*, isto é:

$$g_m = \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}}. \quad (27)$$

3.6 Espectro de absorbância

A partir de espectroscopia UV-vis são obtidos espectros de absorbância. A forma mais comum de realizar as medidas de espectroscopia é incidir perpendicularmente sobre a amostra um feixe de luz de intensidade I_o que é transmitido para o interior do filme de espessura l , e medir a intensidade da luz após passar pela amostra, conforme ilustra a **Fig. 15a**. Ao atravessar o material, a intensidade dos fótons incididos pela fonte deve decair exponencialmente em função da distância (x) segundo a lei de Lambert-Beer [77], isto é,

$$I(x) = I_o e^{-\alpha x}, \quad (28)$$

sendo que α é o coeficiente de absorbância do meio ($\alpha = 2,303 A_b/l$). Na **Fig. 15b** é apresentado um esboço gráfico desse decaimento. O logaritmo da razão entre a intensidade de luz incidente (I_o) e a intensidade de luz que emerge do filme (I_e) é definida como absorbância

$$A_b = \log\left(\frac{I_o}{I_e}\right) = \alpha cl \quad (29)$$

onde c é a concentração. Através da absorbância pode-se obter os valores de transmitância ($A_b = -\log T$) e de profundidade de penetração da luz⁴ ($\delta = 1/\alpha$), os quais dependem das propriedades do material e do comprimento de onda utilizado. Por exemplo, a maioria dos metais submetidos à irradiação UV, tem profundidade de penetração da ordem de 10 nm [78].

⁴ Do inglês *penetration depth*. Também pode ser encontrado na literatura como penetração óptica (*optical penetration*) ou profundidade de absorção (*absorption depth*).

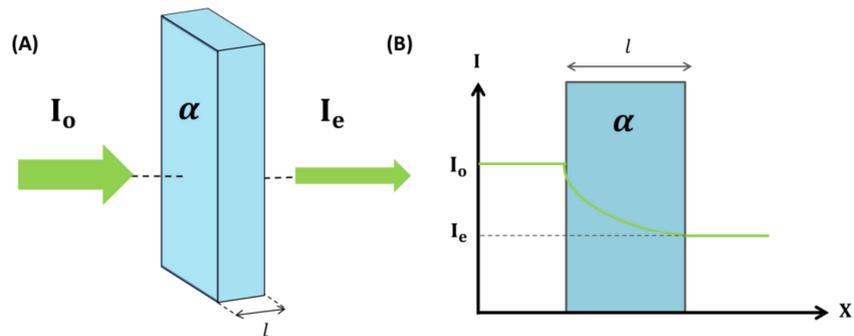


Fig. 15: a) Ilustração de uma medida de absorvância em uma amostra de coeficiente de absorvância α e b) um esboço gráfico da diminuição da intensidade de luz ao atravessar a amostra conforme a lei de Lambert-Beer. Elaborada pelo autor.

3.7 Método de quatro pontas

O método de quatro pontas foi proposto originalmente por Wenner em um artigo intitulado “*Bulletin of the Bureau of Standards*” em 1915 [79] e posteriormente adaptado para o estudo de materiais semicondutores por Valdes em 1952 [80]. Esse método tornou-se o mais amplamente utilizado para a determinação da resistência de folha de condutores metálicos e semicondutores, em especial na caracterização de filmes ultrafinos e monocamadas [81]. A resistência de folha é mensurada através de quatro contatos por pressão dispostos sobre a amostra. Entre dois dos contatos é injetada corrente elétrica e entre os outros dois é medida a tensão. Para a abordagem desta dissertação considera-se apenas os contatos alinhados e igualmente espaçados por uma distância "s", conforme ilustra a **Fig. 16**, onde a corrente é injetada nos dois contatos externos e a tensão é medida nos dois contatos internos.

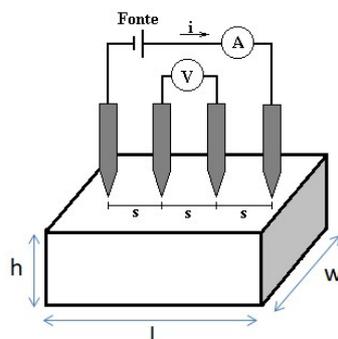


Fig. 16: Ilustração de uma medida de quatro pontas e as dimensões do filme. Adaptado de [81].

A resistividade elétrica (ρ) é definida como a razão entre o campo elétrico e a densidade de corrente elétrica no material ($\rho = E/J$), e representa o quanto um material impõe dificuldade à

passagem de corrente elétrica em um circuito DC. Materiais que apresentarem resistividade independente do campo em temperatura constante são denominados ôhmicos, isto é, respeitam as leis de Ohm ($dR = \rho dl/A$ e $V = RI$). Ao realizar a medida de resistência de folha, como ilustrado na **Fig. 16**, os contatos de pressão se comportam como fontes em uma distribuição circular de corrente em uma área $A = 2\pi lh$. Considerando isso, ao integrar $dR = \rho dl/A$ sobre o comprimento entre os dois eletrodos internos, que são ambos fontes de correntes de mesma intensidade mas em direções opostas, haverá sobreposição das correntes e, conseqüentemente, $R = V/2I$ [82] o que resulta em

$$\frac{\rho}{h} = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad (30)$$

Pela lei de Ohm pode-se escrever também a resistência em função do produto da largura do filme (w) pela sua espessura (h), sendo assim, vem que

$$R = \frac{\rho l}{A} = \frac{\rho l}{wh} \quad (31)$$

A razão l/w é chamada razão de aspecto e define o número de quadrados dispostos no filme (N_{\square}) de modo que

$$R = \rho \frac{N_{\square}}{h} \quad (32)$$

e ao dividir ambos os termos da equação por N_{\square} obtém-se que

$$\frac{R}{N_{\square}} = \frac{\rho}{h} = R_{\square} \quad (33)$$

onde define-se que a razão entre a resistividade e a espessura do filme representa a resistência de folha (R_{\square}) dada em Ohms por quadrado (Ω/\square). A resistência de folha pode ser escrita em termos da lei de Ohm se for considerado um fator de correção geométrico (F), isto é, $R_{\square} = F V/I$. Para a disposição linear considerada anteriormente o fator F é dado por $\pi/\ln 2$ [83] obtendo assim a expressão

$$R_{\square} = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \approx 4,53 \frac{V}{I}, \quad (34)$$

como previsto pela **Eq. 30**.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais e métodos utilizados na produção dos dispositivos e em sua caracterização.

4.1 MATERIAIS

- **Óxido de Zinco (ZnO)**

Foram obtidos filmes de ZnO por pirólise utilizando uma solução de um precursor orgânico, o acetato de zinco dihidratado, adquirido pela Sigma-Aldrich. A solução foi preparada em duas concentrações.

1. **Concentração 1:** 219 mg de acetato de zinco dihidratado foram adicionados a 10 ml de álcool isopropílico. Em seguida diluiu-se 0,06 ml de etalonamina (estabilizante). A função do estabilizante é prevenir reações de metátese prematuras e auxiliar na hidrólise para formação do ZnO [84]. Essa solução foi agitada à 60°C durante uma hora para tornar-se homogênea.
2. **Concentração 2:** 400 mg de acetato de zinco dihidratado foram adicionados a 10 ml de álcool isopropílico. Em seguida diluiu-se 0,06 ml de etalonamina (estabilizante). Essa solução foi agitada à 60 °C durante uma hora para tornar-se homogênea.

Na **Fig. 17** é representada a estrutura química do ZnO. Esse material pode ser obtido em diversas estruturas, conforme o método usado em seu processamento, sendo uma das mais comuns à estrutura cristalina hexagonal chamada wurtzita, com orientação preferencial em (002) [24,85]. Detalhes do processo de deposição dos filmes são mostrados no item métodos.

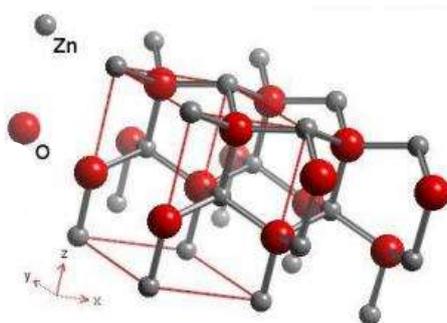


Fig. 17: Ilustração da estrutura química do ZnO. Adaptado de [86].

- **PEDOT:PSS**

Foi utilizada uma solução de PEDOT:PSS “*conductive grade*”, dispersa em água deionizada com percentual de concentração de massa química de 1,3 %, adquirido pela Sigma-Aldrich. Não foi feito acréscimo de solventes, utilizando-se de uma solução concentrada. Na **Fig. 18** é representada a estrutura química do PEDOT:PSS. Em geral, esse material apresenta uma estrutura regular *pristine* [87]. Detalhes do processo de deposição dos filmes são mostrados no item métodos.

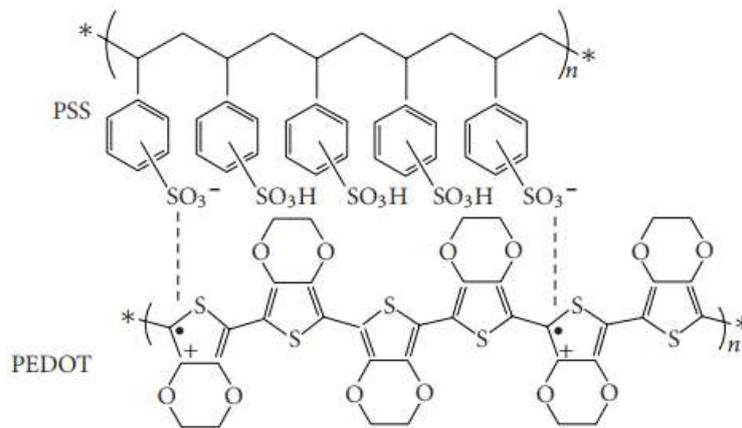


Fig. 18: Ilustração da estrutura química do PEDOT:PSS. Fonte: [88].

- **Eletrólito de celulose e lítio**

Como dielétrico para transistores de ZnO foi utilizado um eletrólito do tipo ion-gel à base de celulose e lítio (CHE) produzidos a partir de dissolução da celulose microcristalina em solução aquosa com ureia. Esse eletrólito é um *hydrogel-stickers*, isto é, possui consistência gelatinosa que permite ser cortado em faixas e colocado manualmente na posição de interesse, mantendo boas propriedades, compatibilidade com substratos flexíveis, estabilidade térmica e química, além de ser um material *eco-friendly* com uma fonte de matéria prima muito abundante na natureza. Esse material foi produzido e publicado por cientistas da Universidade de Lisboa e apresenta boa estabilidade, capacitância específica de dupla camada de $5 \mu F/cm^2$, ~ 1 mm de espessura e condutividade iônica de $\sim 10^{-3} S/cm$ [89]. Na **Fig. 19** é representada uma foto do eletrólito.

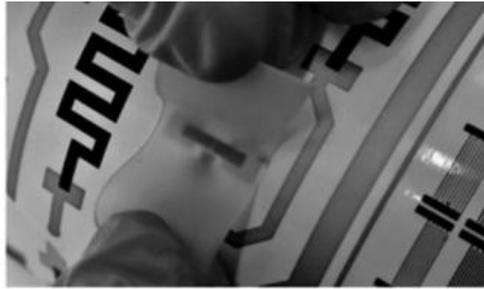


Fig. 19: Foto do eletrólito íon-gel de celulose e lítio (CHE). Fonte: [89].

- **Óxido de Gálio Beta (β -Ga₂O₃)**

Wafers de β -Ga₂O₃ com espessura de 0,5 mm, face polida e obtida por EFG (*Edge-defined Film-fed Growth*) foram adquiridas da Tamura Corporation[®]. O wafer foi crescido tendo Sn como dopante utilizando concentração de $8,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Para sua limpeza foi utilizado acetona, isopropanol e gás nitrogênio, seguida de aquecimento à 150 °C durante 10 minutos para evaporação de solventes remanescentes. Esse material foi tratado e disponibilizado pela Universidade de Swansea em colaboração para produção de dispositivos à base de Ga₂O₃. Na **Fig. 20** é representada a estrutura química do β -Ga₂O₃. A fase β é a mais estável, quimicamente e termodinamicamente, sendo a mais usada em dispositivos eletrônicos [28]. A estrutura eletrônica desse material possui banda de valência composta por orbitais p de O e banda de condução composta por orbitais s de Ga, o que torna a dopagem tipo n, devido à incorporação de impurezas não intencionais, um processo fácil [90]. Detalhes do processo de produção de diodos utilizando esse material estão mostrados no item métodos.

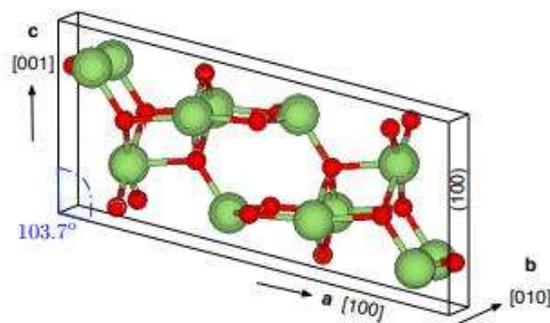


Fig. 20: Ilustração da estrutura química do β -Ga₂O₃ sendo os átomos de Ga representados em verde e os átomos de O em vermelho. Fonte: [91].

- **Materiais para controle de umidade**

Sais são compostos iônicos que, em um sistema fechado, têm capacidade de manter a umidade relativa (UR) em equilíbrio. A capacidade dos sais em absorver umidade depende da temperatura [92]. Para o presente trabalho, a UR foi controlada utilizando os sais: cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e cloreto de sódio (NaCl). Além disso, foram utilizados outros materiais como meio de controle: algodão úmido e sílica gel azul. As amostras, também, foram medidas em ambiente, utilizando um higrômetro para obtenção da UR.

Na **Tab. I** é apresentada a porcentagem de UR para cada meio de controle de umidade, quando em temperatura ambiente. O sistema foi mantido fechado por uma hora antes de iniciar quaisquer medidas para garantir que fosse alcançado o equilíbrio.

Tab. I: Percentual de UR de acordo com o meio de controle de UR.

Meios de controle	sílica gel azul	$MgCl_2$	higrômetro	NaCl	algodão molhado
UR (%)	13	32,5	39,0	75,3	83

4.2 MÉTODOS

- **Limpeza dos substratos e deposição de eletrodos**

Lâminas de microscópio foram limpas utilizando enxague com água deionizada e detergente neutro. Em seguida, foram colocadas em banho ultrassônico por 30 minutos em água deionizada para retirar eventuais resíduos. Esse procedimento foi repetido três vezes para garantir a eficácia do processo e então foram levadas para mais um banho ultrassônico de cinco minutos em acetona. Por fim, foram armazenadas em álcool etílico até o uso.

As lâminas de microscópio foram cortadas no tamanho 2,5 x 1,5 cm. Sobre estes substratos foram metalizados 50 nm de alumínio (Al) por evaporação térmica em vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) utilizando uma evaporadora Edwards Auto 306, mostrada na **Fig. 21a**. Essa deposição foi realizada com máscara de sombra da Ossila Ltd para obter um padrão de eletrodos com diferentes comprimentos de canal entre a fonte e o dreno. Na **Fig. 21b** é apresentada a geometria da máscara de

sombra de acordo com os dados fornecidos pelo produtor, os diferentes comprimentos de canal são: 0,03 mm, 0,04 mm, 0,05 mm, 0,06 mm e 0,08 mm, respectivamente.

Os substratos de vidro com eletrodos de alumínio foram utilizados na fabricação dos dispositivos resistivos e de diodos Schottky de ZnO. Para os transistores de ZnO foram utilizados substratos de vidro recoberto com eletrodos interdigitados de ITO da Ossila Ltd, com dimensão de 2,0 cm x 1,5 cm. Na **Fig. 21c** é apresentado o padrão dos eletrodos, sendo que a espessura do ITO é de 100 nm, resistência de folha de $20 \Omega/\square$ e razão $W/L = 600$ (30 mm / 50 μm).

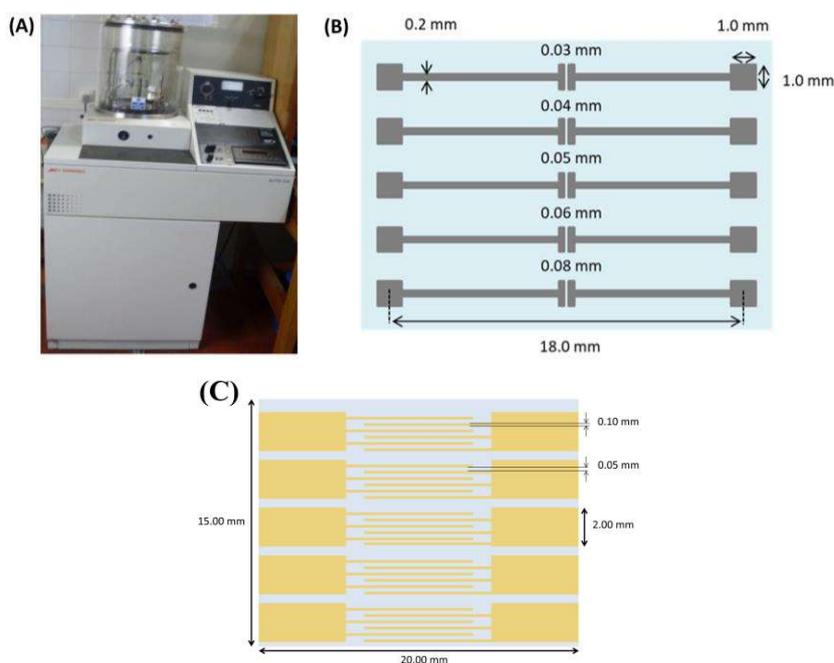


Fig. 21: a) Foto da Evaporadora Edwards modelo Auto 306 FTM6. b) Ilustração da geometria da máscara de sombra da Ossila Ltd. c) Ilustração com as dimensões dos eletrodos interdigitados de ITO da Ossilla Ltd. Elaborado pelo autor com base em: [93].

Contatos de 20 nm de titânio recoberto por 100 nm de ouro (Ti/Au) foram depositados nas wafers de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ através de deposição física a vapor (PVD). Após a deposição do eletrodo, a amostra foi submetida a um recozimento térmico rápido (RTA) a 400 °C por um minuto em atmosfera de nitrogênio a uma pressão de aproximadamente 1 mbar.

Um dos maiores desafios para a fabricação de dispositivos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ é conseguir um bom contato ôhmico. Higashiwaki *et al* relataram o primeiro transistor de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ usando Ti/Au

como contato ôhmico [31], mas para atingir esta condição foi necessário o uso de corrosão iônica reativa (RIE). Bae *et al* relataram que este mesmo contato Ti/Au também pode ser retificador [94]. Esse último afirma que as propriedades de contato dependem da atmosfera na qual o material é recozido, pois é altamente dominado pela formação de vacâncias de oxigênio. A altura da barreira também parece ser afetada pelos estados da interface e impurezas [30]. Foi demonstrado que o recozimento moderado (~ 400 °C) melhora o comportamento ôhmico do Ti/Au [95], porém Carey *et al* relataram que Ti/Au (20 nm / 80 nm) pode apresentar comportamento Schottky de alta resistência mesmo se recozido a 300, 400, 500 e 600 °C [96]. Sendo assim, embora todos os contatos Ti/Au depositados nesse trabalho tenham sido preparadas na amostra simultaneamente, nem todas tiveram as mesmas características, sendo que alguns assumiam caráter ôhmico e outros Schottky, o que permitiu fabricar um diodo cujos contatos são do mesmo material e o que domina a formação da barreira são os estados interfaciais.

- **Deposição por spray**

A técnica de deposição por *spray* consiste em pulverizar uma solução sobre um substrato em um anteparo aquecido a fim de formar um filme fino. O aquecimento das gotículas, ao se aproximarem do substrato, acelera a evaporação do solvente. O método de deposição passa a ser chamado de *spray pyrolysis* para o caso em que a solução precursora pulverizada sofre o efeito de pirólise. A temperatura da base aquecida degrada o precursor de modo que a formação dos grãos do material seja confinado ao espaço de uma única gota. Sendo assim, as partículas se aglomeram mantendo a forma esférica das gotas, o que é difícil de ser obtido por demais métodos de impressão [97].

No caso do acetato de zinco dihidratado a temperatura do substrato deve ser superior a 350 °C [98] para promover a degradação do acetato e a reação de oxidação do zinco formando um filme de ZnO. A qualidade dos filmes finos de ZnO obtidos por *spray* podem ser controladas a partir

dos seguintes parâmetros: pressão de ar exercida pelo compressor, fluxo de solução pelo aerógrafo, distância entre o aerógrafo e o substrato, concentração da solução, temperatura do substrato e volume de solução depositada.

Na **Fig. 22a** é apresentado um esquema da montagem de um sistema de spray identificando seus principais elementos. Na **Fig. 22b** é ilustrado o processo de pirólise para o ZnO. Quando o gatilho do spray é acionado, são expelidas gotas do precursor que são direcionadas para o substrato. Devido a alta temperatura e a distância entre o substrato e o aerógrafo, o acetato é degradado e a água e o solvente evaporados, fazendo com que apenas partículas de ZnO atinjam a superfície do substrato.

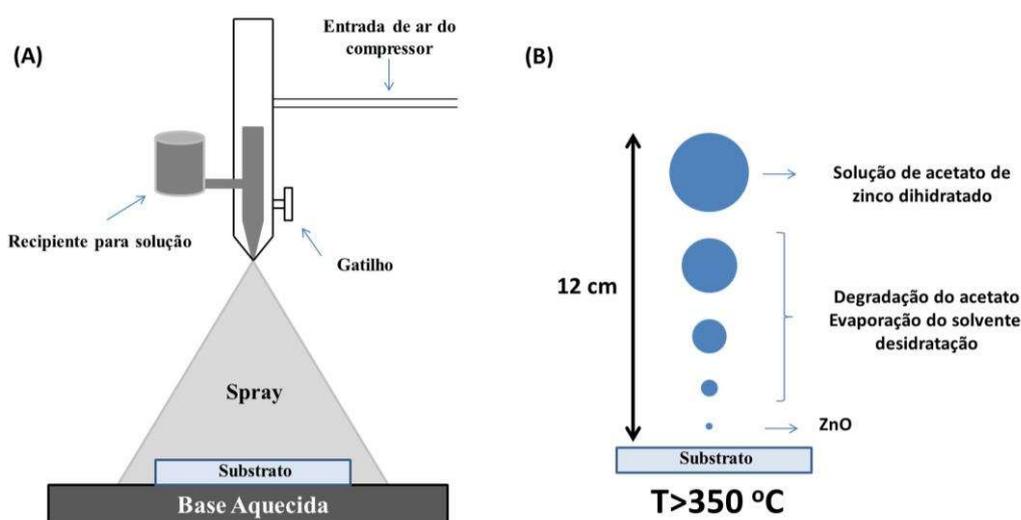


Fig. 22: a) Ilustração da montagem de um sistema de spray, b) representação do processo de pirólise realizado pela técnica de spray. Elaborada pelo autor.

Para a deposição dos filmes foram utilizados dois diferentes arranjos experimentais. O primeiro foi montado no interior de uma *glovebox homemade*, conforme a foto da **Fig. 23**. Um aerógrafo, que possui um reservatório de capacidade de 7 ml, foi acoplado perpendicularmente a uma haste fixa e ligado a um compressor de ar Airmax 12.100 da Fiac. O anteparo aquecedor foi posicionado logo abaixo do aerógrafo e sua temperatura foi programada utilizando um controlador de temperatura acoplado a ele. Denominamos esse arranjo como spray estático devido ao fato de que

o aerógrafo permanece fixo. Quando se usa spray estático a deposição é feita com o spray ativo em intervalos regulares, com um intervalo de espera com ele desligado em mesma proporção, e denomina-se o filme depositado em cada intervalo de camada.

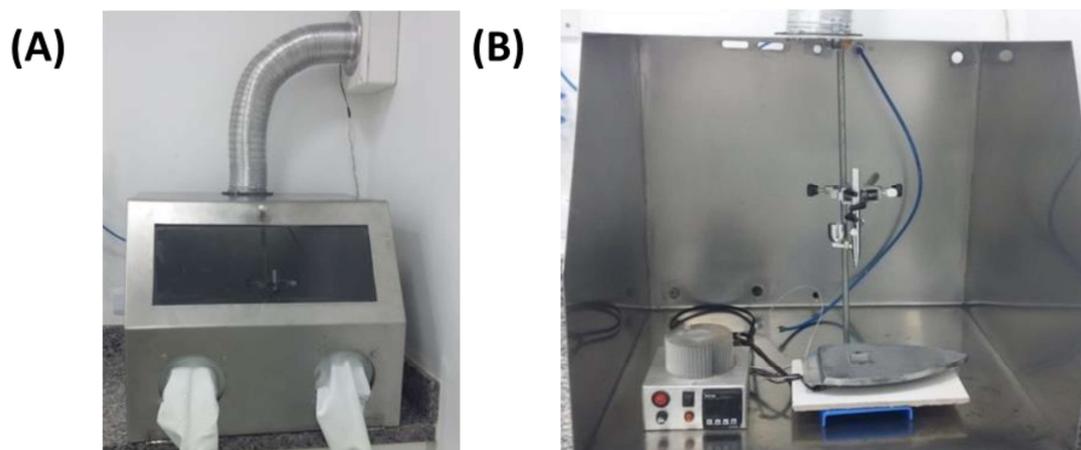


Fig. 23: Arranjo experimental. a) Foto da glovebox homemade, b) foto do sistema de spray em seu interior.

O segundo arranjo experimental consiste na adaptação de uma impressora 3D ao processo de spray, substituindo o bico extrusor por um aerógrafo. Foi ligado um motor de passos ao gatilho do aerógrafo permitindo que, ao rotacionar o motor de passos, o spray seja ligado e desligado⁵. À esse tipo de deposição denominamos de “spray dinâmico”. A deposição passa a ser automática e a rotina do spray pode ser controlada programando o movimento lateral da caneta através de um software. Na **Fig. 24** é apresentada uma foto do sistema de deposição por spray dinâmico.

Ao realizar a deposição por spray dinâmico o aerógrafo é posicionado com seu leque de spray fora da amostra. Quando o gatilho é acionado, o aerógrafo se desloca movendo o leque de spray por cima do substrato, até que, o mesmo, saia totalmente dele. Chamamos essa rotina de deposição de camada. A velocidade de deslocamento é um parâmetro importante para definir a espessura de cada camada. Ao terminar a primeira camada o aerógrafo, então, se desloca no sentido

⁵ Agradeço ao Mayk Nascimento, integrante do LaDSOr que executou a adaptação do sistema de spray. Com essa adaptação os trabalhos do grupo, em geral, passaram a utilizar da deposição dinâmica ao invés da deposição estática, o que melhorou a uniformidade dos filmes impressos.

contrário repetindo esse processo para depositar a segunda camada e assim sucessivamente até que sejam depositadas todas as camadas programadas. **Fig. 25** ilustra esse processo.

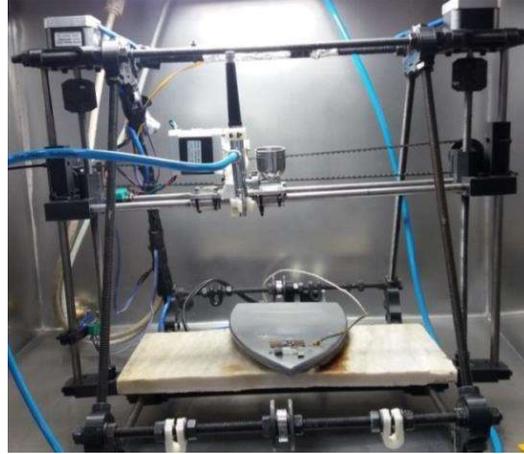


Fig. 24: Foto do sistema de impressão por spray dinâmico.

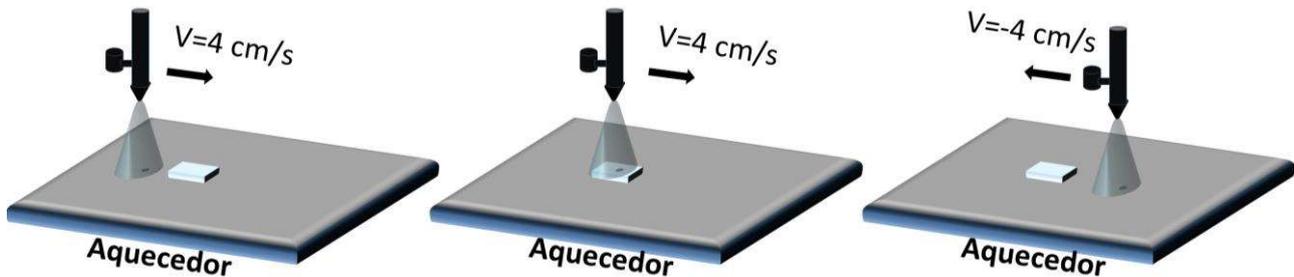


Fig. 25: Ilustração da "camada" de deposição por spray dinâmico. Elaborado pelo autor.

- **Amostras e dispositivos**

Neste tópico são apresentados os diferentes dispositivos e os parâmetros utilizados para sua obtenção. Para facilitar o entendimento à alguns dispositivos foram atribuídos um termo em parenteses e serão referidos no tópico de resultados e discussão conforme essa definição.

1. **Dispositivo resistivo Al/ZnO/Al:** para um estudo prévio do filme de ZnO foram preparados dispositivos resistivos na arquitetura planar Al/ZnO/Al. Sendo o alumínio depositado por metalização e o ZnO obtido por *spray pyrolysis*. Os parâmetros usados foram: spray estático, temperatura de 400 °C, camadas definidas por spray ativo por 30 segundos, distância de

12 cm, ZnO de 219 mg e pressão de 3,0 bar. Na **Fig. 26** é apresentado um esquema da arquitetura do dispositivo resistivo.

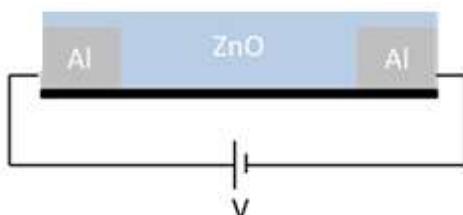


Fig. 26: Ilustração da arquitetura do dispositivo resistivo Al/ZnO/Al. Elaborado pelo autor.

2. **(Diodo 1) Al/ZnO/PEDOT:PSS estático:** foram fabricados diodos Schottky na arquitetura sanduiche Al/ZnO/PEDOT:PSS. Para isso foi depositado, sob o dispositivo resistivo, um filme de PEDOT:PSS formando, assim, a arquitetura da **Fig. 27**. Os parâmetros para deposição do PEDOT:PSS foram: spray estático, temperatura de 120 °C, camadas definidas por spray ativo por 10 segundos, distância de 12 cm, e pressão de 3,0 bar. Nesta arquitetura o espaçamento entre os eletrodos de PEDOT:PSS e de alumínio é dado pela medida da espessura do filme de ZnO. Na **Fig. 27**, em (1) pode-se medir ainda o dispositivo resistivo Al/ZnO/Al, enquanto em (2) pode-se medir o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS. A exposição desse dispositivo à radiação UV foi realizada através do eletrodo de PEDOT:PSS.

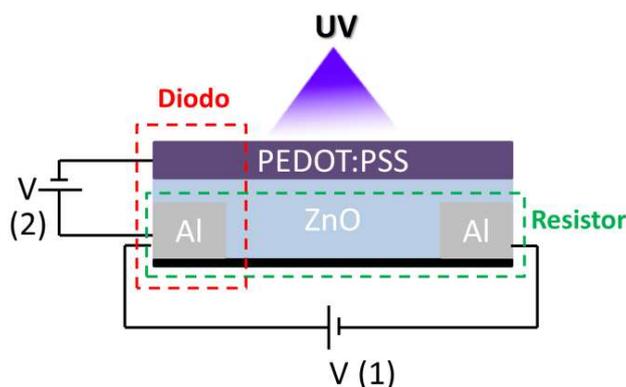


Fig. 27: Ilustração do diodo Schottky na arquitetura Al/ZnO/PEDOT:PSS sendo em (1) a medida de um dispositivo resistivo e em (2) o diodo de fato. Elaborado pelo autor.

3. **(Diodo 2) Al/ZnO/PEDOT:PSS dinâmico:** o mesmo dispositivo do item anterior também foi fabricado por spray dinâmico. Os parâmetros usados para a deposição do ZnO foram: camadas definidas pelo deslocamento horizontal do aerógrafo com velocidade de 4 cm/s, temperatura de 400 °C, distância de 12 cm, concentração de ZnO de 219 mg e pressão de 3.0 bar. Os parâmetros para o PEDOT:PSS foram os mesmos do item anterior, exceto por ser depositado por spray dinâmico. Na **Fig. 28** é apresentada uma foto de um dos dispositivos. Esse mesmo dispositivo foi fabricado também em uma maior concentração, com 400 mg de ZnO.

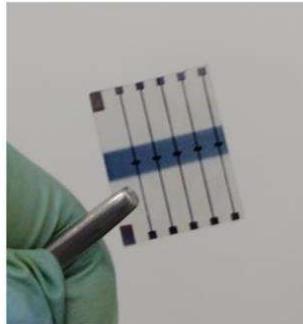


Fig. 28: Foto de um diodo na arquitetura Al/ZnO/PEDOT:PSS.

4. **(Diodo 3)⁶ Au/Ti/ β -Ga₂O₃/Ti/Au:** foram fabricados diodos Schottky na arquitetura planar Au/Ti/ β -Ga₂O₃/Ti/Au. A dificuldade de se obter contatos ôhmicos nesse material permitiu obter contatos ôhmicos e Schottky utilizando o mesmo material. Foram estudados dois tipos de dispositivos: 1) dispositivos de dois terminais, isto é, um diodo Schottky convencional em arquitetura planar e 2) dispositivos de três terminais formados pelo acoplamento de um terceiro terminal Schottky ao primeiro dispositivo, o que denominamos de diodo Schottky acoplado. Na **Fig. 29** tem-se uma foto do dispositivo e a ilustração do corte transversal do diodo Schottky convencional e do diodo Schottky acoplado. A distância entre os eletrodos

⁶ Gostaríamos de frisar mais uma vez que esse dispositivo foi fabricado na *Swansea University* em colaboração com a *Bangor University*. O aluno Douglas H. Vieira, foi o responsável por realizar todas as caracterizações do dispositivo.

maiores é de 200 μm e o contato intermediário se encontra centralizado em relação aos outros eletrodos.

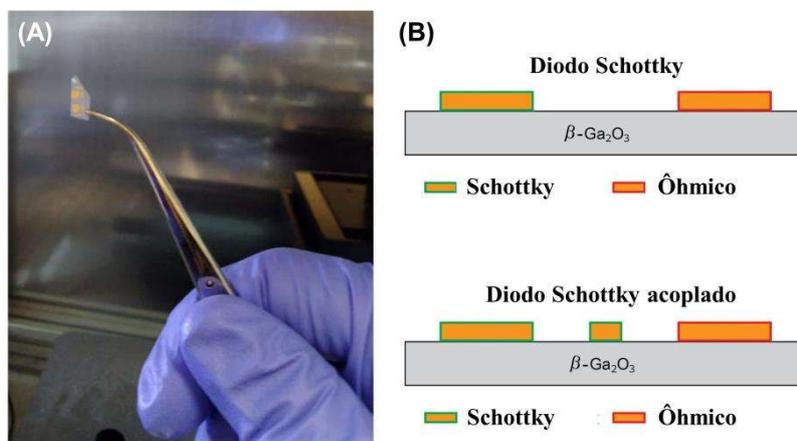


Fig. 29: a) Fotografia do dispositivo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, b) diagrama mostrando um corte transversal do dispositivo sendo em cima o diodo convencional e embaixo o diodo acoplado.

5. **EGFET de ZnO com eletrólito de celulose e lítio:** foram fabricados transistores do tipo EGFET na arquitetura ITO/ZnO/CHE/ITO. Sobre o substrato de Vidro/ITO interdigitado foi depositado ZnO utilizando os mesmos parâmetros do **Diodo 2**. Sobre o semiconductor foi fixado manualmente uma tira do eletrólito íon-gel (CHE) e sobre este uma tira de PET recoberto com ITO. Um corte transversal do dispositivo, bem como a conexão dos terminais e a posição na qual foi incidida radiação UV são apresentados na **Fig. 30a**. Todas as camadas depositadas tem alta transparência no espectro visível, resultando assim em um dispositivo com elevada transparência. Para ilustrar esse fato na **Fig. 30b** é apresentada uma foto do dispositivo sobre uma faixa vermelha.

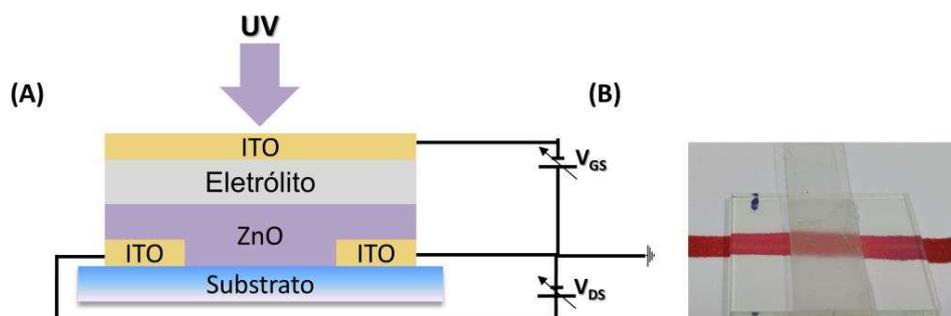


Fig. 30: a) Diagrama mostrando um corte transversal do EGFET, a polarização da medida e a posição da incidência da radiação UV. b) Fotografia do dispositivo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

- **Caracterização morfológica, estrutural e perfilometria**

Para avaliar a qualidade da morfologia dos filmes de ZnO e PEDOT:PSS foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se de um Microscópio Eletrônico de Varredura da Carl Zeiss modelo EVO LS 15. Na **Fig. 31** tem-se uma foto desse equipamento. Além das imagens, o mesmo equipamento também foi utilizado para obter medidas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).



Fig. 31: Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss modelo EVO LS 15.

Para mensurar a espessura dos filmes, foram feitas medidas de perfilometria utilizando um perfilometro Veeco Dektak (model 150). Para confirmar o sucesso da pirólise do precursor para formação do ZnO, foram feitas caracterizações estruturais obtidas através de espectros de difração de raio-X (XRD) utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 no modo de ângulo rasante e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) usando um sistema Thermo Scientific K-Alpha. As caracterizações estruturais foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP - Rio Claro e com o Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) – LNNano.

- **Caracterização elétrica**

Para a caracterização elétrica DC foi utilizado um sistema de caracterização de semicondutores Keithley SCS 4200. Com esse equipamento foram obtidas curvas de corrente elétrica em função do tempo (*I versus t*) e corrente elétrica em função da tensão (*I versus V*). Também foi utilizada uma fonte de corrente elétrica da *Keithley* modelo 2420 acoplada a um multímetro ligado a um sistema de medição de quatro pontas *homemade*. Por esse equipamento foi obtida a resistência de folha dos filmes de PEDOT:PSS. Na **Fig. 32** são apresentadas as fotos destes equipamentos.



Fig. 32: Equipamentos utilizados: Keithley SCS 4200 e um sistema de medida de quatro pontas home made utilizando Keithley 2420 e um multímetro.

Para caracterização elétrica dos diodos Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ foi utilizada uma unidade Agilent B2912A conectada a um *probe station* da Signatone, essa caracterização foi realizada no período sanduíche na *Bangor University*. O dispositivo foi fabricado em dimensões muito pequenas, com área de exposição à radiação UV de $0,02048\text{ cm}^2$. Na **Fig. 33** é apresentado esse sistema e a amostra conectada a ele por contatos de pressão. Com esse equipamento foram obtidas curvas de corrente elétrica em função do tempo (*I versus t*) e corrente elétrica em função da tensão (*I versus V*).

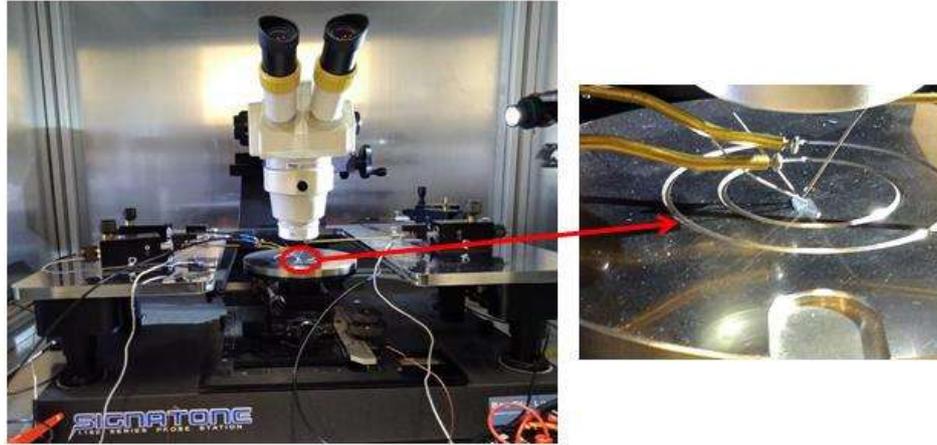


Fig. 33: Signatone probe station conectada a amostra de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Para as caracterizações elétricas DC sob irradiação UV foi utilizada uma lâmpada mini-fluor compacta da Ecolume. Na **Fig. 34** é apresentada a curva do espectro da lâmpada, observa-se emissão na faixa de UVA com pico em, aproximadamente, 380 nm, como especificado pelo fornecedor [99]. No *inset* é apresentada a curva da irradiância em função da distância. A irradiância a qual a amostra é exposta pode ser controlada pela distância entre a lâmpada e a amostra. Nos experimentos optou-se por fixar uma distância de 1,5 cm que, pela curva, produz irradiância de 13 W/m². Para as caracterizações elétricas sob irradiação com UV profundo foi utilizada uma lâmpada da Fisher Scientific com comprimento de onda 254 nm. Sua irradiância foi medida em 1,58 mW/cm² usando um fotodiodo da Thorlabs modelo FDS010.

Além das lâmpadas, também foi utilizado um LED de 355 nm, da Roithner Laser modelo XSL-355-3E-R6, posicionado a 2 cm da amostra. A irradiância sob a amostra foi controlada através da corrente elétrica fornecida ao LED. Para calibrar a relação entre corrente elétrica fornecida e a irradiância que incide sob a amostra foi utilizado um fotodiodo comercial da marca Hamamatsu SI-1133-01. Na **Fig. 35** é apresentada a curva da corrente elétrica no fotodiodo em função da irradiância do LED a 2 cm do fotodiodo. O comportamento é aproximadamente linear conforme o esperado segundo a equação:

$$E_e = \frac{I_{FD}}{R_{FD}A_{FD}} \quad (35)$$

sendo E_e a irradiância espectral, I_{FD} a corrente no fotodiodo, R_{FD} responsividade do fotodiodo e A_{FD} a área do fotodiodo.

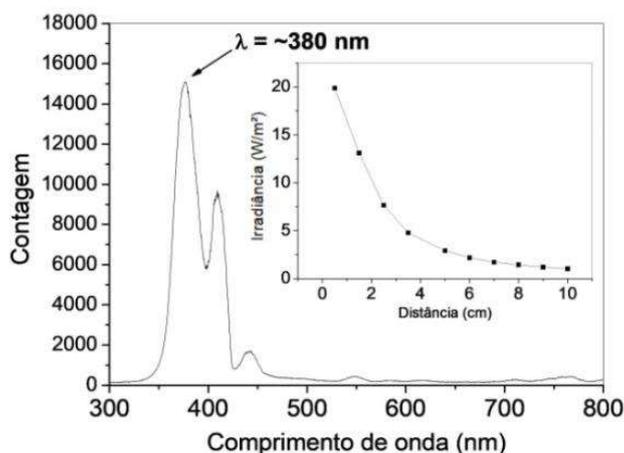


Fig. 34: Medida do espectro da lâmpada mini-fluor compacta da Ecolume. No inset a relação entre irradiância e distância da amostra.

O espectro da lâmpada e a calibração do LED foram realizados em parceria com o Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP-IGCE. Com base nessa calibração e no espectro, o aluno pode realizar medidas de I versus t e de I versus V sob irradiação UV, variando a intensidade.

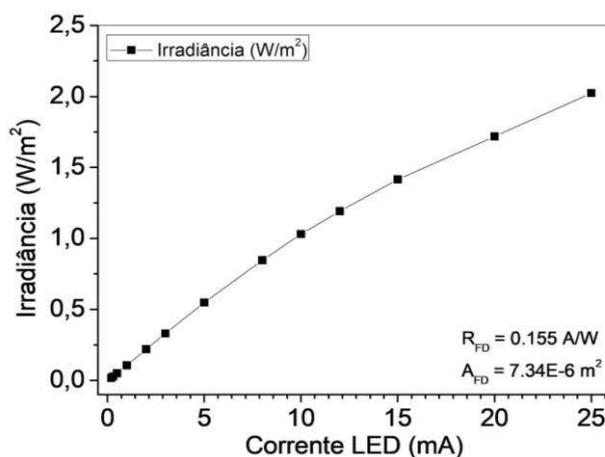


Fig. 35: Curva de irradiância em função da corrente elétrica aplicada no LED de 355 nm.

Para a caracterização AC utilizou-se um analisador de impedância Solartron SI 1260, com interface dielétrica SI 1296. Na **Fig. 36** é apresentada uma foto do equipamento. Através de

medidas de impedância foram obtidas curvas de capacitância em função da frequência (*C versus f*) e capacitância em função da tensão (*C versus V*).



Fig. 36: Analisador de impedância Solartron SI 1260 com interface dielétrica SI 1296.

- **Espectroscopia UV-vis**

Para avaliar a transparência dos filmes de ZnO e de PEDOT:PSS, bem como a profundidade de penetração da luz nos filmes de ZnO, foram obtidos espectros de UV-vis. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV-2600 (**Fig. 37**) na região espectral de 300 a 750 nm. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) sob coordenação dos professores Dr^a. Beatriz Eleutério Góí e Dr. Valdemiro P. de Carvalho Júnior.



Fig. 37: Foto do espectrofotômetro UV-vis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor organização dos resultados e discussão optamos por dividir o mesmo em três partes, que se referem aos esforços para a fabricação de três fotodetectores diferentes, são eles: i) diodo Schottky de ZnO com eletrodo de PEDOT:PSS; ii) EGFET de ZnO com eletrólito de celulose e lítio; e iii) diodo Schottky de β -Ga₂O₃.

PARTE 1 – Estudo de diodos Schottky na configuração Al/ZnO/PEDOT:PSS e suas aplicações

Nesta parte estão presentes os resultados e as discussões mais relevantes para fabricação do diodo Schottky na configuração Al/ZnO/PEDOT:PSS, o que inclui estudos dos filmes impressos de ZnO e PEDOT:PSS quanto a sua estrutura, morfologia, propriedades óptica e elétricas, buscando compreender a interação do diodo com a radiação UV, bem como, compreender sua interação com a umidade.

5.1 Análise estrutural de filmes de ZnO depositados por spray

Para obter filmes de ZnO por impressão de uma solução de acetato de zinco dihidratado pela técnica de *spray pyrolysis* é necessário que as condições de deposição garantam que as gotículas expelidas do aerógrafo, ao aproximarem do substrato, evaporem o solvente e degrade o precursor. Nesse contexto, foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural para verificar se o processo de pirolise teve sucesso na obtenção de filmes de ZnO. Na **Fig. 38** é apresentado um difratograma de raio-X (XRD) de um filme de ZnO depositado por spray. Foram identificados picos de difração nos ângulos: 31,80°; 34,16°; 36,44°; 47,59° e 56,88°, o que pode ser atribuído aos planos cristalográficos: (100), (002), (101), (102) e (110), respectivamente, o que, de acordo com a database JCPDF 36-1451, corresponde ao ZnO monofásico com estrutura hexagonal do tipo wurtzita.

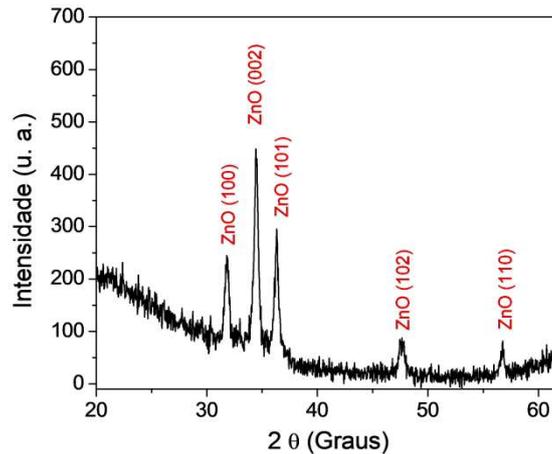


Fig. 38: Difratoograma de Raio-X (XRD) de filmes de ZnO obtidos por spray pyrolysis.

A formação dos filmes de ZnO também foi confirmada através dos espectros de XPS apresentados na **Fig. 39**. O espectro de alta resolução para o Zn 2p (**Fig. 39a**) apresenta dois picos separados por 23,1 eV que podem ser atribuídos aos orbitais de spin $2p^{3/2}$ e $2p^{1/2}$, sendo que o pico de mais baixa energia, em 1022,1 eV, é consistente com a presença de íons Zn^{2+} na rede cristalina. Na **Fig. 39b** é apresentado o espectro para o pico de Auger (Zn LMM), cuja componente intensa na energia cinética em 988,4 eV, equivalente a energia de ligação de 498,2 eV, é característica da formação de ligações covalentes de Zn na estrutura do ZnO.

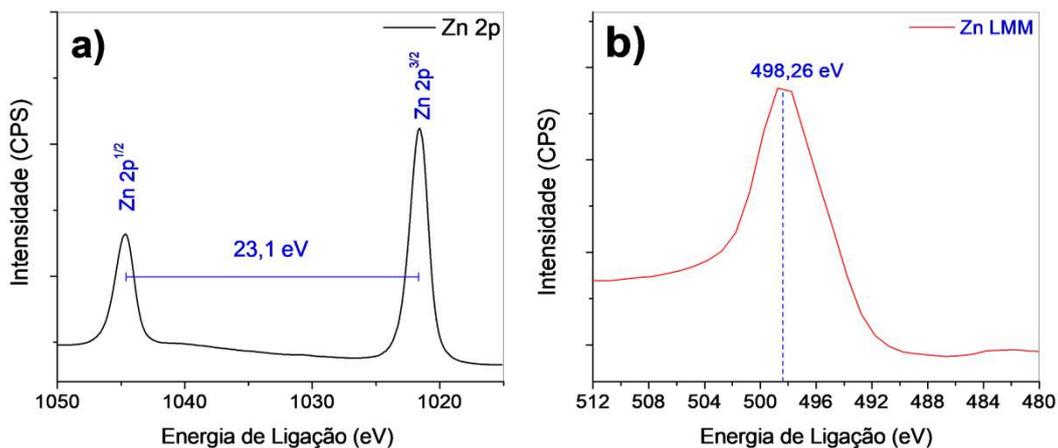


Fig. 39: Espectros de XPS de filmes de ZnO obtidos por spray pyrolysis. a) Zn 2p e b) Zn LMM.

5.2 Análise da morfologia dos filmes de ZnO e PEDOT:PSS depositados por spray

Após verificar que a formação por *spray pyrolysis* do ZnO foi bem-sucedida, foi investigada a qualidade dos filmes obtidos por spray. Na **Fig. 40** é apresentada imagens de MEV dos

filmes finos de ZnO, depositados sob substrato de vidro conforme os procedimentos do dispositivo resistivo (materiais e métodos item 4.2). Na **Fig. 40a** é apresentada a magnificação de 1000 vezes, onde pode-se ver claramente que o método de deposição resultou em filmes contínuos e homogêneos. Na **Fig. 40b** é apresentada a magnificação de 50000 vezes, o que permite ver maiores detalhes de sua superfície, identificando que a superfície é formada por pequenos grãos e algumas agregações desses grãos. Este resultado está de acordo com a literatura para este método de deposição [100,101].

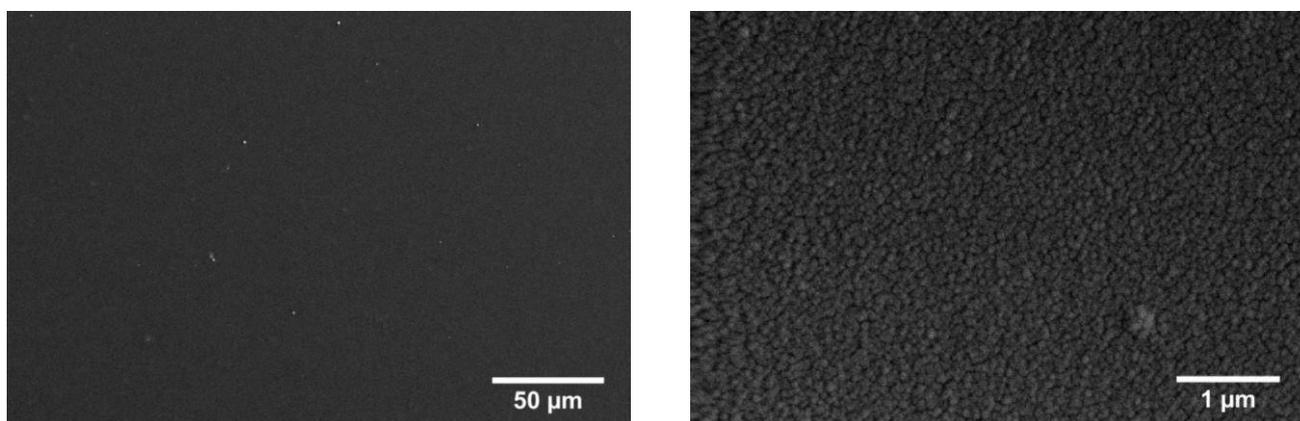


Fig. 40: *Imagens de MEV de filmes de ZnO obtidos por spray sobre substrato de vidro, com magnitude de a) 1000x e b) 50000x.*

A amostra também foi investigada quanto ao seu espectro de EDS, apresentado na **Fig. 41**. Na **Fig. 41b** é mostrada uma região da amostra focando apenas os átomos de zinco, essa imagem deixa claro que a distribuição do ZnO é homogênea por todo o substrato. Na **Fig. 41c** é apresentada uma tabela com o percentual atômico e de peso para cada elemento detectado na **Fig. 41a**. Os átomos encontrados foram os esperados, sendo que a maior parte deles como Si, K, Mg e Ca correspondem a as moléculas como SiO₂, K₂O, Al₂O₃, MgO e CaO, que são elementos presentes no substrato de vidro e por essa razão o oxigênio é o elemento com maior porcentagem atômica.

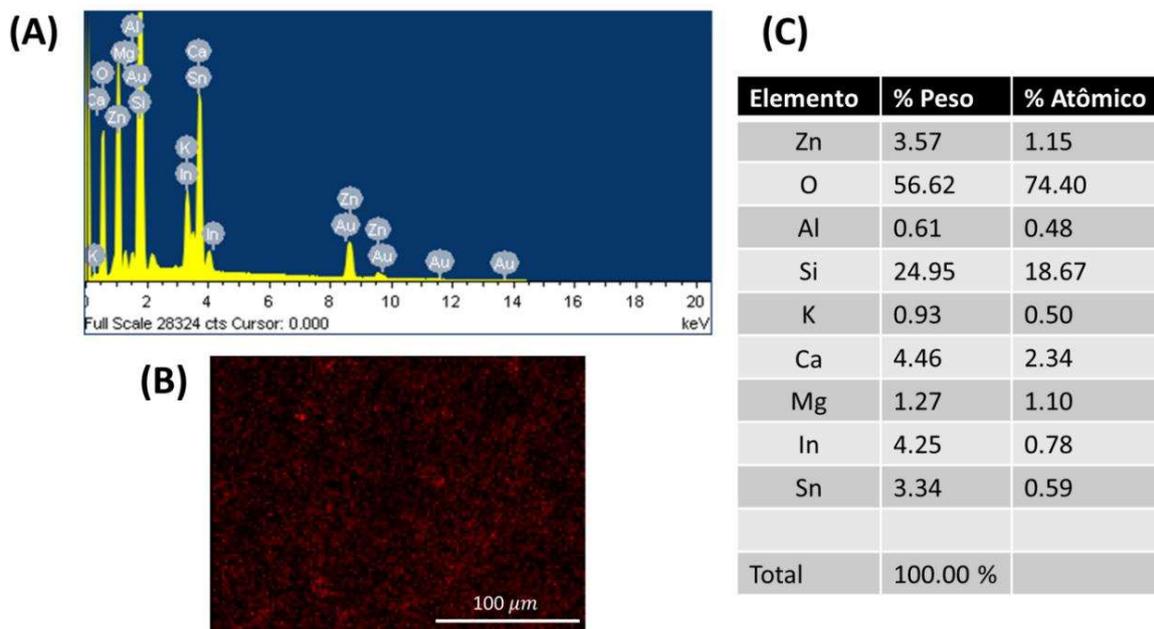


Fig. 41: a) Espectro de EDS do ZnO depositado por spray, b) região da amostra fixando apenas átomos de Zn (em vermelho), c) tabela dos elementos detectados e suas respectivas porcentagens atômica e de peso.

Na **Fig. 42** é apresentada uma imagem de MEV com aumento de 1000 vezes dos filmes de PEDOT:PSS depositados por spray sobre substrato de vidro (materiais e métodos item 4.2 para o **diodo 1**). Em termos gerais os filmes apresentam boa qualidade, tendo baixa rugosidade e podendo ser identificados alguns contornos circulares que representam algumas gotas maiores expelidas pelo spray. O resultado é compatível com outros encontrados na literatura para o filmes de PEDOT:PSS [102,103].

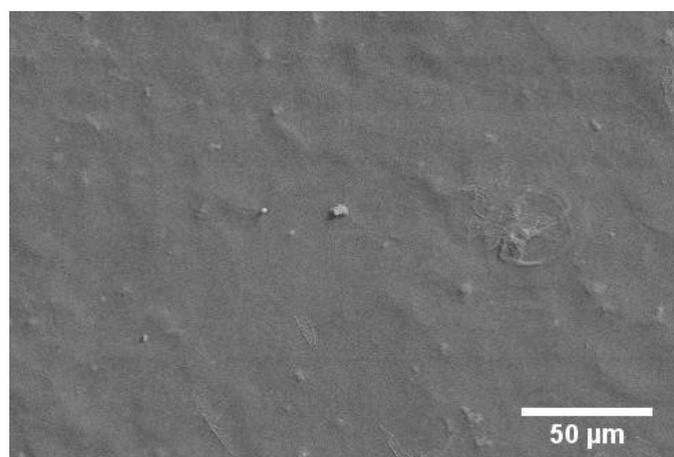


Fig. 42: Imagens de MEV de filmes de PEDOT:PSS obtidos por spray sobre o vidro, com magnitude de 1000x.

5.3 Perfilometria e espectroscopia UV-vis dos filmes de ZnO e PEDOT:PSS

Para avaliar a espessura dos filmes impressos por spray foram feitas medidas de perfilometria⁷. Na **Fig. 43a** é apresentada a curva de altura em função da distância lateral para a amostra de ZnO, que apresentou espessura média em torno de 30 nm. Na **Fig. 43b** é apresentada a mesma curva para a amostra de PEDOT:PSS, que apresentou espessura média em torno de 700 nm. Essas espessuras foram as utilizadas no preparo dos diodos e transistores de ZnO, bem como no eletrodo de PEDOT:PSS. A espessura desses filmes tem impacto direto nas propriedades do dispositivo, como por exemplo: condutividade do eletrodo, transparência do dispositivo ao espectro visível e capacidade de penetração da radiação incidente.

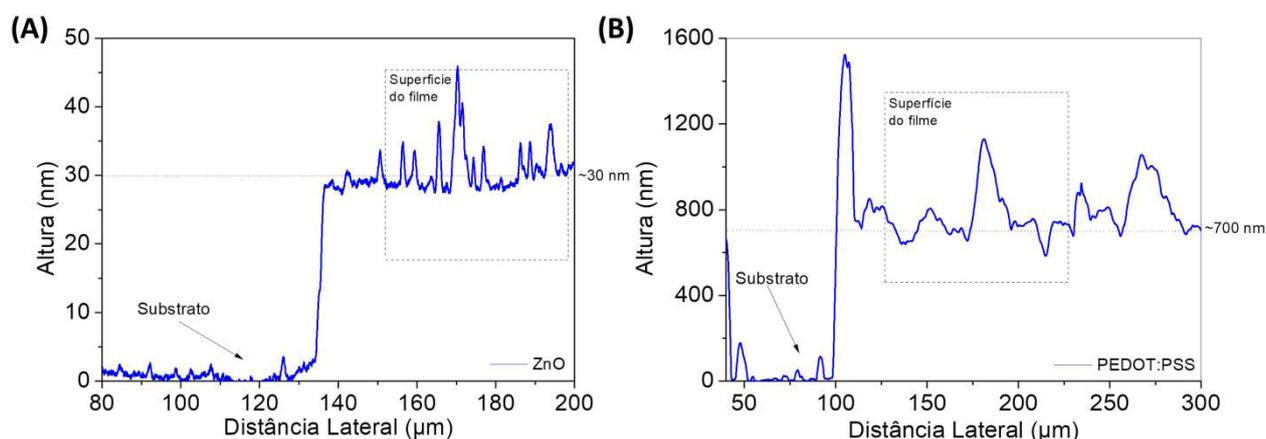


Fig. 43: Gráfico da espessura em função da distância lateral obtida pela perfilometria a) do filme de ZnO e b) do filme de PEDOT:PSS.

Os efeitos da variação da espessura na transparência do PEDOT:PSS podem ser avaliados a partir de espectroscopia UV-vis. Na **Fig. 44** é apresentada medidas de transmitância em função do comprimento de onda para os filmes de PEDOT:PSS impressos com diferentes espessuras⁸. O máximo de transparência do PEDOT:PSS corresponde a um platô no intervalo de 320 - 420 nm (em destaque no retângulo em azul na figura), isto é, na região do espectro de UVA.

⁷ Agradecemos ao Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) no Campus de Rio Claro da Universidade Estadual Paulista (UNESP) por realizarmos essa medida em parceria.

⁸ Agradeço ao colega de grupo Gabriel Leonardo Nogueira que realizou as medidas de perfilometria com diferentes espessuras no PEDOT:PSS em colaboração para o material suplementar do artigo publicado com esses resultados.

Sendo assim, ao incidir radiação UVA sobre esse eletrodo, parte da radiação atravessa-o atingindo a interface com um material abaixo do mesmo, por exemplo, na camada ativa de um diodo Schottky em arquitetura sanduiche utilizando PEDOT:PSS como eletrodo de topo.

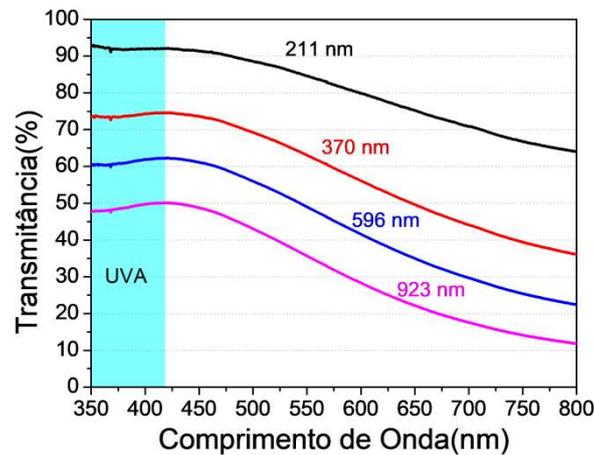


Fig. 44: Gráfico de transmitância em função do comprimento de onda para amostras de PEDOT:PSS impressas por spray com diferentes espessuras.

Na **Fig. 45** é apresentada a curva de transmitância, em 380 nm, em função da espessura (curva em preto). Nota-se que conforme a espessura aumenta, a transmitância decai rapidamente, tornando o filme mais opaco. A transmitância para o comprimento de onda de 380 nm foi de aproximadamente 50 % para um filme de 923 nm de espessura e mais de 90 % para um filme de 211 nm de espessura. Na **Fig. 45** também é apresentada a resistência de folha de cada espessura, obtidas por método de quatro pontas (curva em azul). Por esse gráfico pode-se estimar que para 700 nm de espessura o PEDOT:PSS obtido por spray apresentaria uma resistência de folha de $500 \Omega/\square$ conciliada com transmitância de 60 %. Nota-se, também, que aumentar a espessura de 211 nm para 700 nm resulta em uma queda na resistência de folha em $\sim 970 k\Omega/\square$, o que representa uma grande diferença no desempenho do material como eletrodo para um diodo Schottky, isso justifica a escolha de um filme mais espesso frente a um mais transparente. Em suma a espessura de 700 nm concilia 60 % de transmitância com $500 \Omega/\square$ de resistência de folha, o que julgamos ideal para fabricação dos diodos.

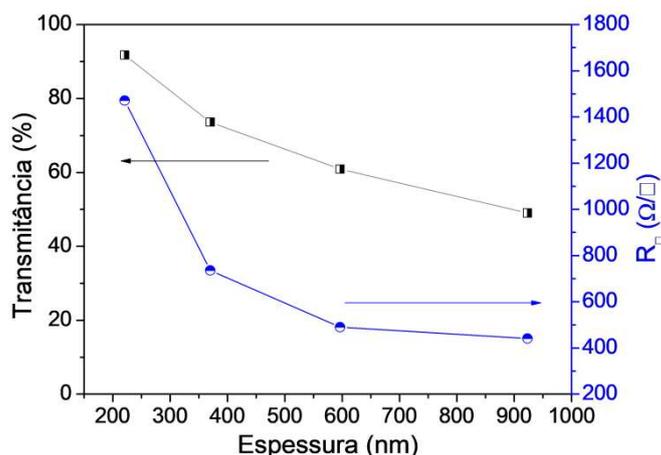


Fig. 45: Gráfico da transmitância e de resistência de folha em função da espessura para amostras de PEDOT:PSS impressas por spray, fixando radiação UV com comprimento de onda de 380 nm.

Na **Fig. 46a** é apresentada medidas de absorbância em função do comprimento de onda para os filmes de ZnO com diferentes espessuras controlada pelo número de camadas depositadas⁹. Como esperado, a absorbância aumenta conforme aumenta a espessura do filme de ZnO. Tem-se um platô de baixa absorbância no espectro visível, o que justifica o aspecto transparente das amostras conforme mostrado na foto da **Fig. 46b**. Na região do espectro de UVA o filme apresenta absorbância mais intensa com pico em 355 nm, essa intensidade aumenta com a espessura. Essa curva é compatível com a literatura para filmes de ZnO obtidos por outras técnicas [104–106]. No *inset* da **Fig. 46** é apresentado um gráfico de absorbância em função do número de camadas. A absorbância aumenta linearmente com o aumento do número de camadas. Esse comportamento indica que a espessura do filme aumenta uniformemente, isto é, cada camada acrescenta ao filme uma mesma quantidade de material.

O aumento da intensidade na absorbância em função do aumento da espessura pode ser diretamente relacionado com a capacidade da luz em penetrar o volume do material. Na **Fig. 47** é apresentado um gráfico da profundidade de penetração da luz em função do comprimento de onda para três diferentes amostras obtidas com o mesmo procedimento experimental. A radiação com

⁹ Devido a pandemia não foi possível obter em tempo a espessuras correspondentes as amostras, uma vez que essa medida não é feita no LaDSOr. Então optamos por apresentar a curva utilizando como padrão o número de camadas depositadas, o que é equivalente ao aumento da espessura.

comprimento de onda no espectro de UVA (320 - 420 nm) tem profundidade de penetração em torno de 50 - 70 nm no filme de ZnO obtido por spray. Pela perfilometria verificou-se que os filmes têm em média 30 nm de espessura, sendo assim, como a profundidade de penetração da luz é maior que esse valor, a radiação UV tem capacidade de atingir todo o volume da amostra. Logo, a fotocorrente não será somente um fenômeno de interface ou de área de exposição, mas também um fenômeno de volume.

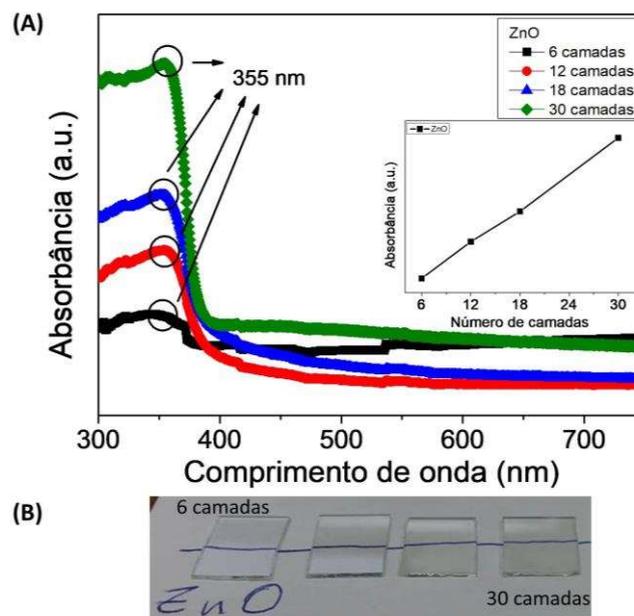


Fig. 46: a) Gráfico de absorvância em função do comprimento de onda para amostras de ZnO impressas por spray pyrolysis com diferente número de camadas. No inset a linearização da absorvância pelo número de camadas. b) Foto das amostras apresentadas, em ordem de 6 a 30 camadas.

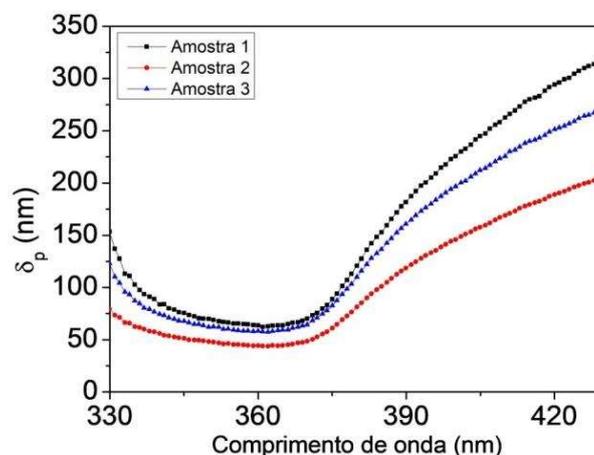


Fig. 47: Gráfico de profundidade de penetração da luz em função do comprimento de onda para três amostras igualmente preparadas de ZnO.

5.4 Propriedades elétricas do dispositivo Al/ZnO/Al no escuro e sob irradiação UV

Com as etapas anteriores foram verificados: a formação do ZnO, suas características ópticas e a qualidade dos filmes impressos. Então, foram preparados dispositivos resistivos na configuração Al/ZnO/Al, sendo o alumínio um contato ôhmico com o ZnO. Essa arquitetura foi utilizada para uma avaliação preliminar das propriedades optoeletrônicas dos filmes de ZnO a ser usado no diodo Schottky fotodetector de UV.

Foram feitas medidas de corrente em função do tempo, para o comprimento do canal de 60 μm . Essa medida foi realizada chaveando a lâmpada de UV entre o estado ligado e desligado, mantendo fixo uma tensão de 10 V. Cada pulso correspondeu à medida sob radiação UV de 380 nm durante 380 s, seguida por um período escuro de mesma duração. Na **Fig. 48a** é apresentada a curva de corrente em função do tempo para dois pulsos de UV sucessivos, o primeiro depois de um longo tempo no escuro e o segundo em sequência do primeiro.

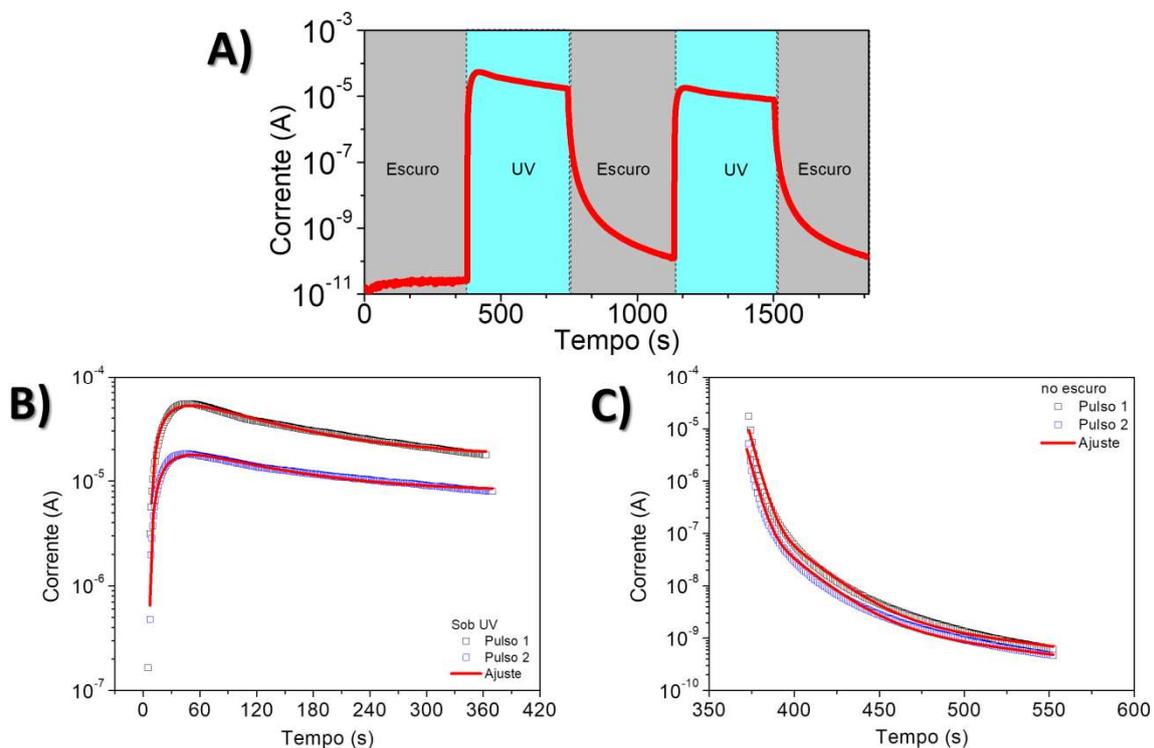
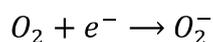


Fig. 48: a) Gráfico de I versus t para o dispositivo Al/ZnO/Al com dois pulsos de UV, aplicando tensão constante de 10 V, b) ajuste teórico do tempo de subida em vermelho e c) do tempo de decaimento em vermelho.

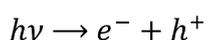
O comportamento da corrente elétrica é o mesmo em ambos os pulsos e a intensidade é ligeiramente menor no segundo. Ao ligar a fonte de UV, a corrente elétrica do dispositivo aumenta rapidamente, atingindo um máximo. A magnitude da corrente no escuro foi em torno de ~ 10 pA e sob irradiação UV foi de $\sim 0,1$ mA, registrando um aumento de aproximadamente 7 ordens de grandeza entre a corrente no escuro e sob irradiação UV (I_{UV}/I_{escuro}). Quando a luz UV é desligada, a fotocorrente diminui rapidamente nas duas primeiras décadas, e então passa a ter um decaimento muito lento em direção ao valor da corrente escura original, isto é, o dispositivo apresenta uma fotocondutividade persistente.

Essa resposta da corrente elétrica em função do tempo está relacionada com o efeito de absorção/dessorção de moléculas de oxigênio na superfície de exposição do ZnO [46]. Esse material obtido por *spray pyrolysis* é naturalmente n-dopado devido à existência de vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e outros defeitos que produzem elétrons livres [107,108]. Quando no escuro, moléculas de oxigênio na atmosfera são adsorvidas na superfície do ZnO e os elétrons livres produzem íons de oxigênio, isto é



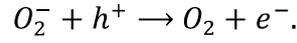
então, na presença do oxigênio, uma região de depleção é formada nas proximidades da interface ZnO/ar, devido ao aprisionamento de elétrons livres, levando aos valores baixos de corrente elétrica no escuro.

Quando o filme de ZnO é iluminado por radiação UV, os fótons incidentes são absorvidos de modo que pares elétron-buraco são fotogerados, isto é:



essa fotogeração direta de elétrons livres na banda de condução do semiconductor promovem o aumento da corrente elétrica. Para sistemas onde a energia de ligação do exciton é relativamente alta (~ 60 meV para o ZnO), as moléculas de oxigênio ionizado adsorvidas na superfície do ZnO podem

recombinar-se com os buracos foto gerados, produzindo novamente moléculas de oxigênio neutras, liberando elétrons foto gerados para condução no ZnO , ou seja:



Assim a corrente elétrica continuará a aumentar até esvaziar todas as armadilhas [109]. Portanto, a fotocorrente em filmes de ZnO tem duas contribuições principais: um componente primário vindo de portadores de carga livre promovidos diretamente para a banda de condução devido à absorção de UV e um componente secundário que depende da recombinação de buracos foto gerados e moléculas de oxigênio ionizado na superfície do ZnO.

O processo descrito acima pode ser representado por uma expressão de equilíbrio [110]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n_1(t)}{\tau_1} - \frac{n_2(t)}{\tau_2} + \frac{n_0(t)}{\tau_1} \quad (36)$$

onde n_0 é uma constante que representa a densidade de portadores livres em equilíbrio, τ_1 e τ_2 são os tempos característicos para dessorção e adsorção de oxigênio molecular, respectivamente. A dessorção de oxigênio cria uma densidade de portadores livres, cuja solução é dada por um crescimento exponencial:

$$n_1(t) = n_0(1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (37)$$

e a reabsorção de moléculas de oxigênio cria uma densidade de portadores livres, cuja solução é dada por um decaimento exponencial:

$$n_2(t) = n_0 e^{-t/\tau_2}. \quad (38)$$

Assim, n_0 será a constante de acoplamento entre $n_1(t)$ e $n_2(t)$ e a solução para a **Eq. 36** pode ser aproximada por:

$$n(t) \approx n_0 \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right) \cdot e^{-t/\tau_2}, \quad (39)$$

se for considerada a condição de contorno em que $\tau_2 \gg \tau_1$, o que é indicado pelo gráfico **Fig 48**. O ajuste para os dois pulsos subsequentes, sob iluminação UV, usando uma dependência funcional proporcional à encontrada na **Eq. 39** é mostrado na **Fig. 48b**. Com base nesses ajustes foram obtidas

as seguintes constantes de tempo: $\tau_1 = 17,16 \text{ s}$ e $\tau_2 = 107,20 \text{ s}$, sendo que ambas as curvas foram ajustadas com os mesmos tempos.

Quando a fonte de UV foi desligada, a fotocorrente apresentou um comportamento que pode ser representado pela combinação linear de três decaimentos exponenciais:

$$I = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}. \quad (40)$$

O ajuste para dois pulsos subsequentes, no escuro, usando a **Eq. 40** é mostrado na **Fig. 48c**. Com base nesses ajustes foram obtidas as seguintes constantes de tempo: $\tau_1 = 16,78 \text{ s}$, $\tau_2 = 108 \text{ s}$ e $\tau_3 = 3,6 \text{ s}$, sendo que ambas as curvas foram ajustadas com os mesmos tempos.

A proximidade dos valores de τ_2 obtidos dos ajustes tanto sob iluminação UV quando no escuro indica que ambos os tempos de subida e de decaimento estão relacionados ao mesmo processo de reabsorção de oxigênio molecular. Os valores de τ_1 obtidos dos ajustes no escuro e sob irradiação também são semelhantes, pois representam a mesma constante de tempo para a densidade de portadores de carga livre devido à dessorção de oxigênio molecular, $n_1(t)$. A constante de tempo de decaimento mais rápido (τ_3) pode ser interpretado como a contribuição dos portadores livres gerados diretamente na banda de condução.

Para comparar nossos resultados com os demais da literatura foi organizada, na **Tab. II**, uma série de dados de tempo de subida e de decaimento, incluindo algumas informações extras como a estrutura, a tensão aplicada (V_{bias}) e o comprimento de onda da radiação incidente (λ). Vale ressaltar que foram considerados apenas dados para o ZnO puro, sendo excluídas blendas ou heterojunções que podem apresentar tempos de resposta muito rápidos, em escala de micro segundos [111]. Para coerência foram consideradas referências que obtiveram o tempo de subida e decaimento como uma constante em uma equação exponencial.

Quanto menor a constante de tempo, melhor é o desempenho do material como fotodetector. Os tempos de subida e de decaimento para nossos filmes de ZnO obtidos pela técnica de *spray pyrolysis* são menores do que alguns dos relatos e maior que outros, estando em média

compatível com os melhores resultados na literatura. Gupta *et al* relataram tempos mais curtos, mas utilizaram tensões mais altas e radiação UV mais energética o que comumente leva a uma resposta rápida [112]. A tabela mostra que nosso resultado está de acordo com a literatura, apresentando baixo valor de tempo de decaimento comparáveis com as nanoestruturas como nanopartículas e nanofios, que são morfologias mais complexas que têm atraído bastante atenção devido ao aumento da razão área/volume que essas estruturas proporcionam. Esse tempo rápido de resposta, obtido com filmes finos depositados por spray, mostram que o material é muito fotossensível e apresenta grande potencial para aplicações em optoeletrônica.

Tab. II: Comparação do nosso resultado com diferentes trabalhos na literatura para o ZnO puro.

Autor	Estrutura	V_{bias} (V)	λ (nm)	Tempo de subida (s)	Tempo de decaimento (s)	Ref
Sarkar, A., et al	Filme fino	3	325	35,0	90,0	[113]
Makhlouf, H., et al	Nanofios	-1	365	28,5	60,3	[114]
Soci, C., et al	Nanofios	5	390	23,0	33,0	[115]
Soni, A., et al	Nanoporoso	5	365	18,0	25,4	[116]
Wan, Y., et al	Nanobastões	-1	365	17,3	6,4	[117]
Vieira, D. H., et al	Filme fino	10	380	17,6	3,6	Aqui
Kumar, M., et al	Haltere	20	365	1,0	2,2	[118]
Zhan, Z., et al	Nanofios	5	365	1,4	4,1	[119]
Gupta, A. A., et al	Nanoporoso	20	252	0,4	1,3	[112]
Tran, V. T., et al	Filme enrugado	5	370	0,3	0,1	[120]

A absorção/dessorção de oxigênio é um processo que ocorre na superfície de exposição do ZnO, enquanto a geração de pares elétron-buraco ocorre principalmente no volume uma vez que a luz penetra todo volume de nosso dispositivo. Sendo assim, ao incidir radiação UV sob o dispositivo devem ser reconhecida a importância de fenômenos de superfície, volume e interface. O uso de diferentes espaçamentos de eletrodos (comprimentos de canal) permite a análise da dependência da corrente elétrica, no escuro e sob irradiação UV, com a área da superfície e o volume do dispositivo.

Na **Fig. 49a** é apresentada uma curva da corrente em função do comprimento do canal no escuro (curva em preto) e sob irradiação UV (curva em vermelho), para uma tensão constante de 2 V. Nota-se que quanto maior o canal, maior é a razão I_{UV}/I_{escuro} , isto é, menor a corrente no escuro e maior sob irradiação UV.

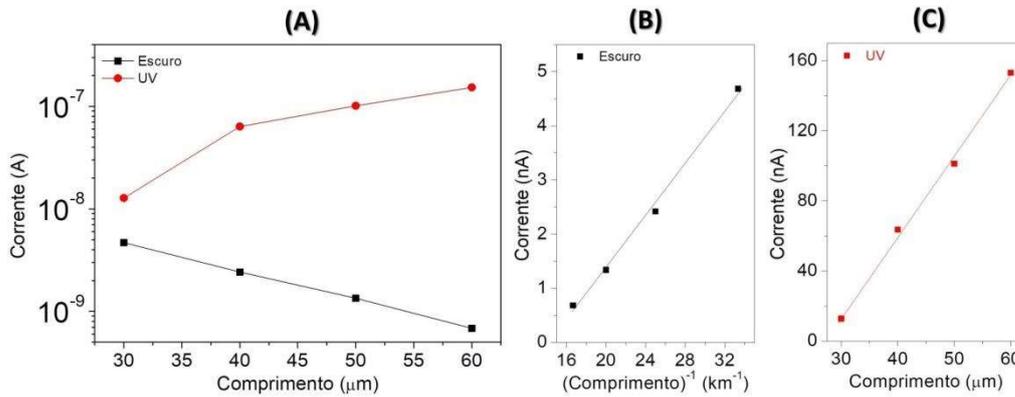


Fig. 49: a) Gráfico de I versus comprimento do canal para uma tensão de 2 V em um dispositivo resistivo Al/ZnO/Al no escuro e sob irradiação UV, b) linearização da corrente no escuro e c) linearização da corrente sob irradiação UV.

A fotocorrente pode ser representada pela soma de uma componente da corrente no escuro (I_{escuro}) e uma quando sob irradiação UV (I_{UV}), isto é:

$$I = I_{escuro} + I_{UV}, \quad (41)$$

onde a componente sob irradiação é gerada pelo mecanismo de absorção/dessorção de oxigênio e pela geração de pares elétron-buraco, mostrada anteriormente. Espera-se que, no escuro, o dispositivo resistivo se comporte como um resistor, uma vez que o alumínio e o ZnO formam um contato ôhmico. Sendo assim, a corrente no escuro medida no filme fino de ZnO com dimensões de largura- w , comprimento- l e espessura- h , representadas na **Fig. 50**, pode ser descrita, usando a lei de Ohm, por:

$$I_{escuro} = \frac{wh}{\rho l} V. \quad (42)$$

Portanto, é esperado que a corrente no escuro, para uma dada espessura e largura constante, varie com o recíproco do comprimento do canal. De fato, isso foi observado, como apresentado no gráfico

da **Fig. 49b**. O recíproco do comprimento do canal é linear com a corrente no escuro, isto é:

$$I_{\text{escuro}} \propto 1/l.$$

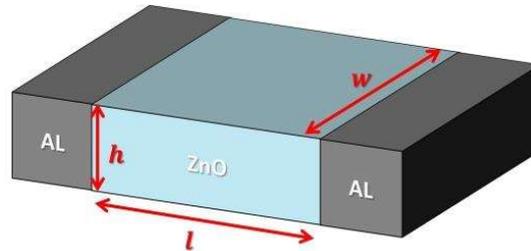


Fig. 50: Ilustração especificando as dimensões: largura- w , comprimento- l e espessura- h , do filme de ZnO depositado por spray. Elaborado pelo autor.

Em contraste, na **Fig. 49c** é mostrado que, para a corrente sob irradiação UV, o comportamento linear é encontrado no gráfico de corrente em função do comprimento do canal, isto é, $I_{UV} \propto l$, então a componente devido à irradiação UV, apresentada na **Eq. 41**, aumenta em função do aumento da distância. Tal comportamento sugere que, sob irradiação UV, a fotocorrente é proporcional a área da superfície do dispositivo, isto é, à interface ZnO/ar. Neste caso, considerando que a área de interface é dada por $A = wl$, a fotocorrente pode ser escrita como:

$$I_{UV} = k_s w l \quad (43)$$

onde k_s é uma constante de proporcionalidade com dimensão de A/m^2 . Tal comportamento mostra que, no escuro, a corrente do dispositivo é dependente do volume, enquanto, sob irradiação, a corrente é diretamente proporcional à área de superfície do dispositivo. Conforme observado anteriormente, a contribuição mais importante para a fotocorrente se deve à dessorção do oxigênio molecular na superfície do ZnO como consequência da recombinação dos buracos fotogerados com as moléculas de oxigênio ionizadas, que é um processo que ocorre na interface ZnO/ar.

5.5 Variação da irradiância no dispositivo Al/ZnO/Al

Para melhor compreender o regime de recombinação do dispositivo, foram feitas medidas elétricas para diferentes irradiâncias. Para isso foi utilizado um LED 355 nm posicionado a

2 cm de distância do dispositivo. Na **Fig. 51a** é apresentada a curva de corrente elétrica em função da tensão para diferentes valores de irradiância e na **Fig. 51b** é apresentada a mesma curva na escala log-log¹⁰.

A corrente elétrica aumenta com o aumento da irradiância sob a amostra. Nota-se pelo gráfico log-log que no escuro o comportamento é quase linear (inclinação ~ 1). Porém, ao aumentar a irradiância sob a amostra pode-se observar a formação de duas regiões com inclinações distintas e conforme aumenta a irradiância pode-se distinguir melhor essa região. Se tomar como exemplo a curva sob irradiância de 1,7183 W/m², a primeira inclinação em baixas tensões está em paralelo a curva no escuro, isto é $m \approx 1$, enquanto a segunda inclinação é de $m \approx 2$, o que é marcado claramente por corrente limitada por carga espacial (SCLC¹¹).

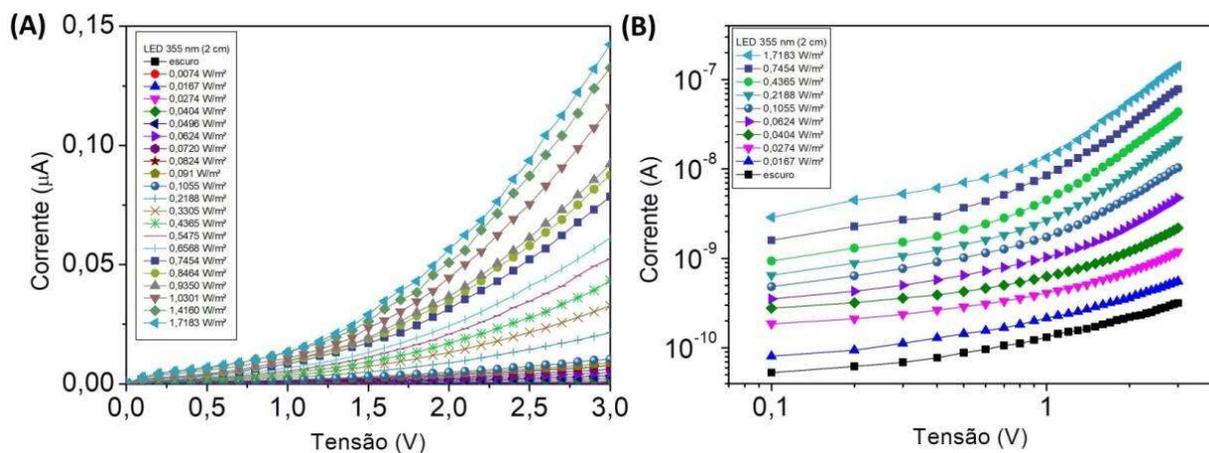


Fig. 51: a) Corrente elétrica em função da tensão para amostra de Al/ZnO/Al sob diferentes valores de irradiância de um LED de 355 nm a 2 cm de distância e b) o mesmo gráfico na escala log-log.

O efeito descrito acima é melhor observado na **Fig. 52** onde é apresentada uma curva de fotocorrente (I_{UV}) em função da irradiância em escala log-log para a mesma amostra, sob tensão constante de 3 V. Esta curva segue uma lei de potências, mostrando que a fotocorrente aumenta aproximadamente com o quadrado da intensidade da luz em valores baixos de irradiância, isto é,

¹⁰ Optamos por apresentar o gráfico em escala log-log com um número menor de intensidades para melhor visualização do efeito discutido nesse item.

¹¹ Do inglês: *Space-Charge Limited Current*.

$m = 1,96$ abaixo de $\sim 0,1 \text{ W/m}^2$, o que sugere que ela é dominada por recombinação bimolecular [121]. Para irradiâncias superiores a esse valor, a dependência da fotocorrente muda para um comportamento quase linear com $m = 0,95$, o que implica a predominância de recombinação monomolecular [122].

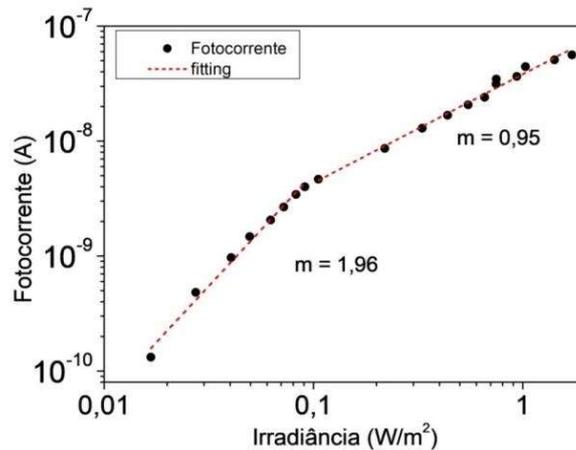


Fig. 52: Fotocorrente em função da irradiância do LED na escala log-log para o dispositivo resistivo Al/ZnO/Al.

Em suma, tanto para níveis baixos de irradiância quanto no escuro, a corrente é linear com o inverso do comprimento do canal (l), o que significa que a fotocorrente nessa região é uma característica de volume. Além disso, no escuro, imediatamente após a retirada da irradiação, o decaimento inicial na fotocorrente persistente é rápido, levando a um curto tempo de decaimento característico (τ_3), que pode estar associado ao processo de recombinação bimolecular observado. Para altos níveis de irradiância, a fotocorrente é proporcional ao comprimento do canal (**Fig. 49c**), que por sua vez é proporcional à área da interface ZnO/ar, apresentando tempos característicos mais longos (τ_1 e τ_2). A dependência da área da interface semicondutor/ar pode ser interpretada por meio da diminuição/aumento da região de depleção devido à adsorção/dessorção do oxigênio molecular do ambiente.

5.6 Caracterização elétrica do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS

Uma vez verificado o processo de obtenção de filmes de ZnO e entendido sua interação com a radiação UV, pudemos avançar com segurança para etapa de fabricação de dispositivos

fotodetectores utilizando esse material. Foram fabricados diodos na configuração Al/ZnO/PEDOT:PSS conforme os parâmetros do diodo 1 (item 4.2). Devido a diferença entre a afinidade eletrônica do ZnO (χ_{ZnO}) e a função trabalho do PEDOT:PSS (ϕ_{pedot}) tem-se a formação de uma barreira Schottky na junção ($\phi_b = \phi_{PEDOT} - \chi_{ZnO}$). No *inset* da **Fig. 53** é apresentado um diagrama de bandas de energia na condição de *flat-band* para os materiais utilizados¹². Pelos valores apresentados, a altura da barreira Schottky teria valor teórico de 1,0 eV, desconsiderando efeitos como carga-imagem.

Na **Fig. 53a** é apresentado o gráfico de I versus V do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS medido no escuro e sob irradiação UV (380 nm), em temperatura ambiente. Pode-se observar claramente o caráter retificador do dispositivo, que permite a passagem de corrente elétrica em apenas uma direção preferencial.

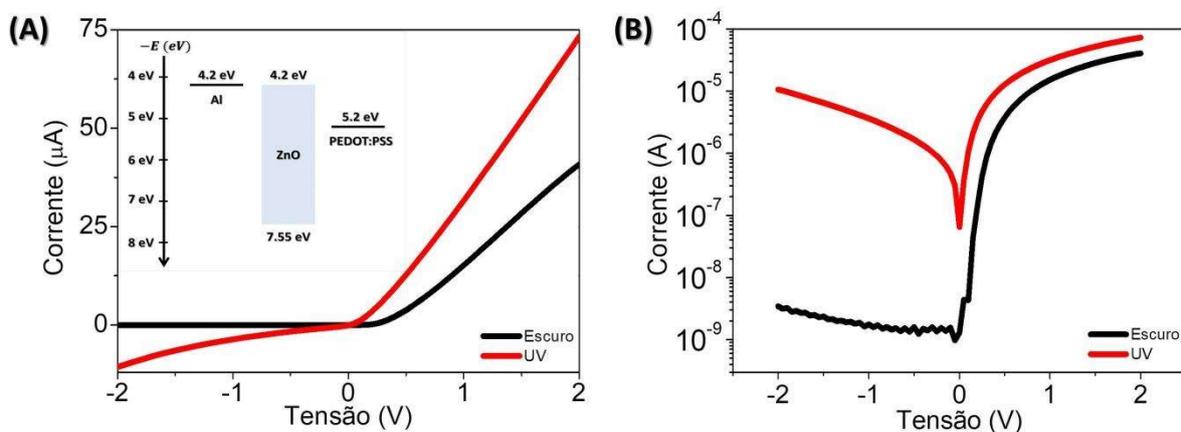


Fig. 53: a) Gráfico de I versus V de um diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS no escuro e sob irradiação UV. No inset um diagrama de bandas de energia para esse diodo. b) Gráfico de I versus V em escala semi-logarítmica.

Na **Fig. 53b** é apresentada a mesma curva na escala semi-logarítmica. Considerando a corrente reversa e direta em $\pm 1,0$ V foi calculada uma razão de retificação ($RR = I_{direta}/I_{reversa}$) de 11860 no escuro ($\sim 10^4$), o que é um valor muito elevado de retificação. Quando iluminado, essa razão diminui significativamente para 6,9, isto é, diminui mais do que três ordens de grandeza.

¹² Os valores utilizados foram os da literatura utilizando as referências: [178] e [179].

Sendo assim, quando em polarização reversa e no escuro, a corrente que passa pelo dispositivo é negligenciável, porém ao incidir UV aumenta-se o número de portadores, diminuindo a depleção de modo a permitir a passagem de uma corrente elétrica não negligenciável, perdendo boa parte do caráter retificador. A razão I_{UV}/I_{escuro} na polarização reversa, em -1 V, foi de 3×10^3 , enquanto em polarização direta, em +1 V, foi apenas de 1,8, o que deixa claro que o diodo Schottky é um dispositivo que atua como um bom fotodetector para polarizações reversas.

A resposta de dispositivos resistivos frente à radiação UV depende fortemente da mudança de sua resistência, já o comportamento dos diodos Schottky sob irradiação UV pode ser explicado não tão somente pela resistência como também pelas mudanças na altura da barreira Schottky nas interfaces metal/semicondutor [54]. O fenômeno de absorção/dessorção, explicado anteriormente, pode produzir alterações na altura da barreira de Schottky. Sendo assim, foi investigada a altura da barreira Schottky, bem como a resistência em série (R_s) e o fator de idealidade (n), utilizando o método de Cheung [71].

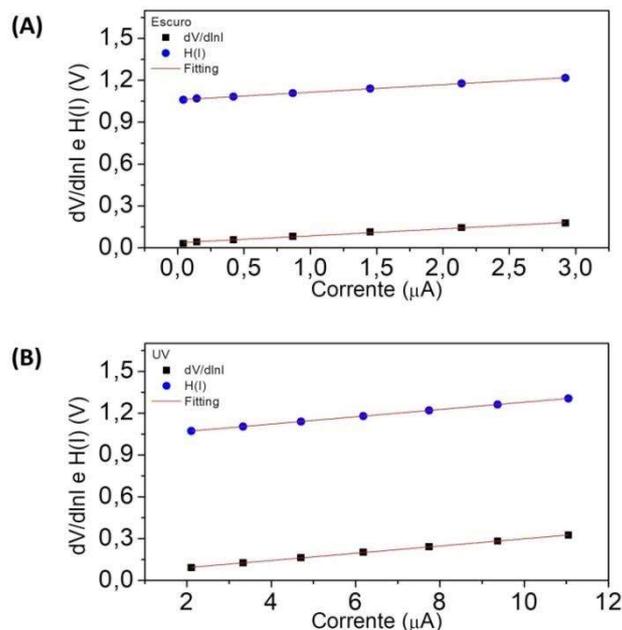


Fig. 54: Gráficos de $dV/d\ln I$ versus I e $H(I)$ versus I para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS a) no escuro e b) sob irradiação UV.

A área efetiva do diodo Schottky é 0,6 mm², foi medido a temperatura ambiente (~ 300 K) e foi adotada a constante de Richardson como 36 Acm⁻²K⁻² de acordo com a literatura para o ZnO [123]. Utilizando esses parâmetros e os resultados das medidas elétricas, foram obtidos ambos gráficos do método de Cheung (Eq. 15 e Eq. 18) para o dispositivo no escuro (Fig. 54a) e sob irradiação UV (Fig. 54b).

Na Tab. III são apresentados os valores dos parâmetros extraídos pelo método de Cheung. Como supracitado, a altura de barreira de Schottky teórica esperada para o diodo Al/ZnO/PEDO:PSS é de 1 eV, pelo método de Cheung foi obtido 0,82 eV de barreira efetiva. O desvio de 0,18 eV pode ser explicado por efeito de carga-imagem [65] e pela falta de homogeneidade lateral na altura da barreira. Este último pode ser atribuído a diversos fatores, como: variações composicionais na interface, presença de interfaces não homogêneas, flutuações eletrônicas, presença de estados superficiais no ZnO, heterogeneidade na espessura do filme, defeitos na interface do filme, alta resistência em série, queda de tensão através de camadas interfaciais ou devido a um aumento local do campo elétrico [124,125]. A barreira efetiva do diodo sob irradiação UV diminui para 0,64 eV, essa diminuição era esperado uma vez que o diodo perde parte do comportamento retificador sob irradiação.

Tab. III: Parâmetros extraídos do diodo Schottky Al/ZnO/PEDO:PSS utilizando o método de Cheung.

<i>n</i>		<i>R_s</i> (dV/dlnI)		<i>R_s</i> (H(I))		<i>ϕ_b</i>	
Escuro	UV	Escuro	UV	Escuro	UV	Escuro	UV
1,3	1,6	49,8 kΩ	25,9 kΩ	54,2 kΩ	26,1 kΩ	0,82 eV	0,64 eV

Para o caso ideal, o fator de idealidade do diodo deve ser *n* = 1, mas geralmente esse valor é maior que a unidade. O desvio da idealidade está associado à presença de resistência em série, estados interfaciais ou recombinação de elétrons e buracos na região de depleção [126]. Pelo método de Cheung foi encontrado *n* = 1,3, um valor próximo do ideal. Quando radiação UV é incidida sobre o diodo esse valor aumenta para *n* = 1,9, isso ocorre, pois a luz aumenta o número de

recombinação de elétrons e buracos na região de depleção, o que representa uma significativa perda do comportamento retificador.

Os valores de resistência em série encontrados pelas curvas de $dV/d\ln I$ versus V e $H(I)$ versus V estão em boa concordância, sendo 49,8 k Ω e 54,2 k Ω no escuro, e 25,9 k Ω e 26,1 k Ω sob luz UV, respectivamente. Esta diminuição é um fenômeno associado à interface ZnO/PEDOT:PSS e a efeitos de volume no ZnO.

Tab. IV: Literatura do contato ZnO/PEDOT:PSS ao longo dos anos.

Substrato	ZnO	PEDOT:PSS	ϕ_B	n	Aplicação	Ano-Ref
ZnO (0001) cristal	—	<i>spin coating</i>	0,9 eV	1,2	Contato Schottky	2007 [127]
ZnO (0001) cristal	—	<i>spin coating</i>	1,1 eV	1,02	Fotodiodo Schottky	2008 [128]
Vidro recoberto com ITO	CVD (500 nm)	<i>spin coating</i>	0,63 eV	3,8	Heterojunção	2009 [129]
SiO ₂	<i>rf-magnetron sputtering</i> (~140 nm)	<i>spin coating</i>	0,75 eV	1,12	Contato Schottky	2011 [47]
Vidro recoberto com ITO	<i>magnetron sputtering</i> (70 nm)	Electropolimeri-zação	0,88 eV	4,0	Diodo de heterojunção	2012 [130]
Poliestireno	CVD	<i>drop casting</i>	—	3,57	Fotodiodo de heterojunção	2013 [131]
Vidro recoberto com ITO	<i>Rf-magnetron sputtering</i> (50 nm)	<i>drop casting</i>	0,9 eV	1,4	Fotodiodo Schottky	2015 [43]
Vidro recoberto com ITO	<i>Rf-magnetron sputtering</i> (30 nm)	<i>drop casting</i>	0,74 eV	1,5	Diodo Schottky	2016 [132]
Kapton	<i>reactive sputtering</i> (250 nm)	<i>drop casting</i>	0,77 eV	2,5	Diodo Schottky flexível	2019 [133]
Vidro recoberto com ITO	<i>sputtering</i> (300 nm)	<i>spin coating</i>	0,78 eV	2,3	Heterojunção	2019 [134]
Safira recoberta com AZO	laser pulsado (600 nm)	CVD*	1,28 eV	1,2	Diodo Schottky	2020 [135]
Vidro recoberto com Al	<i>spray pyrolysis</i> (30 nm)	<i>spray coating</i>	0,82 eV	1,3	Fotodiodo Schottky	Aqui

* Usando esta técnica, o PEDOT foi obtido em seu estado puro sem o aditivo PSS.

Na **Tab. IV** é apresentada uma visão geral da evolução dos estudos a respeito da junção ZnO/PEDOT:PSS ao longo dos anos, comparando nossos resultados de altura da barreira Schottky e fator de idealidade com os da literatura. É evidente que diferentes técnicas de deposição bem como diferentes estruturas resultam em diferentes fatores de idealidade e alturas de barreira. Nesse trabalho, o diodo Schottky obtido por spray, uma técnica de baixo custo e por solução, atingiu valores de n e ϕ_b tão bons quanto aqueles encontrados para o ZnO obtido por técnicas mais sofisticadas como o *sputtering*.

5.7 Envelhecimento do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS

Os materiais orgânicos estabeleceram sua importância tecnológica por serem opções “*eco-friendly*” para a eletrônica impressa. Assim, podem ser fabricados dispositivos flexíveis, leves e de baixo custo que apresentem descarte ecologicamente viável em comparação com os materiais inorgânicos. Mas a vida útil dos dispositivos continua sendo um problema, principalmente para dispositivos não encapsulados que sofrem muitos processos de degradação devido a sua exposição ao oxigênio e umidade [136]. O diodo Schottky caracterizado no item anterior foi mantido em atmosfera (guardado apenas dentro de uma placa de Petri) no período de um ano com o objetivo de observar os efeitos de degradação e se a mesma seria suficiente para comprometer o funcionamento do dispositivo, uma vez que o eletrodo superior, de PEDOT:PSS, é orgânico.

Na **Fig. 55** é apresentado o gráfico de I versus V do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS medido no escuro e sob irradiação UV (380 nm) após envelhecimento de um ano. Nota-se que o dispositivo apresentou comportamento de retificação no escuro e considerável perda desse comportamento sob radiação UV, como ocorria um ano atrás. Porém, a corrente elétrica em polarização reversa aumentou em aproximadamente uma ordem de grandeza, enquanto a corrente em polarização direta diminuiu em aproximadamente uma ordem de grandeza o que prejudica a razão de retificação do diodo.

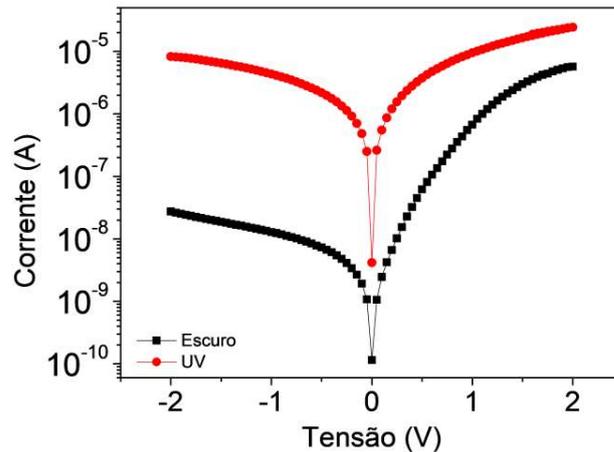


Fig. 55: Gráfico de I versus V em escala semi-logarítmica do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS no escuro e sob irradiação UV após um ano de envelhecimento.

Foram extraídos alguns dos principais parâmetros para o dispositivo envelhecido e organizados na **Tab. V**, comparando esses resultados com os do dispositivo um ano atrás. A razão de retificação no escuro e na presença de UV, bem como, a razão I_{UV}/I_{escuro} em polarização reversa diminuíram em relação à amostra um ano atrás. Mas, ainda foi verificada uma retificação maior do que duas ordens de grandeza, como também uma boa razão I_{UV}/I_{escuro} em polarização reversa mostrando que o diodo ainda funciona como fotodetector UV.

Tab. V: Mudança nos valores dos parâmetros do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS após envelhecimento.

	Recém preparado	Envelhecido
RR_E	11860,5	209,2
RR_{UV}	6,9	3,0
$I_{UV}/I_{escuro} (-V)$	3093,0	303,0
$I_{UV}/I_{escuro} (+V)$	1,8	4,3

Na **Tab. VI** são organizados valores de parâmetros do diodo Schottky obtidos pelo método de Cheung para o diodo envelhecido em comparação com as medidas no mesmo diodo realizadas um ano atrás. O envelhecimento em atmosfera cria defeitos que resultaram em um aumento da resistência em série, o que inevitavelmente aumenta o valor do fator de idealidade. A degradação pode ser associada, principalmente, ao eletrodo de PEDOT:PSS devido à sua natureza orgânica, assim o aumento da resistência em série pode estar relacionada com o aumento da

resistência de contato devido à oxidação. Apesar do envelhecimento, a altura da barreira Schottky não mudou significativamente, pois a variou apenas $\sim 0,02$ eV, isto por que os níveis de energia de valência e condução não sofrem alterações.

Tab. VI: Mudança nos valores dos parâmetros do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS, obtidos pelo método de Cheung, após envelhecimento.

	n		R_s (dV/dlnI)		R_s (H(I))		ϕ_b	
	Escuro	UV	Escuro	UV	Escuro	UV	Escuro	UV
Recém preparado	1,3	1,6	49,8k Ω	25,9k Ω	54,2k Ω	26,1k Ω	0,82 eV	0,64 eV
Envelhecido	2,5	2,9	4,9M Ω	84,6k Ω	6,2M Ω	11,0k Ω	0,80 eV	0,65 eV

5.8 Estudo dos efeitos da umidade no diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS

Os filmes de ZnO obtidos por *spray pyrolysis* com os parâmetros do diodo 2, descrito no item 4.2, foram utilizados na fabricação de um diodo Schottky na configuração Al/ZnO/PEDOT:PSS e aplicados ao estudo da umidade relativa do ar (UR) com o intuito de explorar seu potencial como sensor de umidade, bem como verificar como os parâmetros do diodo são alterados por condições do ambiente, caso o mesmo não seja encapsulado. A principal diferença no procedimento adotado é o aumento da concentração de acetato de zinco na solução, são acrescentados 400 mg ao invés de 219 mg do diodo 1. Desse modo, espera-se aumentar a quantidade de contorno de grão uma vez que mais partículas estariam confinadas no espaçamento de uma gota de spray.

Devido à natureza policristalina da amostra, a condução pelo contorno de grão é muito relevante para a resistência elétrica do filme de ZnO [53] e essa resistência é alterada conforme são acumuladas moléculas de água nos espaçamentos entre grãos. Na **Fig. 56** é representado o fenômeno de condensação capilar da água nos contornos de grãos de ZnO, em função do aumento da exposição à umidade. Esse fenômeno ocorre quando a água presente no ar é confinada, por absorção, em um material devido à presença de espaçamentos como a poros, contorno de grão e alta rugosidade. Em ar seco o contorno está vazio, e com o aumento do número de moléculas de água no ar ocorre o fenômeno de fisiossorção dessas moléculas na superfície do ZnO, representada pela cor azul no

esquema. A natureza policristalina gera uma área maior para a fisiossorção, e essa interação normalmente permanece intacta e em geral interage com a superfície por forças de van der Waals, e no caso específico das moléculas de água, por interações dos dipolos [137].

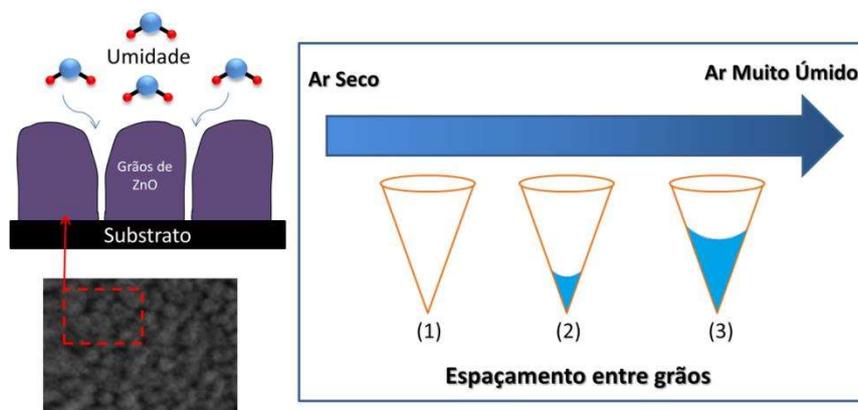


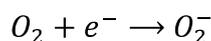
Fig. 56: Esquema representando a condensação capilar da água no espaçamento entre grãos em função do aumento da UR. Elaborado pelo autor.

Na **Fig. 57a** é apresentado o gráfico de I versus V do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS medido sob diferentes valores de UR¹³, no escuro. Nota-se que o comportamento retificador do dispositivo é alterado conforme aumenta a UR, aumentando a inclinação da curva quando em polarização direta. Na **Fig. 57b** é apresentada a mesma curva na escala semi-logarítmica. A umidade altera a corrente elétrica tanto em polarização direta quanto em polarização reversa, mas não de forma linear, além disso, o aumento da umidade resulta em um aumento no ruído da medida.

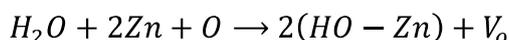
Para compreender esse fenômeno, é apresentada na **Fig. 58** uma ilustração que representa o deslocamento de elétrons livres no filme de ZnO em diferentes condições de atmosfera. Quando em vácuo, isto é, na ausência de uma atmosfera e, portanto UR = 0, os elétrons se movem ao longo do filme de ZnO pela aplicação de um campo elétrico externo seguindo a **Eq. 10**. Em seguida é representada a mesma situação quando em atmosfera com baixos valores de UR. A interface

¹³ A UR foi alterada utilizando materiais para controle de umidade, como a sílica e sais, apresentados na **Tab. I**.

ZnO/atmosfera é dominada pela absorção de oxigênio que aprisionam elétrons produzindo íons de oxigênio O_2^- , isto é:



o que resulta em uma diminuição na corrente elétrica que atravessa o filme. Ao aumentar a UR, a interface ZnO/atmosfera começa a ser dominada pela absorção de água, formando as condições de capilaridade supracitadas. Essas moléculas de água liberam elétrons livres e ionizam vacâncias de oxigênio (V_o) na superfície do filme, aumentando a condutividade [138]. Podem-se representar estes processo pelas seguintes expressões:



e como resultado tem-se um aumento nos valores de corrente elétrica uma vez que mais elétrons estarão disponíveis para condução. A explicação acima não é o único mecanismo presente no dispositivo, pois mudanças decorrente do aumento da UR podem atingir a condutividade dos eletrodos, essas mudanças são esperadas para os filmes de PEDOT:PSS [139]. Em geral, esse efeito tem contribuição de todos os materiais presentes no diodo Schottky, mas predominantemente da camada ativa de ZnO.

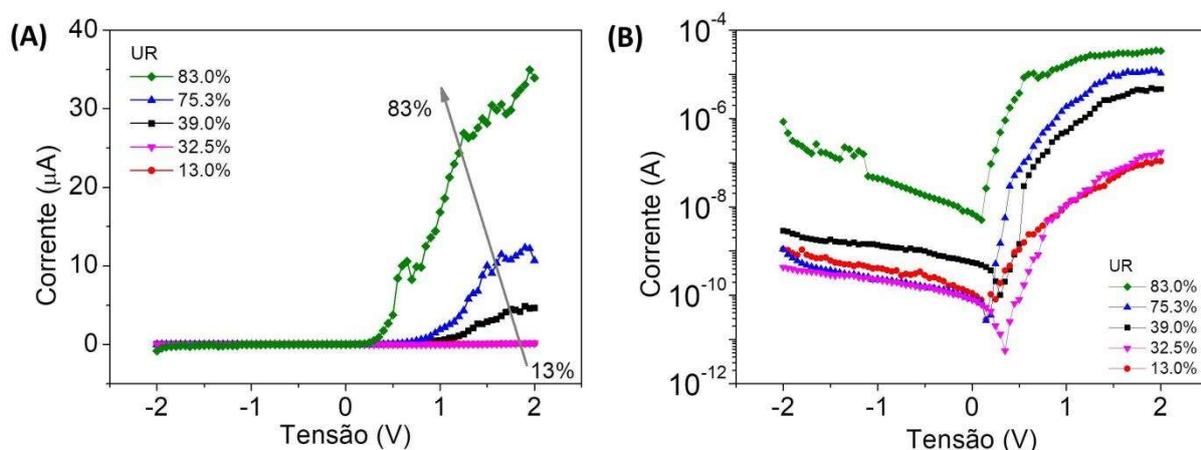


Fig. 57: a) Gráfico de I versus V do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS em diferentes URs. b) A mesma curva em escala semi-logarítmica.

O aumento da corrente elétrica proporcionado pelo aumento da UR pode ser representada pela adição de um coeficiente $k(UR)$ dependente de UR na **Eq. 10**, resultando em:

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV_D}{kT}\right) - 1\right] + Ck(UR) \quad (44)$$

sendo C uma constante de proporcionalidade.

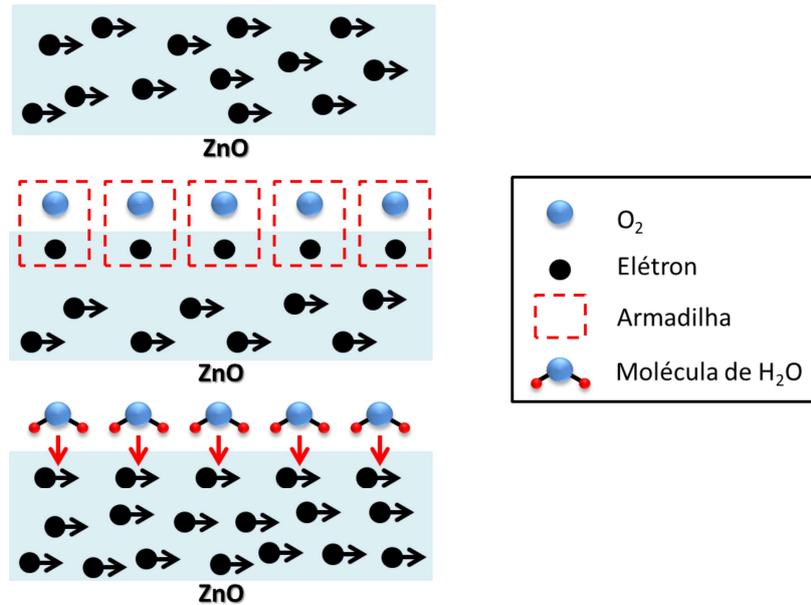


Fig. 58: Representação do movimento dos elétrons ao longo de um filme de ZnO pela aplicação de um campo elétrico externo a) em vácuo, b) em baixos valores de UR e c) em elevados valores de UR. Elaborado pelo autor.

Pela **Fig. 57a** foi extraída a tensão de ligação ($V_{turn-on}$) para cada UR e pela **Fig. 57b** foi calculada a razão de retificação, considerando I_{direta} e $I_{reversa}$ em ± 1.0 V para cada UR. Os valores obtidos foram organizados em curvas de RR e $V_{turn-on}$ em função da UR, apresentada na **Fig. 59**. Ambas as curvas têm comportamento aproximadamente linear. Pode-se destacar que quando a UR aumenta, o diodo liga em valores menores de tensão, apresentando uma variação de até 0,35 V em seu valor, no intervalo de UR apresentado. A RR aumenta com o aumento da UR, este resultado é devido a mudanças muito pronunciadas na corrente em polarização direta, embora em polarização reversa note-se alguma mudança no valor da corrente elétrica, elas não são tão pronunciadas. Em suma, o diodo concilia alto valor de RR com baixa $V_{turn-on}$ em valores mais altos de UR, exceto

para umidade superior à 83,0 %, a partir desse valor o contorno de grão já esta completamente dominado pela absorção de água e a corrente deixa de seguir a proporção dessa análise.

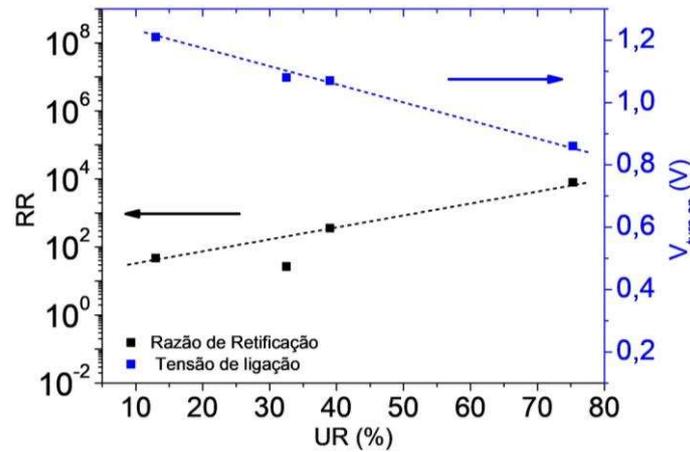


Fig. 59: Razão de retificação e $V_{turn-on}$ em função do percentual de UR para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS, considerando I_{direta} e $I_{reversa}$ em ± 1.0 V.

Utilizando o método de Cheung foram obtidos os valores de altura da barreira Schottky e da resistência em série para cada percentual de UR. Junções do tipo Schottky são sensíveis a mudanças na umidade relativa quando em polarização direta [53], na **Fig. 60a** é apresentada a curva de ϕ_B em função da UR, por onde pode ser verificado esse fato para o diodo de ZnO, isto é, a barreira Schottky diminuiu na presença de maiores valores de umidade. Como explicado anteriormente, a água gera elétrons na superfície do ZnO, esses elétrons se recombinam com doadores positivamente ionizados [140] presentes na região de depleção na junção PEDOT:PSS/ZnO fazendo com que essa região se torne mais estreita e reduzindo a barreira Schottky efetiva. Esse efeito é acentuado quando a UR é superior a 50%. Na **Fig. 61** é apresentado um diagrama de bandas o diodo Schottky antes e após sua exposição à umidade (seco em azul, úmido em vermelho), representando a variação da barreira ($\Delta\phi_b$) e o estreitamento da região de depleção. A mudança no valor da barreira é de 1,06 eV em 39 % de UR para 0,77 eV em 83 % de UR, exibindo um comportamento aproximadamente exponencial representado pelo ajuste teórico em vermelho na **Fig. 61**. Note que os valores aqui observados para barreira Schottky estão dentre aqueles

apresentados na **Tab. IV**. A mudança na altura da barreira Schottky leva a diferentes valores de corrente elétrica, como verificado no gráfico de *I versus UR* para uma tensão constante em 1,5 V, apresentado na **Fig. 60b**.

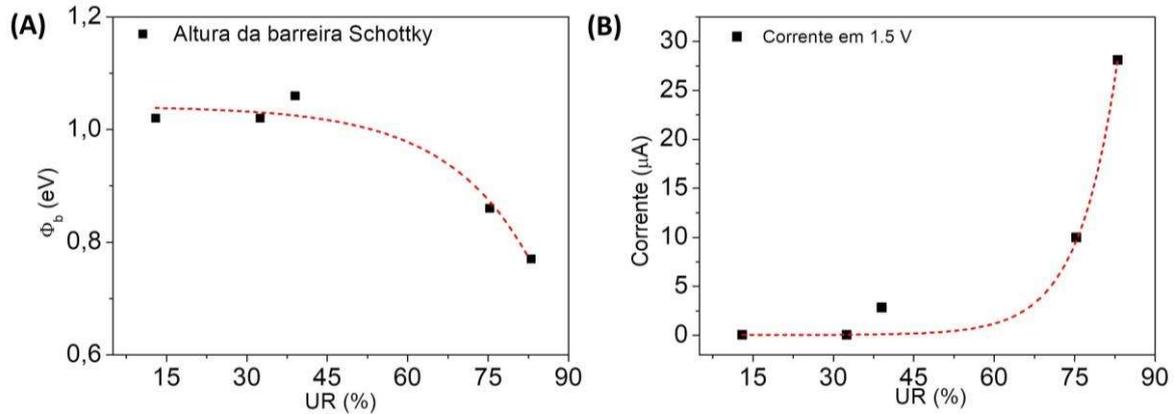


Fig. 60: a) Altura da barreira Schottky e b) corrente elétrica, ambos em função da porcentagem de UR para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS, em 1,5 V.

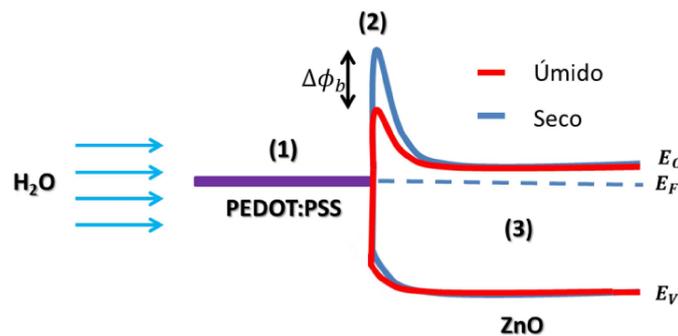


Fig. 61: Diagrama de bandas de energia da junção PEDOT:PSS/ZnO e a mudança na altura da barreira Schottky devido a umidade. Elaborado pelo autor.

Na **Fig. 62a** é apresentada a curva de R_s em função da UR, nota-se um comportamento quase linear em escala semi-logarítmica. A resistência diminui com o aumento da UR, e ambas as equações do método de Cheung mostram muita coerência nesse resultado. Utilizando a **Eq. 13** foi obtida uma curva de resistência dinâmica em função da tensão para dois valores de UR: um mais seco, em 32.5 % UR (em azul) e outro úmido, em 83 % de UR (em preto), apresentados na **Fig. 62b**.

Quando em polarização direta, o diodo Schottky está na região em que apresenta maiores valores de corrente elétrica, apresentando um platô cujo valor é associado com a resistência em série,

sendo que esta é a região onde tem-se a queda de tensão IR_s [69]. Da mesma forma, quando em polarização reversa, tem-se a presença de um platô cujo valor é associado com a resistência em paralelo (R_{SH}), que é responsável pela baixa corrente nessa faixa de tensão. R_s e R_{SH} aumentam com a diminuição da umidade, como esperado pelo modelo descrito na **Fig. 58**. O valor de R_s no gráfico de resistência dinâmica é compatível com o valor encontrado pelo método de Cheung. O valor dessa resistência pode ser em parte atribuído também ao contato ôhmico, de alumínio. Uma vez que o eletrodo é exposto ao ar quando deixa a metalizadora para que seja realizada a deposição da camada de ZnO sobre o mesmo, é inevitavelmente formada uma camada muito fina de óxido de alumínio (Al_2O_3) natural na interface. Essa camada, por ser muito fina, não atrapalha a injeção de elétrons no semiconductor, porém associa um valor a mais na resistência em série uma vez que o tunelamento por essa camada fina é uma dificuldade a mais para passagem dos elétrons.

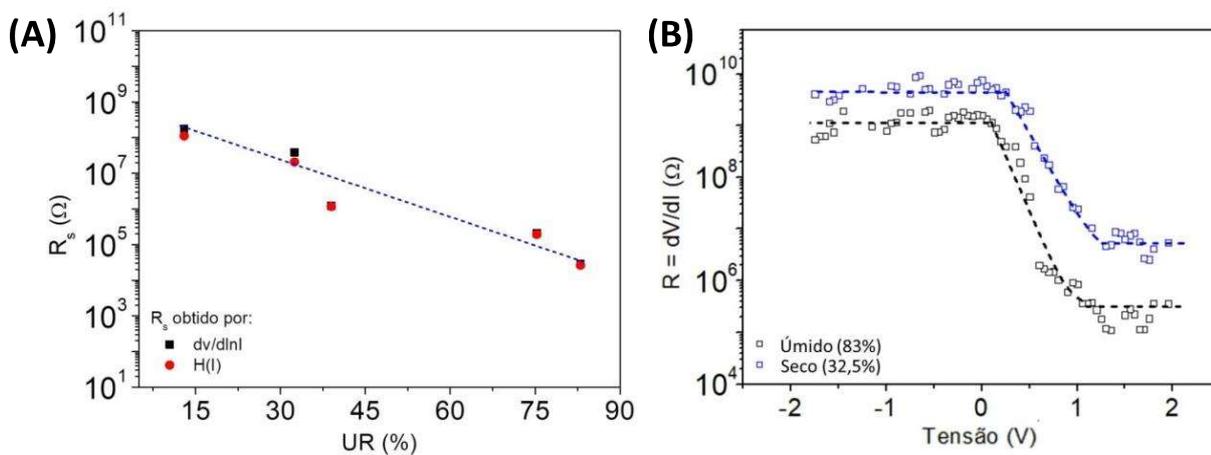


Fig. 62: a) Resistência em série em função do percentual de UR obtida por ambas as equações do método de Cheung. b) Resistência dinâmica em função da tensão em ambiente úmido e seco.

Na **Fig. 63a** é apresentado o gráfico de I versus V do diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS em escala log-log, no escuro e para tensões maiores que 1,3 V. Nesse intervalo de tensão a corrente elétrica entra na região limitada por volume¹⁴, isto é, quando o campo externo se

¹⁴ Tradução livre para “Bulk Limited Region”.

soma ao potencial de *built-in* de modo a desfazer a inclinação das bandas, atingindo o *flat-band* e permitindo obter informações a respeito do volume.

Essas curvas foram analisadas considerando a lei de potência $I = aV^m$, sendo a uma constante positiva. Para cada valor de umidade a corrente elétrica apresenta uma inclinação (m) diferente. Os valores das inclinações encontradas em função da UR é apresentado na **Fig. 63b**. Quando o UR é baixo, a inclinação é $m > 2$, o que indica corrente limitada por carga espacial (SCLC) com armadilhas. Conforme é aumentada a UR, a inclinação diminui, sendo que, para valores elevado de umidade a inclinação é muito próxima da unidade, indicando um comportamento ôhmico [141].

Em suma, quando em baixa umidade, existem muitas cargas que estão presas em armadilhas (superfície dominada pela absorção de oxigênio) e que são liberadas conforme é aumentada a umidade do ar (superfície dominada pela absorção de moléculas de água).

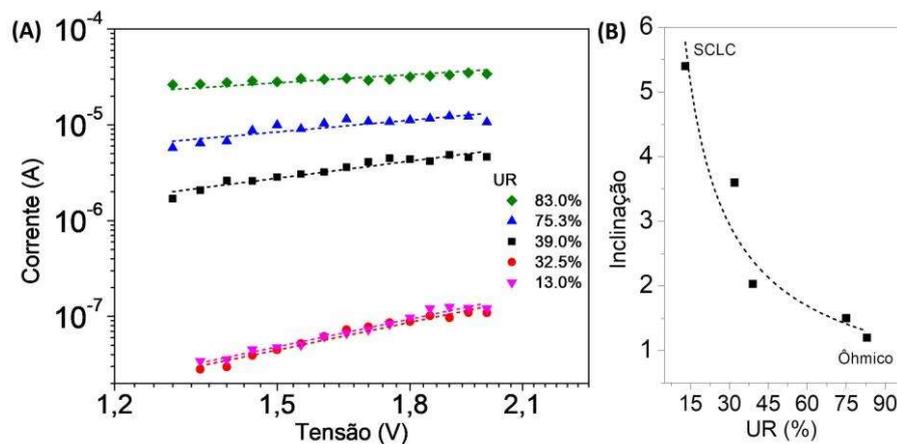


Fig. 63: a) Gráfico de I versus V em escala log-log para diferentes valores de UR, b) inclinação em função do percentual de UR.

Incentivados por trabalhos na literatura que endossam que a umidade influencia na capacitância de certos materiais [51,142], foram realizadas medidas de capacitância por frequência, apresentada na **Fig. 64a** para diferentes valores de umidade. A capacitância apresentou um platô na escala de nanoFarads, para baixas frequências. Na **Fig. 64b** é apresentada a curva da capacitância em

função da umidade relativa em escala semi-logarítmica para frequência fixa em 10 Hz. Nota-se que a capacitância em baixas frequências flutua em torno de 5 ± 2 nF. Os valores de capacitância não apresentaram uma forte relação com a umidade relativa. No entanto a capacitância varia em torno de 40 % de seu valor médio. Pode ser que algum artefato experimental mascare a relação entre a umidade e capacitância ou ainda que a capacitância associada à umidade possa estar associada em série com a capacitância do dispositivo, e como a água possui uma elevada constante dielétrica seria esperado que sua contribuição para a capacitância total fosse pouco perceptível.

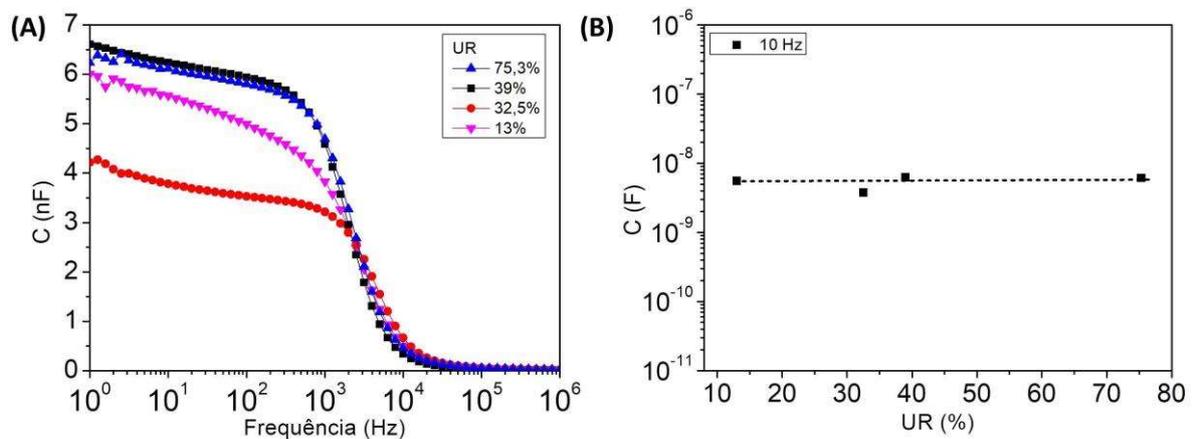


Fig. 64: a) Capacitância em função da frequência para o diodo Schottky Al/ZnO/PEDOT:PSS em diferentes % de UR e b) a capacitância em função da UR para frequência de 10 Hz.

PARTE 2 – Estudo do EGFET na configuração ITO/ZnO/CHE/ITO e sua aplicação como fotodetector UV.

Nesta parte estão presentes os resultados e as discussões mais relevantes para fabricação do transistor de efeito de campo com eletrólito de *gate*. O que inclui suas caracterizações elétricas pelas curvas de saída e de transferência, cálculo das principais figuras de mérito e um teste para sua aplicação como fotodetector de radiação UV.

5.9 Transistor de efeito de campo com eletrólito de *gate* (EGFET) de ZnO e sua fotodetecção

O transistor na arquitetura de um EGFET com configuração ITO/ZnO/CHE/ITO foi fabricado conforme os parâmetros descritos no item 4.2. Como o ZnO, o CHE e o eletrodo de topo de ITO/PET são transparentes, optamos por adotar os eletrodos de fonte e dreno também de ITO, e não de alumínio como nos diodos Schottky apresentados anteriormente. Assim, todas as camadas depositadas para fabricação do transistor apresentam transparência no espectro visível, conforme ilustrado na foto da **Fig. 30**.

Na **Fig. 65** é apresentada a curva de saída (I_{DS} versus V_{DS}) para o EGFET de ZnO, variando a tensão no *gate* entre 0,5 e 2,0 V, com taxa de varredura de 50 mV/s, no escuro e em temperatura ambiente. Tem-se uma curva típica de transistor com a formação clara de uma região de regime linear seguida de um platô devido a saturação, a qual ocorre a partir de aproximadamente $V_{DS} = 1$ V para curva com $V_{GS} = 2$ V. A alta capacitância da dupla camada elétrica do eletrólito, de $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, permitiu que o dispositivo operasse em baixos valores de tensão, $V_{DS} = 2$ V e $V_{GS} = 2$ V, alcançando alta corrente elétrica de 0,45 mA, entre fonte e dreno, enquanto resultados na literatura apresentam maiores tensões, como de $V_{DS} = 15$ V e $V_{GS} = 20$ V, para atingir valores similares de corrente elétrica para o ZnO com dielétrico de SiO_2 e comprimento de canal $1,2 \mu\text{m}$ [143].

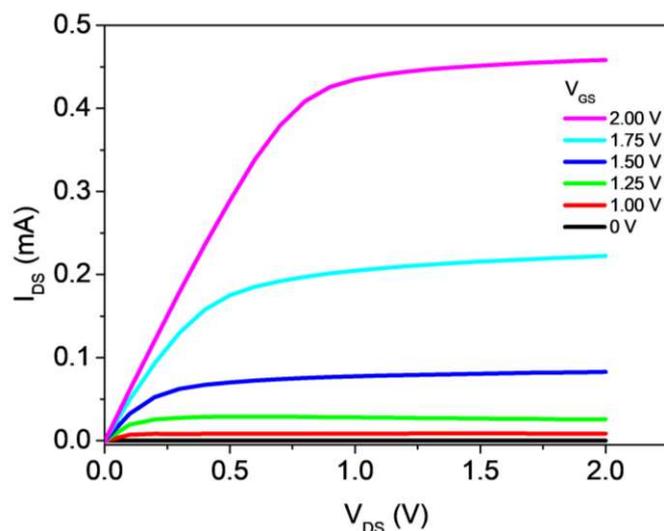


Fig. 65: Curva de saída para um EGFET de ZnO, variando a tensão no gate entre 0,5 e 2,0 V, com passo de 0,25 V.

Na **Fig. 66a** é apresentada a curva de transferência (I_{DS} versus V_{GS}) para o EGFET de ZnO, com $V_{DS} = 1$ V. Em geral, fotodetectores de UV baseados em transistores requerem baixas correntes no estado desligado (I_{off}). Nesse quesito, o dispositivo apresentou valores de I_{off} inferiores a 1×10^{-7} A, associado com uma I_{on} de 0.3 mA, o que resultou em uma alta razão on/off de $3,0 \times 10^5$ para $V_{GS} = -0,1$ V. Essa curva apresentou magnitude de histerese (ΔV_H) de 0,6 V, que foi calculada pela diferença de tensão, no gráfico de transferência, quando o dispositivo atinge metade da corrente total, conforme usual na literatura [144]. A maior parte dessa histerese está relacionada com processos iônicos, rápida taxa de varredura e o alto tempo de relaxamento do eletrólito devido à sua espessura de ~ 1 mm. Na **Fig. 66b** é apresentada a curva de corrente de fuga para *gate* (I_{GS} versus V_{GS}). O transistor apresentou uma fuga baixa em polarização direta, estando três ordens de grandeza menor que a corrente no estado ligado (I_{on}). Além disso, foram obtidos: baixa tensão de *threshold* de 0,16 V, mobilidade de saturação de $0,17$ cm^2/Vs e transcondutância de 0,14 mS. Essas características confirmam o potencial dos filmes de ZnO obtidos por *spray pyrolysis* para transistores que apresentem bom desempenho e que operam em baixas tensões.

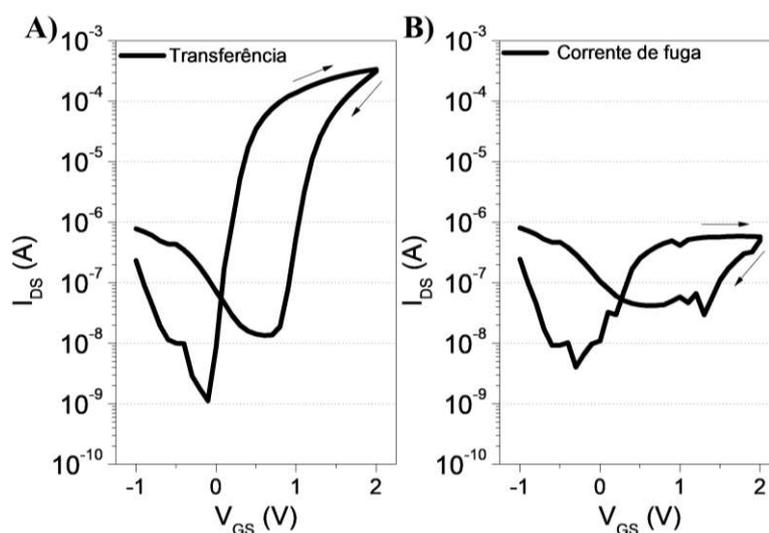


Fig. 66: a) Curva de transferência para um EGFET de ZnO, aplicando 1 V entre fonte de dreno, b) curva de corrente de fuga para o mesmo EGFET.

Ao expor o EGFET de ZnO a uma fonte de UV de 365 nm com diferentes irradiâncias, o dispositivo apresentou fotocorrente cuja amplitude variou com o aumento da irradiância, como mostrado na curva de transferência no escuro e sob irradiação UV apresentada na **Fig. 67**. A fotogeração em baixa potência de UVA pode ser atribuída principalmente a dois mecanismos: fotocondutividade e efeito fotovoltaico, que modulam a condutividade do canal, aumentando a drenagem de corrente [145]. A radiação passa através do eletrólito e do eletrodo de ITO, atingindo a camada ativa de ZnO, fazendo com que a corrente aumente tanto em polarização direta quanto em polarização reversa. Embora a corrente aumente em polarização direta, a corrente de fuga para o eletrodo de *gate* não aumenta, apresentando sempre valores entre 10^{-6} e 10^{-7} A, independentemente da irradiância sob a amostra.

A vantagem de desenvolver sensores baseados em transistores é poder analisar as mudanças através de múltiplas variáveis. Na **Fig. 68** é apresentado o gráfico de $I_{DS}^{1/2}$ versus V_{GS} do EGFET de ZnO medido no escuro e sob irradiação UV (365 nm) com diferentes irradiâncias, em temperatura ambiente. A partir dessa curva foram encontrados os valores de tensão de *threshold* (V_{TH}). Nota-se que essa tensão se desloca para o sentido negativo conforme a irradiância sobre o transistor aumenta, variando de +0,18 V no escuro para -0,54 V quando sob UV com irradiância de 2,0230 W/m².

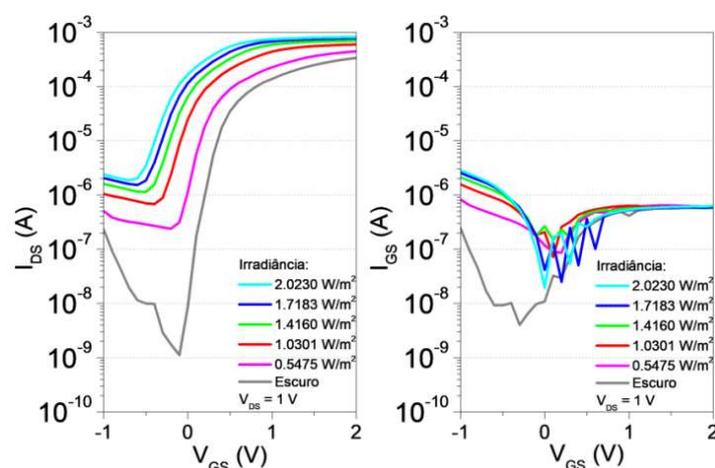


Fig. 67: a) Curva de transferência para um EGFET de ZnO, aplicando 1 V entre fonte de dreno, no escuro e sob iluminação UV para diferentes irradiâncias, b) curva de corrente de fuga no escuro e sob iluminação UV para diferentes irradiâncias.

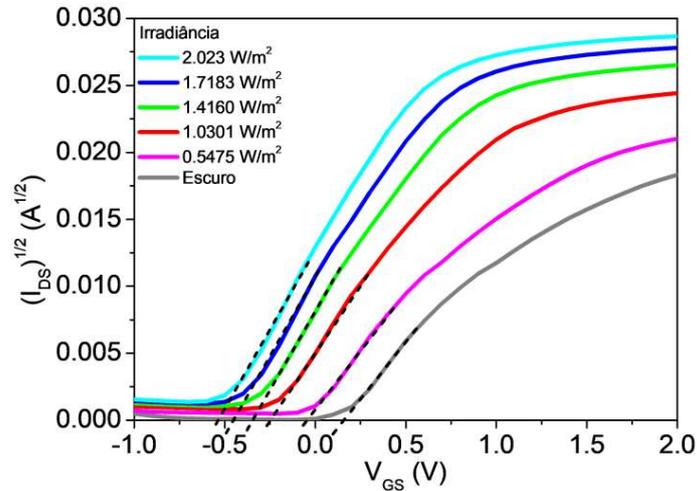


Fig. 68: Curva de $I_{DS}^{1/2} - V_{GS}$ para um EGFET de ZnO, aplicando 1 V entre fonte e dreno.

Na **Fig. 69a** é apresentado um gráfico da razão on/off e da razão I_{UV}/I_{escuro} em função da irradiação, na escala log-log. Nota-se que os gráficos são linearizados nessa escala e, portanto, a razão on/off diminui exponencialmente com o aumento da irradiação, enquanto a razão I_{UV}/I_{escuro} aumenta exponencialmente com o aumento da irradiação. Na **Fig. 69b** é apresentado um gráfico da tensão de *threshold* e da mobilidade de saturação em função da irradiação. Nota-se que a tensão de *threshold* diminui linearmente com a irradiação, ao passo que a mobilidade de saturação cresce linearmente com a irradiação. Um desvio para o negativo no *threshold*, em um canal semiconductor tipo-n, corresponde a um aumento de carga negativa na superfície do semiconductor [146]. Essa variação da carga no canal (ΔQ) pode ser estimada por:

$$\Delta Q = C\Delta V_T, \quad (45)$$

onde ΔV_T é a variação do *threshold* quando iluminado. Foi encontrado ΔQ de $3,5 \mu C/cm^2$ que em termos da concentração de elétrons é $2,19 \times 10^{13} e/cm^2$. Essa carga extra de elétrons, sob irradiação UV, leva ao aumento da mobilidade [146].

Um grande número de centros não radiativos na interface e o aprisionamento de elétrons pelos estados interfaciais tornam a fotocorrente baixa em dispositivos baseados em ZnO [147,148]. Entretanto, é justamente a presença dos estados interfaciais e sua mudança com diferentes irradiações que permite avaliar a sensibilidade do dispositivo frente ao desvio do *threshold* e da

mobilidade de saturação. O desvio do *threshold* apresentado na **Fig. 4b** pode ser atribuído principalmente a dois fenômenos: (i) o aumento da concentração de elétrons livres no canal, como calculado acima, que pode ser atribuído ao mecanismo de adsorção/dessorção de moléculas de oxigênio, responsável pela fotocondução no ZnO [149] e (ii) cargas positivas armadilhadas na interface semiconductor/eletrólito, isto é, buracos fotogerados que são armadilhados devido à presença dos estados interfaciais supracitados [150]. O preenchimento de armadilhas e a concentração de elétrons são proporcionais à irradiância da fonte de UV. Esta relação pode ser observada claramente na razão on/off e no I_{UV}/I_{escuro} , que também muda em função da irradiância.

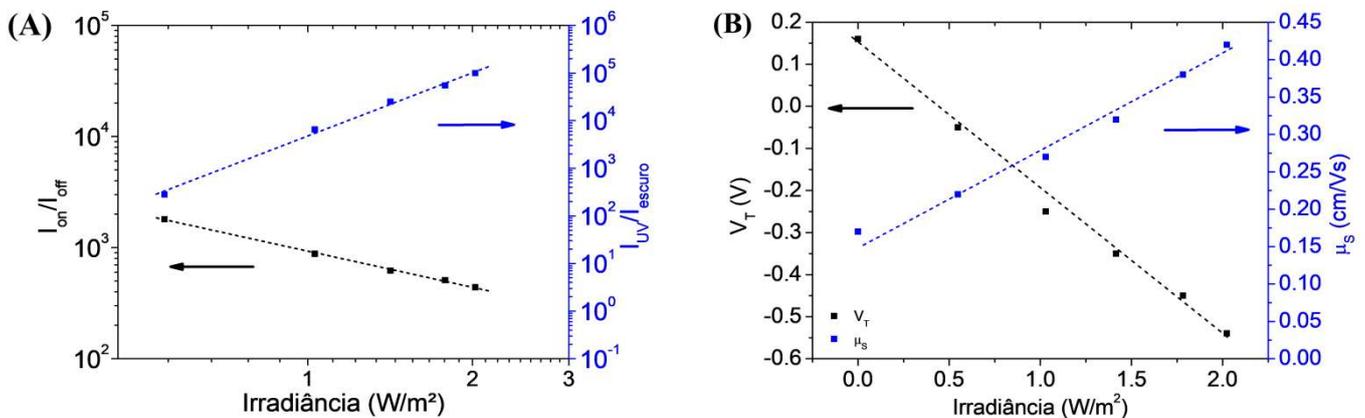


Fig. 69: a) Razão on/off e razão I_{UV}/I_{escuro} em função da irradiância para um EGFET de ZnO. b) Tensão de threshold e mobilidade de saturação em função da irradiância para um EGFET de ZnO.

A transcondutância descreve o quanto a corrente entre fonte e dreno é efetivamente modulada pela tensão no *gate*, isto é, representa o quão hábil o dispositivo é para funcionar como amplificador de sinal. A capacitância do eletrólito e a mobilidade dos portadores de carga no semiconductor são elementos chave para obter uma boa transcondutância, conforme a equação:

$$g_m = \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} = \frac{W}{L} \mu C V_{DS}. \quad (46)$$

Então, uma vez que a mobilidade sofre influência da irradiância, o mesmo também é esperado para a transcondutância. Na **Fig. 70a** é apresentada a curva de transcondutância em função da tensão no *gate*. Com o aumento da irradiância o pico de transcondutância aumenta em intensidade ao passo que desloca para menores valores de tensão. **Fig. 70b** destaca que o aumento da intensidade, para uma

tensão fixa de $V_{GS} = 0,4 \text{ V}$, exibe um comportamento linear com a irradiância, aumentando de 0,14 mS no escuro para 0,82 mS quando sob iluminação com irradiância de $2,0230 \text{ W/m}^2$.

Para comparar a transcondutância em diferentes dispositivos, é comum expressar seu valor através da transcondutância normalizada (g_n) dada por:

$$g_n = \frac{g_m}{V_{DS}} \left(\frac{L}{W} \right). \quad (47)$$

O EGFET de ZnO depositado por spray com eletrólito de CHE tem W/L de $30 \text{ mm}/50 \text{ }\mu\text{m}$ e a transcondutância foi calculada para as curvas com $V_{DS} = 1 \text{ V}$, sendo assim, a variação da transcondutância para o caso normalizado fica de 0,23 mS/V para o escuro e 1,33 mS/V quando sob iluminação com irradiância de $2,0230 \text{ W/m}^2$. Pillai *et al* reportam EGFETs de ZnO depositado por RF *sputtering* e eletrólito de Ta_2O_5 , com transcondutância normalizada entre $\sim 0,05 - 0,5 \text{ mS/V}$ [151]. Tian, H. *et al* reportam TFTs de nanofolhas de ZnO obtido por CVD e dielétrico de P(VDF-TrFE) com transcondutância normalizada de 0,016 mS/V [152]. Isto é, o nosso dispositivo é compatível com a literatura para o ZnO no escuro e quando sob iluminação exibe um aumento na sua capacidade de modular a corrente entre fonte e dreno.

Subthreshold swing (S) é uma grandeza que indica qual a variação na tensão de *gate* necessária para que a corrente entre fonte e dreno aumente em uma década, isto é, ela indica o quão rápido é alternado o transistor do estado desligado para o estado ligado e pode ser avaliado pela seguinte equação:

$$S = \left(\frac{d \log(I_{DS})}{dV_{GS}} \right)^{-1}, \quad (48)$$

que tem como unidade Volts por década (V.dec^{-1}). O *subthreshold swing* também pode ser escrito em função da densidade de armadilhas no volume (N_{bulk}) e da densidade de armadilhas interfaciais (N_{int}) [153] por:

$$S = \frac{kT}{q} \ln 10 \left(1 + \frac{q^2}{C} N_a \right), \quad (49)$$

onde N_d é a densidade de armadilhas, a qual tem contribuições de N_{bulk} e N_{int} . Na **Fig. 70c** é apresentada uma curva do *subthreshold swing* em função da irradiância, obtida pela equação 48. A densidade de armadilhas foi calculada como sendo $2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{eV}$, utilizando da equação 8, no escuro. Ao aumentar a irradiância sobre o transistor, N_d também aumenta, isto é, verificamos um aumento na densidade de armadilhas, atingindo $9,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{eV}$ sob irradiação UV de $2,02 \text{ W/m}^2$. Este resultado é consistente com o desvio do *threshold* para o negativo mostrado acima.

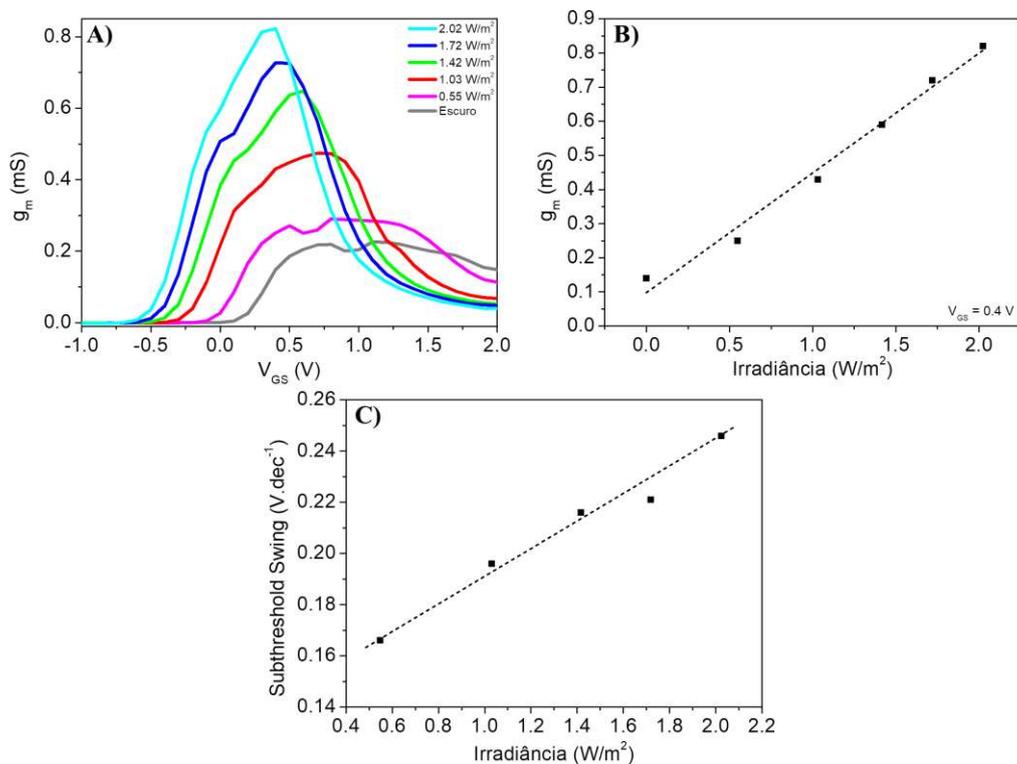


Fig. 70: a) Curva de transcondutância em função da V_{GS} para o EGFET de ZnO no escuro e sob iluminação UV com diferentes irradiâncias e $V_{DS} = 1V$. b) Curva de transcondutância em função da irradiância quando aplicado 0,4 V no gate de um EGFET de ZnO, c) Curva de subthreshold swing em função da irradiância.

A **Tab. V** resume os principais resultados apresentados, mostrando que todos os parâmetros do EGFET variaram em função da irradiância, e que essa variação é em geral aproximadamente linear ou linearizável, confirmando o potencial do EGFET para aplicação como fotodetector de radiação UVA.

Tab. V: Variação dos parâmetros do EGFET de ZnO para diferentes irradiâncias.

	V_T (V)	μ_S (cm ² /Vs)	I_{on}/I_{off}	I_{UV}/I_{escuro}	g_m (mS)	S (V.dec ⁻¹)
Escuro	+0,16	0,17	$3,0 \times 10^5$	-	0,14	0,11
0,55 W/m²	-0,05	0,22	$1,8 \times 10^3$	$2,8 \times 10^2$	0,25	0,17
1,03 W/m²	-0,25	0,27	$8,8 \times 10^2$	$6,5 \times 10^3$	0,43	0,19
1,42 W/m²	-0,35	0,32	$6,2 \times 10^2$	$2,5 \times 10^4$	0,59	0,21
1,72 W/m²	-0,45	0,38	$5,1 \times 10^2$	$5,5 \times 10^4$	0,72	0,22
2,02 W/m²	-0,54	0,42	$4,4 \times 10^2$	$1,0 \times 10^5$	0,82	0,24

PARTE 3 – Estudo do diodo Schottky de β -Ga₂O₃ e sua aplicação como fotodetector UV.

Os dispositivos a base de ZnO apresentaram uma excelente performance como fotodetectores de UV, entretanto, sua atuação se restringe a faixa de UVA (320 - 420 nm) devido a largura da banda proibida. De maneira a complementar o trabalho realizado, foi proposto, no período sanduíche na *Bangor University*, o desenvolvimento de um sensor UV que atue em uma faixa mais profunda desse espectro. Desse modo, a presente dissertação pôde conter soluções para fotodeteção UV em todo o seu espectro. Nesta parte serão apresentados resultados de um diodo Schottky de β -Ga₂O₃ e sua atuação como fotodetector de UV profundo.

É necessário ressaltar que um dos maiores desafios para a fabricação de dispositivos de β -Ga₂O₃ é conseguir um bom contato ôhmico. Higashiwaki *et al* relataram o primeiro transistor de β -Ga₂O₃ usando Ti/Au como contato ôhmico [31], mas para atingir esta condição foi necessário o uso de corrosão iônica reativa (RIE). Bae *et al* relataram que este mesmo contato Ti/Au também pode ser retificador [94]. Esse último afirma que as propriedades de contato dependem da atmosfera na qual o material é recozido, pois é altamente dominado pela formação de vacâncias de oxigênio. A altura da barreira também parece ser afetada pelos estados da interface e impurezas [30]. Foi demonstrado que o recozimento moderado (~ 400 °C) melhora o comportamento ôhmico do Ti/Au [95], porém Carey *et al* relataram que Ti/Au (20 nm / 80 nm) pode apresentar comportamento Schottky de alta resistência mesmo se recozido a 300, 400, 500 e 600 °C [96]. Sendo assim, embora todos os contatos Ti/Au depositados nesse trabalho tenham sido preparadas na amostra simultaneamente, nem todas tiveram as mesmas características, sendo que alguns assumiam caráter

ômico e outros Schottky, o que permitiu fabricar um diodo cujos contatos são do mesmo material e o que domina a formação da barreira são os estados interfaciais.

5.10 Caracterização elétrica do diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Foi fabricado um diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com eletrodo de titânio e ouro (Ti/Au), conforme os parâmetros do diodo 3 (item 4.2). Na **Fig. 71** é apresentado o gráfico de I versus V em escala semi-logarítmica desse diodo no escuro e em temperatura ambiente, no *inset* é apresentado o mesmo gráfico em escala linear. Pode-se observar claramente o caráter retificador do dispositivo, que permite a passagem de corrente elétrica em apenas uma direção preferencial, com tensão de ligação em aproximadamente 2 V. O dispositivo apresentou alta corrente elétrica em polarização direta, de 0,36 mA e em polarização reversa apresentou corrente elétrica muito baixa, de 24 pA, o que resultou em uma razão de retificação altíssima, de $1,5 \times 10^7$, para ± 5 V.

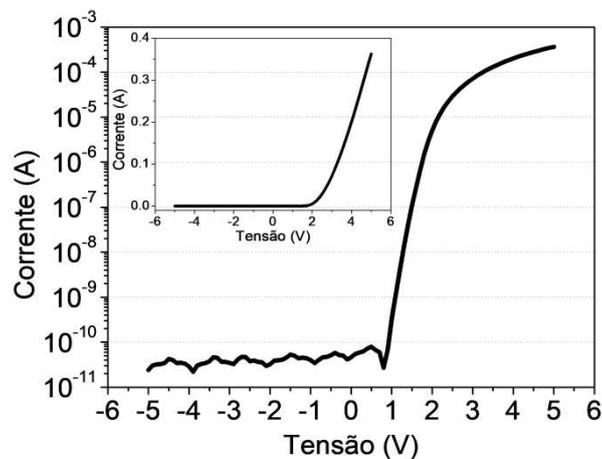


Fig. 71: Gráfico de I versus V do diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em escala semi-logarítmica. No inset a mesma curva em escala linear.

O método de Cheung foi utilizado para obter parâmetros como: altura da barreira Schottky, resistência em série e fator de idealidade. Devido a natureza da barreira Schottky e do contato ser atípico (ambos contatos com o mesmo material), optamos por utilizar diferentes métodos para determinar esses valores. Assim, foi utilizado o método de Norde generalizado para obter a altura da barreira Schottky e a resistência em série. Também foi utilizada uma curva de resistência

dinâmica para determinar a resistência em série e em paralelo. Na **Fig. 72** são apresentadas as curvas para esses três métodos.

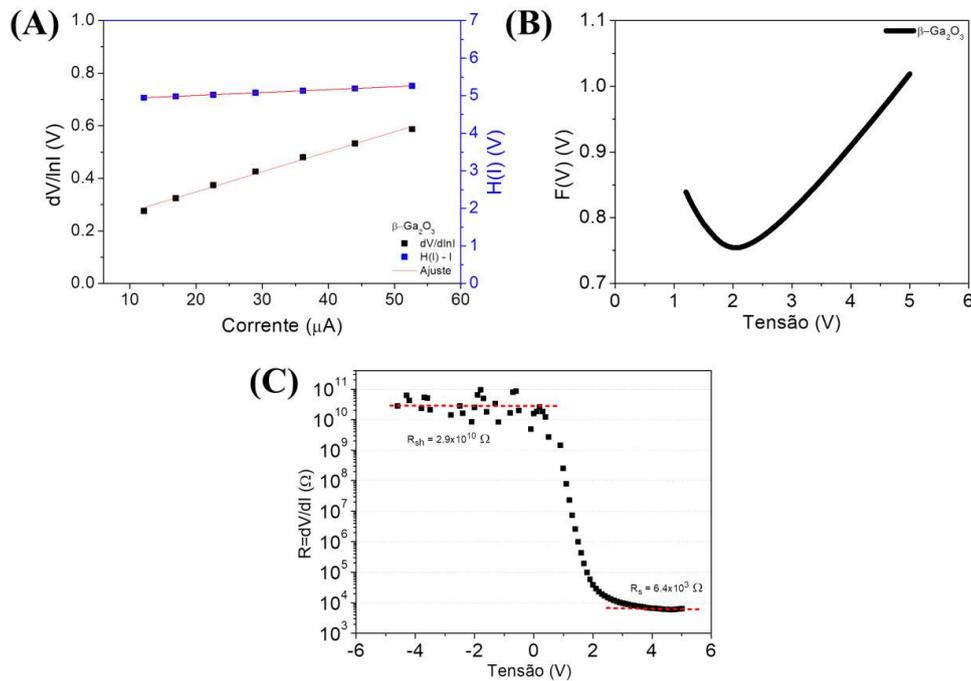


Fig. 72: a) Gráficos de $dV/d\ln I$ e $H(I)$ versus I , b) gráfico do método de Norde generalizado e c) curva de resistência dinâmica.

Segundo a curva de resistência dinâmica, a resistência em série e em paralelo do diodo foram: 6,4 k Ω e 2,9 G Ω , respectivamente. Na **Tab. VI** é organizado todos os parâmetros encontrados pelos métodos de Cheung e Norde. As resistências em série, obtidas por ambos métodos, apresentam boa concordância com aquela obtida pela curva de resistência dinâmica (todas em torno de $\sim 10^3 \Omega$). A altura da barreira Schottky também apresentou boa concordância, estando em torno de $0,75 \pm 0,01$ eV, o que demonstra que os métodos são consistentes entre si, aumentando a confiabilidade dos parâmetros encontrados. O diodo Schottky apresentou um fator de idealidade muito alto de 7,5, associado a uma resistência em série também alta, na faixa de kiloOhm, que frequentemente está relacionado à presença de imperfeições na interface. Os valores elevados para esses parâmetros podem ser atribuídos à natureza da formação do contato Schottky e ôhmico neste dispositivo. O alto fator de idealidade sugere que o transporte através da junção não é dominado pelo fenômeno de emissão termiônica especificamente [154]. Podem ocorrer tunelamentos assistido por

armadilha ou por uma alta densidade de estados de defeito que fazem com que a condutividade seja governada por outros mecanismos como o *hopping* [155], por exemplo.

Tab. VI: Parâmetros do diodo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ extraídos pelo método de Cheung e de Norde generalizado.

Método	R_s (k Ω)	n	$q\phi_b$ (eV)
Cheung	7,5 - 7.6	7,5	0,76 eV
Norde generalizado	2,5	-	0,74 eV

5.11 Capacitância do diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

A curva de capacitância por tensão (C versus V) em um diodo Schottky é governada por:

$$C = A \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_d}{2(V_{bi} - V - kT/q)}} \quad (50)$$

De modo que, ao rearranjar essa equação fazendo com que o inverso do quadrado da capacitância esteja em função da tensão ($1/C^2$ versus V), isto é:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s N_d A^2} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right) \quad (51)$$

pode-se obter o potencial de *built-in* do dispositivo a partir de uma extrapolação da porção linear dessa curva em relação ao eixo V . Na **Fig. 73** é apresentada a curva de C versus V e $1/C^2$ versus V para o diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ para frequência de 100 Hz. O potencial de *built-in* foi de 0,89 eV. A altura da barreira Schottky também pode ser obtida a partir do *built-in* determinado pela de curva de capacitância, uma vez que:

$$\phi_b = V_{bi} + (E_C - E_F) + \frac{kT}{q}, \quad (52)$$

onde, $E_C - E_F$ tem sido reportado na literatura como $\sim 0,1$ eV [156,157] para o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Usando a **Eq. 49** foi obtido um valor de 1,01 eV para a altura da barreira Schottky. Nota-se que a barreira obtida por capacitância se diferenciou em cerca de $\sim 0,25$ eV daqueles obtidas por curvas de I versus V . Quando o dispositivo se comporta de forma não ideal, é normal que C versus V determine valores maiores, principalmente devido à presença de não homogeneidade na barreira [158].

Ressalta-se também que este cálculo pela Eq. 49 não leva em consideração o abaixamento da barreira devido ao efeito da carga da imagem.

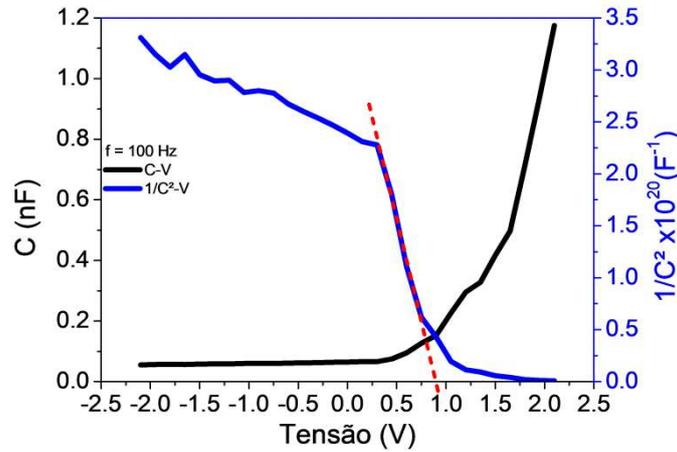


Fig. 73: Capacitância e $1/C^2$ em função da tensão para o diodo Schottky de β - Ga_2O_3 .

5.12 Caracterização elétrica do diodo Schottky de β - Ga_2O_3 sob UV profundo

Uma vez que foram obtidas boas propriedades elétricas para o diodo Schottky de β - Ga_2O_3 , avançamos para etapa de produzir um fotodetector de UV profundo usando esse dispositivo. Na Fig. 74 é apresentada a curva de I versus V para o diodo no escuro e sob UV profundo. Quando sob irradiação, a corrente elétrica aumenta em polarização reversa atingindo uma razão I_{UV}/I_{escuro} de $\sim 10^3$ em -5 V. O que indica o potencial do dispositivo como fotodetector para essa faixa de radiação (254 nm).

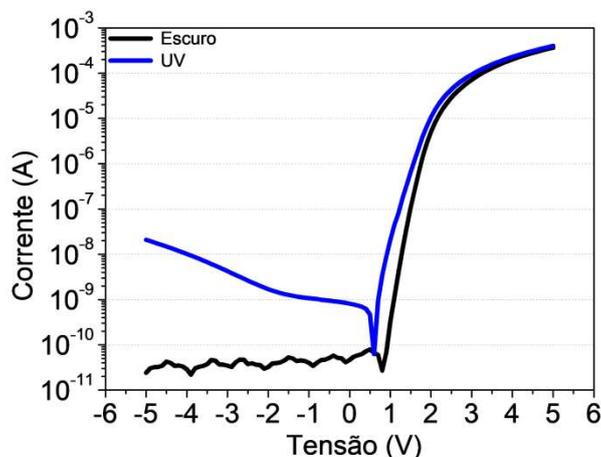


Fig. 74: Gráfico de I versus V do diodo Schottky de β - Ga_2O_3 no escuro e sob irradiação UV em escala semi-logarítmica.

Na **Fig. 75** é apresentada uma curva de I versus V para o diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com tensão de -5 V bias, alternando a fonte de UV profundo em três ciclos. O tempo necessário para atingir 90 % da corrente elétrica total sob iluminação foi de 24 s, com razão I_{UV}/I_{escuro} de $\sim 10^2$. O tempo para a corrente retornar ao seu valor no escuro é semelhante. Os três ciclos têm boa reprodução desse resultado indicando que o fenômeno é reversível, reproduzível e não gera grandes valores de fotocorrente persistente. Sendo assim, esse dispositivo apresenta propriedades promissoras para aplicações como fotodetector de radiação UV profundo.

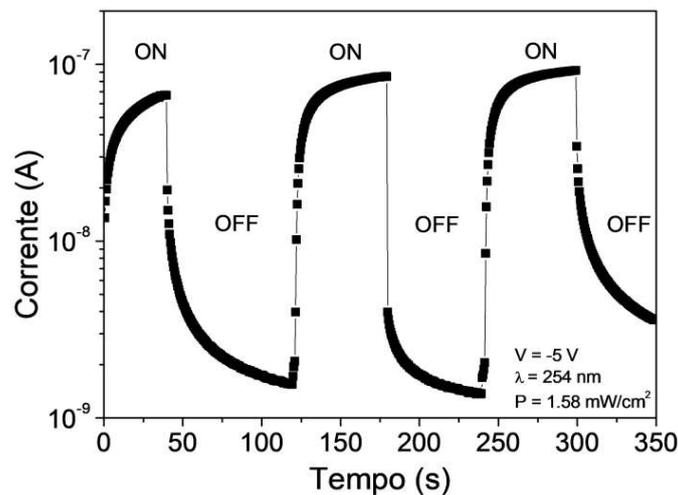


Fig. 75: Curva de I versus t em escala semi-logarítmica para o diodo Schottky de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com três pulsos de UV profundo, aplicando tensão constante de -5 V.

5.13 – O diodo Schottky convencional e o diodo Schottky acoplado

Além do diodo Schottky convencional, foram feitas medidas em um dispositivo com três terminais, sendo o terceiro terminal um contato Schottky extra entre os dois primeiros terminais. Na **Fig. 76** é apresentada uma ilustração das conexões, sendo que na **Fig. 76a** é apresentado como é feita a medida no diodo convencional. Na **Fig. 76b** é apresentado o terceiro terminal do dispositivo e como ele se conecta a fonte, formando um segundo diodo, com uma área menor. Na **Fig. 76c** são apresentadas as conexões para o dispositivo com três terminais. Essa medida contém os diodos de (A) e (B) acoplados em um único dispositivo, por essa razão nomeamos essa configuração de diodo

Schottky acoplado, pois como veremos logo abaixo, esse dispositivo tem comportamento de um diodo. Ressalta-se que o circuito dentro do material, na **Fig. 76**, foi desenhado com pontilhado, pois não são fios, os diodos não são separados, mas sim ocupam o mesmo volume e, portanto, o campo elétrico e a depleção de ambos, afeta a corrente elétrica um do outro. Para o padrão das medidas de I versus V optamos por medir a corrente elétrica entre os dois terminais mais externos, aplicando uma tensão constante no eletrodo do meio.

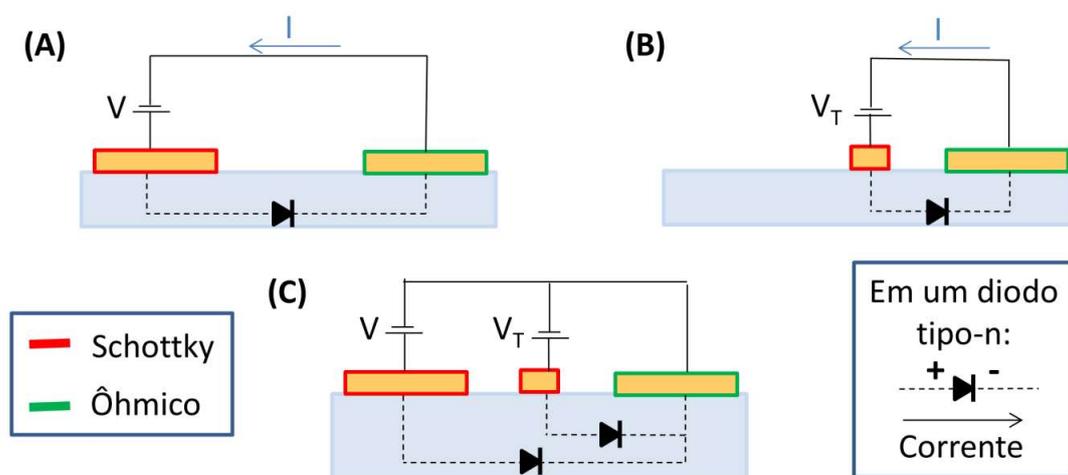


Fig. 76: Ilustração das conexões para medida em um a) diodo convencional, b) entre o terceiro contato e o contato ôhmico e c) no diodo acoplado. Elaborado pelo autor.

O β -Ga₂O₃ é conhecido por ser um material que suporta elevados valores de tensão, então, optamos por refazer as medidas do diodo convencional em uma tensão mais elevada para obter maiores valores de corrente e observar o efeito do terceiro eletrodo em uma faixa maior de tensão. Na **Fig. 77** é apresentada a curva de I versus V para o diodo Schottky convencional de β -Ga₂O₃ no escuro e sob irradiação UV profundo. No escuro, esta curva apresentou um comportamento de retificação típico para diodos Schottky, com excelentes propriedades elétricas como: uma razão de retificação bastante elevada de $9,16 \times 10^6$ em ± 10 V, tensão de ligação de 2 V e uma corrente no escuro muito baixa de $\sim 10^{-11}$ A.

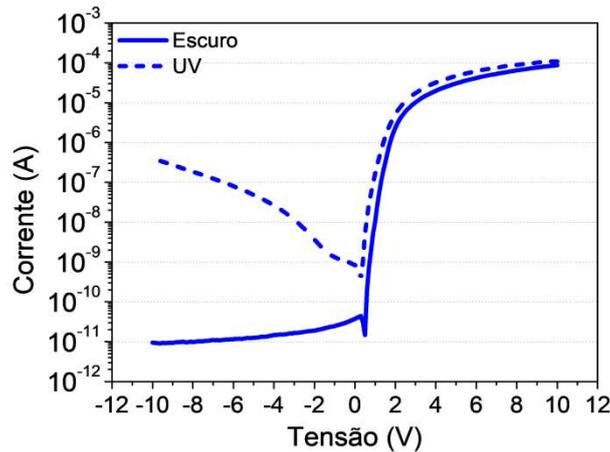


Fig. 77: Gráfico de I versus V do diodo Schottky convencional de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no escuro e sob irradiação UV em escala semi-logarítmica.

Quando sob irradiação UV (254 nm, 1,58 mW/cm²), o dispositivo apresentou um aumento significativo da corrente elétrica em polarização reversa. Para melhor avaliar a performance desse dispositivo sob irradiação UV, foram calculadas algumas das principais figuras de mérito para fotodetectores: responsividade (R_λ), eficiência quântica externa (EQE), detectividade (D^*) e PDCR (razão entre a fotocorrente e a corrente no escuro¹⁵). A responsividade e EQE podem ser estimadas pelas **Eq. 50** e **Eq. 51**, respectivamente.

$$R_\lambda = \frac{J_{UV}}{P_d}, \quad (53)$$

$$EQE(\%) = \frac{R_\lambda h c}{q \lambda} \times 100, \quad (54)$$

sendo J_{UV} a densidade de fotocorrente, P_d o potencial óptico da radiação incidente, h a constante de Planck e c a velocidade da luz. Os valores calculados para a responsividade e a EQE foram 0,0125 A/W e 6,12 %, respectivamente. A detectividade e a PDCR foram usadas para caracterizar a resposta do sensor, usando as **Eq. 52** e **Eq. 53**, respectivamente.

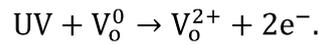
$$D^* = \frac{R_\lambda}{\sqrt{2qJ_{escuro}}}, \quad (55)$$

¹⁵ PDCR é uma sigla que vem do inglês: “Photo to Dark Current Ratio”.

$$PDCR = \frac{I_{uv} - I_{escuro}}{I_{escuro}}. \quad (56)$$

Os valores calculados para a detectividade e a PDCR foram $1,02 \times 10^{12}$ Jones e $4,26 \times 10^4$, respectivamente.

Pelos resultados acima, o diodo convencional apresenta propriedades fotodetectoras, porém com responsividade muito pobre quando comparado ao desempenho do estado da arte na literatura. Nas proximidades do contato Schottky de dispositivos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, existem armadilhas devido à deficiência de oxigênio e, sob exposição de UV profundo, pares elétron-buraco fotogerados se dissociam, fazendo com que os buracos sejam aprisionados nas lacunas de oxigênio, impedindo a recombinação com os elétrons e aumentando a camada de depleção [159]. Esse mecanismo pode ser representado pela seguinte expressão:



onde UV é a radiação de UV profundo incidente e V_o é uma vacância de oxigênio. A mudança na concentração de carga perto do contato Schottky aumenta o potencial elétrico interno e diminui a barreira Schottky efetiva na polarização reversa, levando a um aumento na corrente [33].

Na tentativa de melhorar os valores obtidos pelas figuras de mérito, o dispositivo foi modificado do convencional para o diodo Schottky acoplado. No *inset* da **Fig. 78a** é apresentado o circuito equivalente para o dispositivo nessa nova configuração. Na **Fig. 78a** é apresentada a curva de I versus V para o diodo acoplado no escuro, em escala linear, onde para cada curva foi mantido um valor constante de tensão no terceiro eletrodo (V_{third}), entre 0 e 9 V. As curvas contêm a típica retificação esperada para diodos Schottky, apresentando alta corrente em polarização direta, de 2 mA. Além disso, com diferentes níveis de tensão no terceiro eletrodo, foi possível ajustar a tensão de ligação, de cerca de 2 V para cerca de 7 V. Embora a tensão de ligação mude, todas as curvas atingiram aproximadamente a mesma corrente elétrica máxima. Na **Fig. 78b** é mostrado que a tensão de ligação tem uma relação linear com o nível de tensão no terceiro eletrodo.

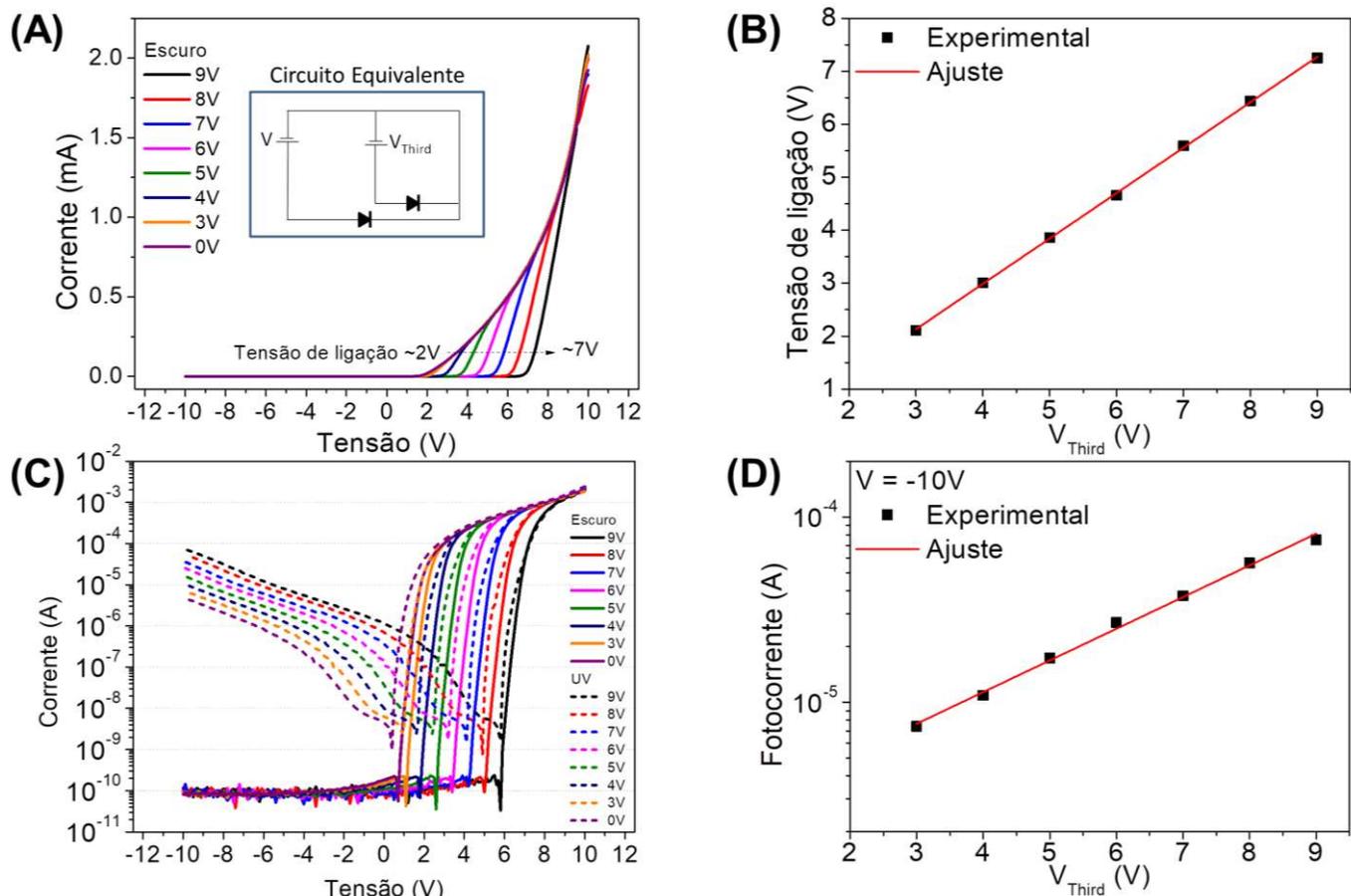


Fig. 78: a) Curva de I versus V para o diodo Schottky acoplado no escuro e com diferentes tensões no terceiro eletrodo. No inset: circuito equivalente que representa o diodo Schottky acoplado. b) curva de tensão de ligação em função da tensão aplicada ao terceiro eletrodo. c) curva de I versus V para o diodo Schottky acoplado em escala semi-logarítmica, no escuro e sob irradiação UV profundo com diferentes tensões no terceiro eletrodo. d) Fotocorrente em função da tensão no terceiro eletrodo para $V = -10V$.

Na **Fig. 78c** é apresentado uma curva de I versus V para o diodo acoplado no escuro e sob irradiação UV, em escala semi-logarítmica, onde para cada curva foi mantido um valor constante de tensão no terceiro eletrodo (V_{third}), entre 0 e 9 V. O dispositivo apresentou uma alta razão de retificação de $1,76 \times 10^7$ em ± 10 V e $V_{Third} = 9$ V. Essa razão de retificação não muda significativamente com a alteração da tensão no terceiro eletrodo, isto é, o aumento da tensão no terceiro eletrodo não afeta significativamente a corrente na polarização reversa no escuro e nem a magnitude da corrente em polarização direta em +10 V.

Quando sob irradiação UV é evidente que a fotocorrente em polarização reversa aumenta significativamente com o aumento da tensão no terceiro eletrodo, alcançando cada vez maiores

valores de corrente. Na **Fig. 78d** é mostrado que a fotocorrente aumenta linearmente com a tensão no terceiro eletrodo, isto é, podem ser atingido um melhor desempenho em relação ao diodo convencional. A fotocorrente ($I_{UV} - I_{escuro}$, em $V_{Third} = 9V$ e $V = -10V$) foi $75,3 \mu A$, o que é 186 vezes maior que a fotocorrente observada para o diodo Schottky convencional reportado na **Fig. 77**.

A diferença de potencial elétrico interno é impactada pela presença do terceiro eletrodo, que parece deslocar a polarização do diodo em uma quantidade igual à mudança na tensão de ligação. Isso é corroborado pela **Fig. 79**, que apresenta uma simulação 2D do perfil do potencial elétrico para o diodo Schottky acoplado em polarização reversa. O terceiro eletrodo cria um gradiente de potencial entre os contatos Schottky e ôhmico levando a um aumento na largura da região de depleção e um aumento da coleta de pares elétron-buraco antes de se recombinarem. Assim, uma maior tensão no terceiro eletrodo corresponde a uma maior eficiência na coleta de carga e, conseqüentemente, a uma maior fotocorrente. Na **Fig. 80** é reapresentada a curva de I versus V da **Fig. 78c** normalizando a tensão de ligação. Assim pode-se ver que todas as medições se diferenciam no regime em que o dispositivo atinge a condição de *flat-band*. Na **Fig. 80a** é apresentada a normalização para a medida no escuro, note-se pelo zoom que a corrente no escuro não sofre nenhuma alteração com a tensão no terceiro eletrodo, fluando em torno de 3×10^{-10} A. Na **Fig. 80b** é apresentada a normalização sob radiação UV, nota-se pelo zoom que, devido às mudanças na região de depleção permitindo diminuir a recombinação do par elétron-buraco, a fotocorrente aumenta, isto é, não é um efeito apenas do *drift* da tensão de ligação.

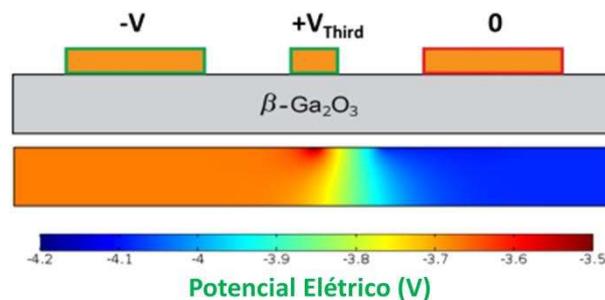


Fig. 79: Simulação 2D do perfil do potencial elétrico para um diodo Schottky acoplado em polarização reversa: $V = -0,2V$ and $V_{third} = 1V$. Essa simulação foi realizada em parceria com a Swansea University que possui direito do software COMSOL.

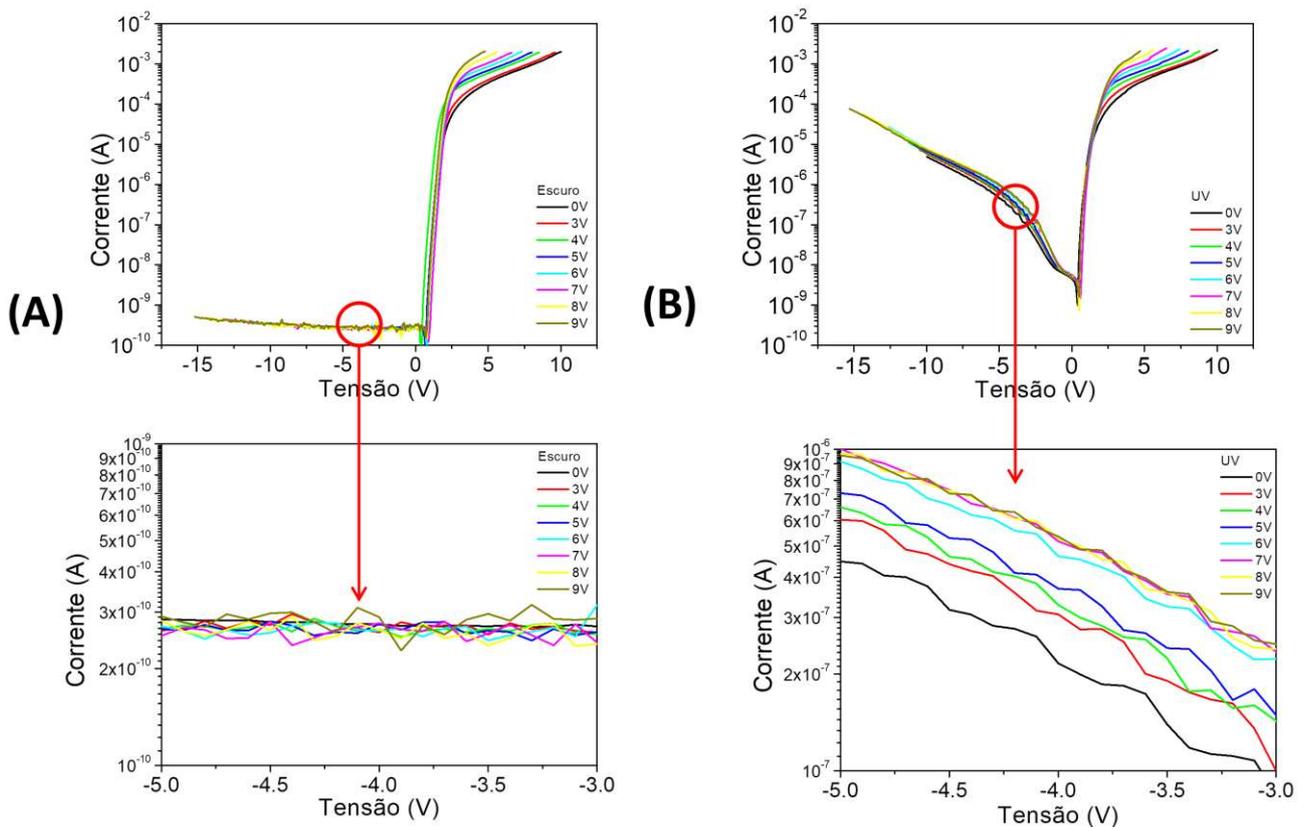


Fig. 80: a) Curva de I versus V normalizada para o diodo Schottky acoplado em escala semi-logarítmica, no escuro com diferentes tensões no terceiro eletrodo e o zoom da corrente no escuro b) curva de I versus V normalizada para o diodo Schottky acoplado em escala semi-logarítmica, sob irradiação UV com diferentes tensões no terceiro eletrodo e o zoom da corrente sob irradiação.

Uma das grandes vantagens do β -Ga₂O₃ é ser um material basicamente “cego” à luz solar¹⁶, isto é, sua razão de rejeição a luz visível é suficientemente grande para ser negligenciável, permitindo que o dispositivo opere sem a necessidade de filtros. Na **Fig. 81** é apresentada a curva de I versus V para o diodo Schottky acoplado de β -Ga₂O₃ no escuro e sob iluminação com luz visível para diferentes tensões no terceiro eletrodo. Nota-se que para quaisquer V_{third} aplicada a curva sob iluminação não é alterada, e a razão de retificação continua elevada, em 6 ordens de magnitude, tornando o pequeno aumento sob luz visível negligenciável ($\sim 4 \times 10^{-10}$ A). A razão de rejeição quantifica o quão negligenciável é essa pequena contribuição e é dada pela seguinte equação:

¹⁶ Tradução livre para “solar blind”.

$$\text{Razão de Rejeição} = \frac{R_{\lambda}(254 \text{ nm})}{R_{\lambda}(\text{visível})}. \quad (57)$$

Infelizmente, não foi possível medir a responsividade na luz visível para obter o valor exato. Porém, o resultado gráfico é argumento o suficiente para mostrar que o dispositivo possui boa seletividade espectral à luz ultravioleta profunda, sendo capaz de eliminar a necessidade do uso de filtros de interferência, pois sua resposta à luz é desprezível. A título de citar valores, na literatura, Oh et al reportam uma razão de rejeição de $9,4 \times 10^3$ para 254nm/365 nm [34] e Liu *et al* reportam $4,8 \times 10^3$ para 250/400 nm [35].

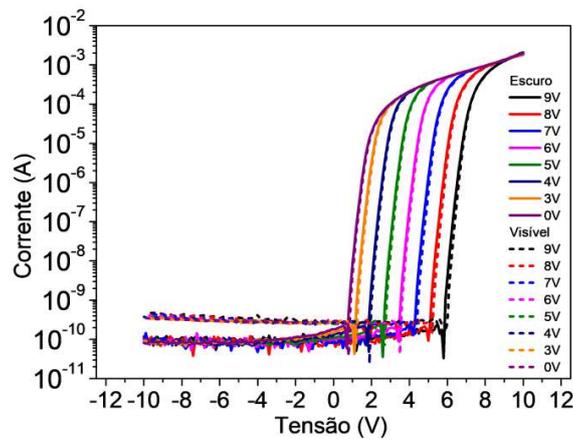


Fig. 81: Curva de I versus V para o diodo Schottky acoplado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no escuro e sob iluminação com luz visível, em escala semi-logarítmica e com diferentes tensões aplicadas ao terceiro eletrodo.

Para avaliar a fotorresposta e verificar se ela é influenciada pela tensão no terceiro eletrodo, foram feitas medidas a fim de obter as constantes de tempo de subida e decaimento. Na **Fig. 82a** são apresentadas curvas de I versus t para o diodo Schottky acoplado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, com $V = -10 \text{ V}$, em ciclos variando do escuro para o UV, com diferentes tensões aplicadas ao terceiro eletrodo. Para obter as constantes de tempo foram feitos ajustes sob exposição ao UV utilizando a seguinte equação:

$$I(t) = I_0 + Ae^{-t/\tau_r}, \quad (58)$$

onde I_0 e A são constantes e τ_r é o tempo de subida.

Em $V_{\text{third}} = 0 \text{ V}$, o tempo de subida foi encontrado em 70,50 s. Entretanto, quando a tensão no terceiro eletrodo é aumentada, não apenas a fotocorrente aumenta, como também é possível atingir melhores tempos de resposta, atingindo 29,38 s em $V_{\text{third}} = 9 \text{ V}$. Na **Fig. 82b** é apresentada uma curva de tempo de subida e fotocorrente em função da tensão no terceiro eletrodo. Observa-se que a dependência entre os parâmetros é linear. Foi destacado, em vermelho, o melhor resultado, que ressalta que quanto maior o valor de V_{third} , maior é a magnitude da fotocorrente e menor é o tempo de resposta. Esta mudança na constante de tempo também está relacionada à mudança no potencial interno, conforme foi ilustrado na **Fig. 79**. Quando o par elétron-buraco é fotogerado pela irradiação de UV profundo e é dissociado, essas cargas são aceleradas por esse aumento do potencial, resultando em um tempo de subida mais rápido e em uma fotocorrente maior. Estas melhorias são proporcionais ao nível de tensão aplicado no terceiro eletrodo.

Quando a fonte de UV é desligada, a corrente elétrica em função do tempo passa a obedecer um decaimento bi-exponencial. Da mesma forma, a constante de tempo de decaimento foi obtida para cada curva, com diferentes tensões, após desligada a fonte de UV, utilizando a seguinte equação [160]:

$$I(t) = I_o + Ae^{-(t-t_o)/\tau_{d1}} + Be^{-(t-t_o)/\tau_{d2}}, \quad (59)$$

onde B e t_o são constantes, τ_{d1} e τ_{d2} são o primeiro e segundo tempo de decaimento, respectivamente.

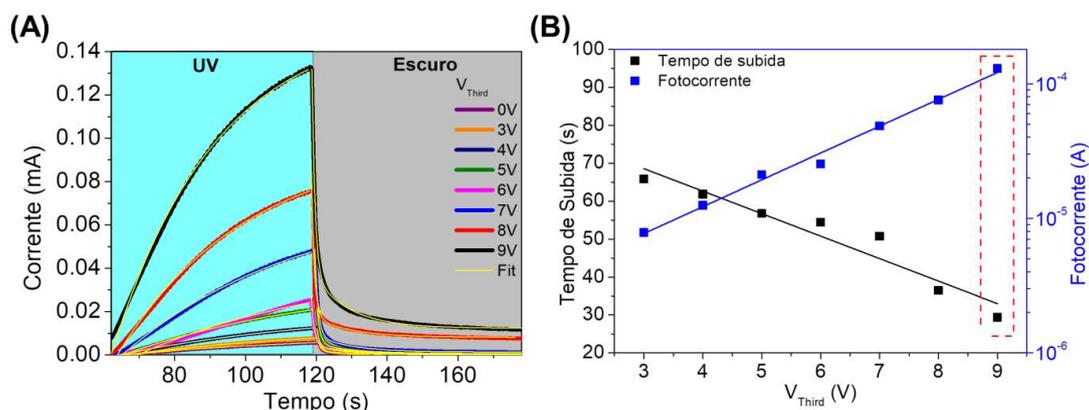


Fig. 82: a) Curva de I versus t para o diodo Schottky acoplado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no escuro e sob irradiação UV e os ajustes para o tempo de subida e de decaimento, para diferentes tensões no terceiro eletrodo. b) tempo de subida e fotocorrente em função da tensão no terceiro eletrodo.

A primeira constante de tempo de decaimento (τ_{d1}) foi de 0,86 s, e está provavelmente relacionado com recombinação dos elétrons formados na banda de condução com os buracos dos centros de recombinação presentes no material, ou de um processo de aniquilação banda-a-banda [161]. A segunda constante de tempo (τ_{d2}) foi de 10,17 s, o que é muito mais lento e está provavelmente relacionado com armadilhas mais profundas [161] que geram um ligeiro efeito de fotocondutividade persistente [162]. Ambos os tempos de decaimento não mudam com a tensão aplicada ao terceiro eletrodo.

Quando o resultado acima é comparado com o estado da arte, observa-se que o dispositivo apresenta suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, Nakagomi, *et al* [163] reportam um diodo com tempo de subida e decaimento extremamente baixos, porém com responsividade de 0,053 A/W, o que é melhor que o nosso diodo Schottky convencional, mas fica abaixo do diodo Schottky acoplado, que atingiu responsividade de 2,34 A/W. Kong, *et al* [164] reportam uma alta responsividade de 39,3 A/W, porém com tempo de subida de 95 s o que é bem maior que 29,38 s que foi o tempo obtido nessa dissertação.

Os diodos Schottky acoplados mostraram um aprimoramento nas figuras de mérito. Foram obtidos responsividade e EQE de 0,153 A/W e 74,88 %, em $V_{\text{third}} = 0$ V, respectivamente. Ao aumentar a tensão no terceiro eletrodo, esses valores são intensificados chegando a atingir 2,34 A/W e 1145,24 %, em $V_{\text{third}} = 9$ V, respectivamente. Valores de EQE maiores que 100 % são frequentemente alcançado nesses dispositivos se o ganho interno aumentar com a tensão [165], o que pode estar relacionado a mudanças na camada de depleção na junção [38]. Em termos de detectividade, o diodo Schottky acoplado alcançou um valor de $5,18 \times 10^{12}$ Jones para $V_{\text{Third}} = 0$ V, que foi amplificado para $5,45 \times 10^{13}$ Jones em $V_{\text{third}} = 9$ V.

Na **Fig. 83** é apresentado um gráfico de responsividade, EQE e detectividade em função da tensão no terceiro eletrodo que resume o comportamento das figuras de mérito. As três curvas apresentam um crescimento similares e apontam para melhora do desempenho do dispositivo. Para a

PDCR foi obtido valor de $6,09 \times 10^4$ em $V_{\text{Third}} = 0 \text{ V}$ e $V = -10 \text{ V}$ e aumentou em uma ordem de magnitude para $6,38 \times 10^5$ quando $V_{\text{Third}} = 9 \text{ V}$.

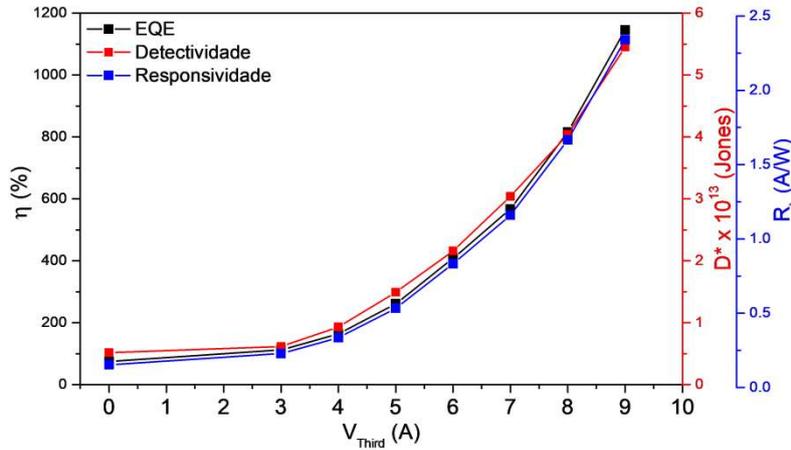


Fig. 83: Responsividade, eficiência quântica externa (η / EQE) e detectividade em função da tensão no terceiro eletrodo para o diodo Schottky acoplado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Na **Tab VII** é fornecida uma comparação direta do diodo Schottky convencional com o novo dispositivo, o diodo Schottky acoplado, em duas diferentes polarizações. Nota-se que o melhor desempenho é obtido usando o diodo acoplado, em particular quando o terceiro terminal é polarizado para a maior tensão apresentada ($V_{\text{Third}} = 9\text{V}$), o que reforça a ideia de que o acoplamento de um terceiro terminal é promissor para aplicações de sensores UV profundos.

Tab. VII: Comparação dos parâmetros de performance do diodo Schottky convencional, do diodo Schottky acoplado com $V_{\text{Third}} = 0 \text{ V}$ e com $V_{\text{Third}} = 9\text{V}$, como fotodetector de UV profundo.

	Diodo Schottky Convencional	Diodo Schottky Acoplado com $V_{\text{Third}} = 0 \text{ V}$	Diodo Schottky Acoplado com $V_{\text{Third}} = 9 \text{ V}$
Responsividade (A/W)	0,0125	0,153	2,34
EQE (%)	6,12	74,88	1145,24
Detectividade (Jones)	$1,02 \times 10^{12}$	$5,18 \times 10^{12}$	$5,45 \times 10^{13}$
PDCR	$4,26 \times 10^4$	$6,09 \times 10^4$	$6,38 \times 10^5$
I_{reversa} (A) no escuro	$1,0 \times 10^{-11}$	$8,1 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-10}$

Na **Tab. VIII** nosso melhor resultado é comparado com resultados para fotodetectores na arquitetura de um diodo e de metal-semicondutor-metal (MSM) da literatura. Esses dispositivos foram escolhidos pela proximidade da arquitetura, porém, fotodetectores do tipo transistor também podem atingir alto desempenho, conforme relatado por Qin *et al* que publicaram um artigo sobre fototransistor de efeito de campo transparente a luz solar, com responsividade, EQE e detectividade de 3×10^3 A/W, $1,5 \times 10^6$ % e $1,3 \times 10^{16}$ Jones, respectivamente [166]. Em geral, a tabela mostra que nosso resultado é compatível com a literatura. Liu *et al* reportam um sensor de UV de diamante com eletrodos interdigitados em um lado e um terceiro contato na parte de baixo. Esta arquitetura permitiu alcançar maior responsividade e maior detectividade quando o terceiro contato foi ativado [167]. De forma semelhante, nosso terceiro contato melhora a responsividade e detectividade quando é aumentada a tensão aplicada. Na **Fig. 84** é apresentada uma curva de responsividade em função da detectividade onde cada ponto refere-se a um resultado da literatura, o vermelho é o diodo Schottky acoplado de β -Ga₂O₃ e os demais pontos são resultados apresentados na **Tab. VIII**. Ocupamos um lugar à direita do gráfico mostrando que os resultados estão dentre as melhores de detectividades, embora a responsividade esteja uma ordem de grandeza menor que os melhores resultados reportados.

Tab. VIII: Comparação das figuras de mérito dos fotodetectores do presente trabalho com a literatura.

Material	λ (nm)	R_λ (A/W)	EQE (%)	D^* (Jones)	Ref
β -Ga ₂ O ₃	254	2,34	1145,24	$5,45 \times 10^{13}$	Aqui
ZnO	365	22,7	-	$1,95 \times 10^{10}$	[168]
β -Ga ₂ O ₃	258	29,8	-	$1,45 \times 10^{12}$	[34]
6Hi-SiC	325	2,18	800	-	[169]
TiO ₂	340	34,43	12560	$1,60 \times 10^{11}$	[170]
Ga ₂ O ₃ amorfo	250	70,26	34366	$1,26 \times 10^{14}$	[171]
CdSe _x Te _{1-x}	450	0,53	-	$8,00 \times 10^{13}$	[172]
Perovskita	254	7,85	3832	-	[173]
SnO ₂ -ZnO	250	11,61	-	$1,12 \times 10^{12}$	[174]
Diamante	220	32,01	-	$3,42 \times 10^{12}$	[167]
PtSe ₂ /GaN	265	0,193	-	$3,80 \times 10^{14}$	[175]
PEDOT:PSS/ZnO	340	247	90063	$2,42 \times 10^{11}$	[38]
Grafeno- β -Ga ₂ O ₃	254	39,3	19800	$5,92 \times 10^{13}$	[164]
β -Ga ₂ O ₃	250	144,46	64711	$7,29 \times 10^{14}$	[35]

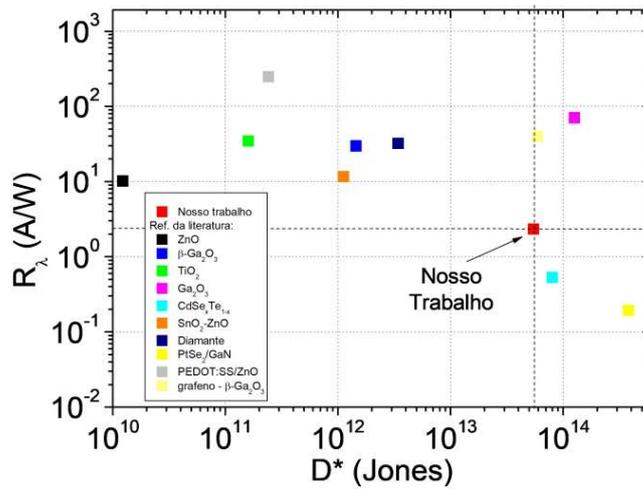


Fig. 84: Responsividade em função da detectividade para o nosso resultado e para diferentes resultados da literatura apresentados na Tab. VIII.

Em suma, o β -Ga₂O₃ é um excelente material para sensores de radiação UV no espectro de UVB e UVC, completando a faixa do espectro de UV não alcançada pelo ZnO. O uso de um dispositivo de três terminais em vez do diodo Schottky convencional de dois terminais permite uma melhoria substancial no desempenho, essa prática já era comum em dispositivos de diamante, e como o β -Ga₂O₃ tem um *band gap* tão alto quanto o do diamante, apresentou propriedades similares.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os dispositivos apresentados obtiveram um excelente desempenho tanto na sua performance como diodo/transistor, quanto na sua performance como fotodetector UV. Os resultados se sucederam em uma ordem na qual foi possível compreender diversos parâmetros de qualidade dos materiais utilizados, bem como os fenômenos físicos da interação dos mesmos com a radiação.

Foram obtidos bons filmes de ZnO monofásico com estrutura hexagonal do tipo wurtzita a partir da impressão por spray, e estes filmes apresentaram ser contínuos e homogêneos. Utilizando a mesma técnica de deposição por spray foram obtidos, também, filmes de PEDOT:PSS com baixa rugosidade, transmitância de 60 % na faixa de UVA e resistência de folha de $500 \Omega/\square$, o que garantiu que esse material pudesse ser usado como eletrodo semitransparente para o diodo Schottky na configuração Al/ZnO/PEDOT:PSS.

A física da interação dos filmes de ZnO com a radiação foi estudada a partir de um dispositivo resistivo, Al/ZnO/Al, que mostrou a importância das contribuições de fenômenos de superfície e de volume para a amplitude da fotocorrente e para o tempo de resposta, destacando a importância do oxigênio nesse processo. Os filmes de ZnO obtidos por spray pirólise apresentam espessura de ~30 nm no dispositivo final. Sua estrutura 2D nanométrica, de fácil obtenção, oferece vantagens para ser explorada como sensor e apresentou características similares às do ZnO em nanoestruturas mais sofisticadas como nanobastões e nanofios.

Uma vez entendido a interação do ZnO com a radiação UV, diodos Schottky foram impressos, na configuração Al/ZnO/PEDOT:PSS, e aplicados com sucesso na fotodetecção da radiação UV. O uso do método de Cheung permitiu compreender como a interação com a radiação alterava os parâmetros do diodo. Além disso, ao expor o diodo a diferentes valores de umidade relativa foi observado que a tensão na qual o diodo liga variava em 0,35 V, a razão de retificação em 100 vezes, a barreira abaixava em 0,3 eV e a resistência em série em 10^4 vezes. Se for tomado como objetivo imprimir sensores de UV em cartões que não sejam encapsulados, não podem ser

negligenciados os efeitos da umidade relativa do ar. Também vale ressaltar que o dispositivo apresenta potencial para aplicações como sensor de umidade.

Estendendo a aplicação dos filmes impressos de ZnO para os transistores de efeito de campo com eletrólito de *gate* na configuração ITO/ZnO/CHE/ITO foram verificados comportamentos muito interessantes. O dispositivo apresentou alta transparência e operou em baixas tensões associada a uma alta razão on/off de $3,0 \times 10^5$. Ao incidir radiação UV sobre o dispositivo, o mesmo apresentou uma fotocorrente cuja amplitude variou com o aumento da irradiância, que pôde ser avaliada através de múltiplas variáveis, como: tensão de *threshold*, mobilidade de saturação, razão on/off, razão I_{UV}/I_{escuro} e transcondutância, sendo que todos esses parâmetros puderam ser linearizados em função da irradiância.

Com o sucesso na detecção da radiação UVA pelo ZnO, foram fabricados diodos Schottky fotodetectores utilizando β -Ga₂O₃, material promissor para detecção de UVB e UVC, dessa maneira foram apresentadas soluções para fotodeteção de UV em todas subdivisões de seu espectro. A natureza dos contatos nesse diodo resultou em um alto fator de idealidade e uma alta resistência em série. No entanto, o dispositivo apresentou excelente desempenho quanto à razão de retificação e elevada razão I_{UV}/I_{escuro} , quando sob iluminação.

Em uma tentativa de melhorar o desempenho do dispositivo como fotodetector foi adicionado ao diodo um terceiro contato Schottky, resultado no denominado diodo Schottky acoplado. O uso de dispositivo de três terminais em vez do diodo Schottky convencional de dois terminais permitiu uma melhoria substancial no desempenho do fotodetector, apresentando altos valores de: PDCR, responsividade, EQE e detectividade, comparáveis aos resultados da literatura.

REFERÊNCIAS

1. H. Chen, K. Liu, L. Hu, A. A. Al-Ghamdi, and X. Fang, *Mater. Today* **18**, 493 (2015).
2. P. Juchem, J. Hochrg, A. Winogron, M. Ardenghy, and R. English, *Rev. Bras. Cir. Plástica* **13**, 31 (1998).
3. I. Kim and Y.-Y. He, *Genes Dis.* **1**, 188 (2014).
4. M. Watson, D. M. Holman, and M. Maguire-Eisen, *Semin. Oncol. Nurs.* **32**, 241 (2016).
5. M. P. Corrêa, P. Dubuisson, and A. Plana-Fattori, *Photochem. Photobiol.* **78**, 49 (2003).
6. T. ting Wong, K. tak Lau, W. yin Tam, J. Leng, W. Wang, W. Li, and H. Wei, *Compos. Struct.* **132**, 1056 (2015).
7. R. Das, X. He, and K. Ghaffarzadeh, *IDTechEx Res.* (2020).
8. Y. Gao, M. Asadirad, Y. Yao, P. Dutta, E. Galstyan, S. Shervin, K. Lee, S. Pouladi, S. Sun, Y. Li, M. Rathi, J. Ryou, and V. Selvamanickam, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 29565 (2016).
9. R. A. Zargar, S. Chackrabarti, S. Joseph, M. S. Khan, R. Husain, and A. K. Hafiz, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **126**, 4171 (2015).
10. L. K. Dintle, P. V. C. Luhanga, C. Moditswe, and C. M. Muiva, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **99**, 91 (2018).
11. W. H. Liu, F. S. Shieu, and W. T. Hsiao, *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 2857 (2017).
12. M. C. Chu, H. C. You, J. S. Meena, S. H. Shieh, C. Y. Shao, F. C. Chang, and F. H. Ko, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 5977 (2012).
13. Z. Yuan, M. Fu, and Y. Ren, *J. Electron. Mater.* **43**, 3270 (2014).
14. C. Opoku, K. F. Hoettges, M. P. Hughes, V. Stolojan, S. R. P. Silva, and M. Shkunov, *Nanotechnology* **24**, 405203 (2013).
15. M. A. M. Ahmed, B. S. Mwankemwa, E. Carleschi, B. P. Doyle, W. E. Meyer, and J. M. Nel, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **79**, 53 (2018).
16. P. Li, S. Zhu, H. Hu, L. Guo, and T. He, *Catal. Today* **2** (2018).

17. K. Choi and S. Chang, *Mater. Lett.* **230**, 48 (2018).
18. S. I. Inamdar, V. V. Ganbavle, and K. Y. Rajpure, *Superlattices Microstruct.* **76**, 253 (2014).
19. T. Y. Tiong, C. F. Dee, A. A. Hamzah, B. Y. Majlis, and S. Abdul Rahman, *Sensors Actuators, B Chem.* **202**, 1322 (2014).
20. K. Tantisantisom, K. Jiramitmonkon, T. Jiemsakul, T. Chodjarusawad, and U. Asawapirom, *Adv. Mater. Res.* **1131**, 157 (2015).
21. M. Kumar, Y. Noh, K. Polat, A. Kemal Okyay, and D. Lee, *Solid State Commun.* **224**, 37 (2015).
22. N. Hernandez-Como, G. Rivas-Montes, F. J. Hernandez-Cuevas, I. Mejia, J. E. Molinar-Solis, and M. Aleman, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **37**, 14 (2015).
23. C. J. Chang, S. T. Hung, C. K. Lin, C. Y. Chen, and E. H. Kuo, *Thin Solid Films* **519**, 1693 (2010).
24. F. Ynineb, N. Attaf, M. S. Aida, J. Bougdira, Y. Bouznit, and H. Rinnert, *Thin Solid Films* **628**, 36 (2017).
25. A. Li, Q. Feng, J. Zhang, Z. Hu, Z. Feng, K. Zhang, C. Zhang, and H. Zhou, *Superlattices Microstruct.* (2018).
26. S. R. Thomas, G. Adamopoulos, Y. Lin, H. Faber, L. Sygellou, E. Stratakis, N. Pliatsikas, P. A. Patsalas, T. D. Anthopoulos, S. R. Thomas, G. Adamopoulos, Y. Lin, H. Faber, L. Sygellou, E. Stratakis, N. Pliatsikas, and P. A. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).
27. T. Minami, Y. Nishi, and T. Miyata, *Thin Solid Films* **549**, 65 (2013).
28. R. Pandeewari and B. G. Jeyaprakash, *Sensors Actuators B Chem.* **195**, 206 (2014).
29. V. Vasanthi, M. Kottaisamy, K. Anitha, and V. Ramakrishnan, *Ceram. Int.* (2018).
30. X. Huiwen, H. Qiming, J. Guangzhong, L. Shibing, P. Tao, and L. Ming, *Nanoscale Res. Lett.* (2018).
31. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and Y. Shigenobu, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 13504 (2012).

32. S. Nakagomi, T. Sato, Y. Takahashi, and Y. Kokubun, *Sensors Actuators A Phys.* **232**, 208 (2015).
33. T. Oshima, M. Hashikawa, S. Tomizawa, K. Miki, T. Oishi, K. Sasaki, and A. Kuramata, *Appl. Phys. Express* **11**, 1 (2018).
34. S. Oh, C. K. Kim, and J. Kim, *ACS Photonics* **5**, 1123 (2018).
35. Z. Liu, X. Wang, Y. Liu, D. Guo, S. Li, Z. Yan, C. K. Tan, W. Li, P. Li, and W. Tang, *J. Mater. Chem. C* **7**, 13920 (2019).
36. K. H. Lee, C. H. Park, K. Lee, T. Ha, J. H. Kim, J. Yun, G. H. Lee, and S. Im, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* **12**, 1103 (2011).
37. S. Dogar, W. Khan, F. Khan, and S.-D. Kim, *Thin Solid Films* **642**, (2017).
38. S. Dhar, T. Majumder, P. Chakraborty, and S. P. Mondal, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* **53**, 101 (2018).
39. S. Lu, J. Qi, Y. Gu, S. Liu, Q. Xu, and Z. Wang, *Nanoscale* **7**, 4461 (2015).
40. R. N. Gayen, S. R. Bhattacharyya, and P. Jana, *Semicond. Sci. Tech.* **29**, (2014).
41. B. Lee, C. Kim, Y. Lee, S. Lee, and D. Y. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **15**, 29 (2015).
42. C. Hou, R. M. Gazoni, R. J. Reeves, M. W. Allen, A. O. Ir, and A. Schottky, *IEEE Electron Device Lett.* **40**, 337 (2019).
43. N. Hernandez-Como, G. Rivas-Montes, F. J. Hernandez-Cuevas, I. Mejia, J. E. Molinar-Solis, and M. Aleman, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **37**, 14 (2015).
44. C. H. Chang, C. J. Hsu, and C. C. Wu, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* **48**, 35 (2017).
45. A. Seemann, H. Egelhaaf, C. J. Brabec, and J. A. Hauch, *Org. Electron.* **10**, 1424 (2009).
46. N. K. Hassan, M. R. Hashim, K. Al-Heuseen, and N. K. Allam, *Chem. Phys. Lett.* **604**, 22 (2014).
47. Y. Bin Zhu, W. Hu, J. Na, F. He, Y. L. Zhou, and C. Chen, *Chinese Phys. B* **20**, (2011).
48. S. H. Kim, K. Hong, W. Xie, K. H. Lee, S. Zhang, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*

- 25, 1822 (2013).
49. K. F. Seidel, *Curr. Appl. Phys.* **20**, 1288 (2020).
50. M. Hamed, L. Herlogsson, X. Crispin, R. Marcilla, M. Berggren, and O. Inganäs, *Adv. Mater.* **21**, 573 (2009).
51. H. Maktuff, J. Al-ta, Y. M. Amin, and V. Periasamy, *Nat. Publ. Gr. 1* (2016).
52. J. Herrán, I. Fernández, E. Ochoteco, G. Caba, and H. Grande, *Sensors Actuators B Chem.* **174**, 274 (2012).
53. S. Chatman and K. M. Poduska, *Appl. Mater. Interfaces* **1**, (2009).
54. G. Hu, R. Zhou, R. Yu, L. Dong, C. Pan, and Z. L. Wang, *Nano Res.* **7**, 1083 (2014).
55. Sapana Ranwa, P. K. Kulriya, V. K. Sahu, L. M. Kukreja, and M. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **213103**, (2015).
56. V. Shakya, N. K. Pandey, S. K. Misra, and A. Roy, *Bull. Mater. Sci.* **40**, 253 (2017).
57. S. Kumar and N. K. Pandey, *J. Mater. Res* **31**, (2016).
58. C. T. Foo, N. U. Saidin, and K. K. Ying, *Mater. Today Proc.* **7**, 661 (2019).
59. K. Chou, C. Lee, and B. Liu, **535**, (2016).
60. R. Yoo, A. T. Güntner, Y. Park, H. J. Rim, H. Lee, and W. Lee, *Sensors Actuators B Chem.* **283**, 107 (2019).
61. J. Herrán, I. Fernández, E. Ochoteco, G. Cabañero, and H. Grande, *Sensors Actuators B Chem.* **198**, 239 (2014).
62. F. Braun, *Ann. Der Phys. Chemie* **153**, 556 (1874).
63. A. H. Wilson, *Proc. R. Soc. London* **133**, 458 (1931).
64. S. M. Sze and K. k NG, WILEY (2007).
65. Jean-Pierre Colinge and C. A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices* (Kluwer Academic Publishers, 2007).
66. L. I. Balthazar and D. L. Chinaglia, *Caracterização de Diodos Tipo Schottky Fabricados Com*

Poli- O - Metoxianilina Em Diversas Temperaturas, 2013.

67. U. K. Mishra and J. Singh, Springer 1 (2008).

68. R. F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals* (1996).

69. D. Somvanshi and S. Jit, *J. Nanoelectron. Optoe.* **9**, 21 (2014).

70. A. Tataroglu, S. Altindal, U. Aydemir, and H. Uslu, *Optoelectron. Adv. Mater.* **4**, 2 (2010).

71. S. K. Cheung and N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 85 (1986).

72. K. E. Bohlin, *J. Appl. Phys.* **60**, 1223 (1986).

73. K. C. K. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids* (2004).

74. T. Tomašević-Ilić, Đ. Jovanović, I. Popov, R. Fandan, J. Pedrós, M. Spasenović, and R. Gajić, *Appl. Surf. Sci.* **458**, 446 (2018).

75. F. Zabihi, Y. Xie, S. Gao, and M. Eslamian, *Appl. Surf. Sci.* **338**, 163 (2015).

76. D. Natali, M. Caironi, M. Sampietro, A. P. Meacham, S. J. Vickers, and M. D. Ward, *Opt. Mater. (Amst.)* **28**, 1362 (2006).

77. J. M. Parnis and K. B. Oldham, *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* **267**, 6 (2013).

78. M. S. Brown and C. B. Arnold, in *Springer Ser. in Materials Sci.* (2010), pp. 91–120.

79. F. Wenner, *Bull. Natl. Bur. Stand.* **12**, 469 (1915).

80. L. B. Valdest, *Proc. I.R.E.* 1429 (1952).

81. E. M. Giroto and I. A. Santos, *Quim. Nova* **25**, 639 (2002).

82. O. A. Araújo, W. B. Júnior, J. F. Carvalho, and E. L. Verde, *Quim. Nova* **26**, 754 (2003).

83. M. M. Oka, **1.0**, 6 p. (2000).

84. A. H. Adl, A. Ma, M. Gupta, M. Benlamri, Y. Y. Tsui, D. W. Barlage, and K. Shankar, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 1423 (2012).

85. Y. Li, Y. Li, J. Zhang, T. Tong, and W. Ye, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **51**, (2018).

86. A. Hafez, (2014).

87. V. Kostianovskii, B. Sanyoto, and Y. Y. Noh, *Org. Electron.* **44**, 99 (2017).

88. C. Gao, J. Li, J. Liu, J. Zhang, and H. Sun, *Int. J. Photoenergy* **2009**, (2009).
89. I. Cunha, R. Barras, P. Grey, D. Gaspar, E. Fortunato, and R. Martins, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1 (2018).
90. J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97**, (2010).
91. W. Miller, K. Bottcher, Z. Galazka, and J. Schreuer, *Crystals* **7**, 1 (2017).
92. A. Wexler and S. Hasegawa, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). **53**, 19 (1954).
93. Ossila, <https://www.ossila.com/products/interdigitated-Ito-Ofet-Substrates> (n.d.).
94. J. Bae, H.-Y. Kim, and J. Kim, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, Q3045 (2017).
95. Y. A. O. Yao, R. F. Davis, and L. M. Porter, *J. Electron. Mater.* (2016).
96. P. H. Carey, J. Yang, F. Ren, D. C. Hays, S. J. Pearton, S. Jang, A. Kuramata, and I. I. Kravchenko, *AIP Adv.* **7**, 1 (2017).
97. D. S. Jung, Y. N. Ko, Y. C. Kang, and S. Bin Park, *Adv. Powder Technol.* **25**, 18 (2014).
98. R. F. Howe, R. N. Lamb, and K. Wandelt, *Surface Science: Principles and Applications* (1991).
99. Ecolume, <http://ecolumeweb.com.br/produtos/lampada-Fluorescente-Compacta/lampada-Fluorescente-Compacta-Negra/> (n.d.).
100. J. K. Saha, M. M. Billah, R. N. Bukke, and Y. G. Kim, *IEEE Trans. Electron Devices* **67**, 1021 (2020).
101. D. Yinmao, T. Dongyan, and L. Chensha, *Sci. China Technol. Sci.* **57**, 2153 (2014).
102. A. Pasha and S. Khasim, *RSC Adv.* **8**, 18074 (2018).
103. H. Song, J. Xu, J. Science, and H. Shi, *J. Mater. Sci-Mater. El.* **26**, 429 (2014).
104. L. Giancaterini, C. Cantalini, M. Cittadini, M. Sturaro, M. Guglielmi, A. Martucci, A. Resmini, and U. Anselmi-tamburini, *IEEE Sens. J.* **15**, (2015).
105. M. Imamora, A. Umar, F. Y. Naumar, M. M. Salleh, A. A. Umar, and M. Y. A. Rahman, *KnE Eng.* **2016**, 6 (2015).
106. B. Saravanakumar, R. Mohan, and S. Kim, *Journal-Korean Phys. Soc.* **61**, 1737 (2012).

107. H. Morkoç and Ümit Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (2009).
108. L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q. Xue, and X. Du, *Phys. Rev. B* **93**, 1 (2016).
109. Z. M. Liao, Z. K. Lv, Y. B. Zhou, J. Xu, J. M. Zhang, and D. P. Yu, *Nanotechnology* **19**, (2008).
110. C. K. Kao and W. Hwang, *Int. Ser. Sci. Solid State* **14**, (1981).
111. L. S. Vikas, K. A. Vanaja, P. P. Subha, and M. K. Jayaraj, *Sensors Actuators, A Phys.* **242**, 116 (2016).
112. A. A. Gupta, S. Arunachalam, S. G. Cloutier, and R. Izquierdo, *ACS Photonics* **5**, 3923 (2018).
113. A. Sarkar, N. Gogurla, B. N. S. Bhaktha, and S. K. Ray, *Mater. Res. Express* **3**, 1 (2016).
114. H. Makhlof, C. Karam, A. Lamouchi, S. Tingry, P. Miele, R. Habchi, R. Chtourou, and M. Bechelany, *Appl. Surf. Sci.* **444**, 253 (2018).
115. C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang, *Nano Lett.* **7**, 1003 (2007).
116. A. Soni and K. R. Mavani, *Scr. Mater.* **162**, 24 (2019).
117. Y. Wan, S. Gao, L. Li, J. Zhang, H. Fan, S. Jiao, J. Wang, Q. Yu, and D. Wang, *J. Mater. Sci-Mater. El.* **28**, 11172 (2017).
118. M. Kumar, V. Bhatt, A. C. Abhyankar, J. Yun, and H. Jeong, *Int. J. Hydrogen Energy* (2020).
119. B. Z. Zhan, L. Xu, J. An, H. Du, Z. Weng, and W. Lu, *Adv. Eng. Mater.* **19**, 1 (2017).
120. V. Tran, Y. Wei, H. Yang, Z. Zhan, and H. Du, *Nanotechnology* **28**, 1 (2017).
121. G. Li and L. Liu, in *Nano Optoelectron. Sensors Devices* (Elsevier Inc., 2012), pp. 183–198.
122. S. K. Shaikh, V. V Ganbavle, S. I. Inamdar, and K. Y. Rajpure, *RSC Adv.* **6**, 25641 (2016).
123. S. Dhar, T. Majumder, and S. P. Mondal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 31822 (2016).
124. M. B. Ullah, K. Ding, T. Nakagawara, V. Avrutin, Ü. Özgür, and H. Morkoç, *Phys Status Solidi*

RRL **1700366**, 2 (2018).

125. N. S. Singh, L. Kumar, A. Kumar, S. Vaisakh, S. D. Singh, K. Sisodiya, S. Srivastava, M. Kansal, S. Rawat, T. A. Singh, Tanya, and Anita, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **60**, 29 (2017).

126. S. Hussain, C. Cao, G. Nabi, W. S. Khan, M. Tahir, M. Tanveer, and I. Aslam, *Optik (Stuttg)*. **130**, 372 (2017).

127. M. Nakano, A. Tsukazaki, R. Y. Gunji, K. Ueno, A. Ohtomo, and T. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 1 (2007).

128. M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, T. Tanabe, A. Kamisawa, M. Kawasaki, M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, and H. Yuji, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 1 (2008).

129. B. K. Sharma, N. Khare, and S. Ahmad, *Solid State Commun.* **149**, 771 (2009).

130. J. Rodríguez-Moreno, E. Navarrete-Astorga, F. Martín, R. Schrebler, J. R. Ramos-Barrado, and E. A. Dalchiele, *Thin Solid Films* **525**, 88 (2012).

131. P. Lin, X. Yan, Z. Zhang, Y. Shen, Y. Zhao, Z. Bai, and Y. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 3671 (2013).

132. N. Hernandez-Como, G. Rivas-Montes, F. J. Hernandez-Cuevas, I. Mejia, J. E. Molinar-Solis, and M. Aleman, *Semicond. Sci. Tech.* **31**, 1 (2016).

133. N. Hernandez-Como, M. Lopez-Castillo, F. J. Hernandez-Cuevas, H. Baez-Medina, R. Baca-Arroyo, and M. Aleman, *Microelectron. Eng.* **216**, 1 (2019).

134. B. B. Nasab, A. K. Alaei, and N. A. Sheini, *Appl. Nanosci.* **10**, 787 (2019).

135. L. Krieg, Z. Zhang, D. Splith, H. Von Wenckstern, M. Grundmann, X. Wang, K. K. Gleason, and T. Voss, *Nano Express* **1**, 1 (2020).

136. V. I. Madogni, B. Kounouhéwa, A. Akpo, M. Agbomahéna, S. A. Hounkpatin, and C. N. Awanou, *Chem. Phys. Lett.* **640**, 201 (2015).

137. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science* (2004).

138. C. Hsu, L. Chang, and T. Hsueh, *Sensors Actuators B. Chem.* **249**, 265 (2017).
139. M. Kus, *Sensors Actuators B Chem.* **143**, 177 (2009).
140. C. Hsu, I. Su, and T. Hsueh, *J. Alloys Compd.* **705**, 722 (2017).
141. A. Buyukbas-Ulusan, S. Altındal-Yerişkin, and A. Tataroğlu, *J. Mater. Sci-Mater. El.* **29**, 16740 (2018).
142. M. Hai, W. Chuang, and X. Jian, *J. Alloys Compd.* **698**, 94 (2017).
143. R. Ahmad, M. Ahn, and Y. Hahn, *J. Colloid Interf Sci.* **498**, 292 (2017).
144. T. C. Gomes, D. Kumar, L. Fugikawa-santos, and N. Alves, *ACS Comb. Sci.* **21**, 370 (2019).
145. A. K. Singh, N. K. Chourasia, B. N. Pal, A. Pandey, and P. Chakrabarti, *IEEE Trans. Electron Devices* **67**, 2028 (2020).
146. P. Pattanasattayavong, S. Rossbauer, S. Thomas, J. G. Labram, H. J. Snaith, and T. D. Anthopoulos, *J. Appl. Phys.* **112**, 74507 (2012).
147. J.-L. Yang, K.-W. Liu, and D.-Z. Shen, *Chinese Phys. B* **26**, 47308 (2017).
148. A. Amany, D. Wang, J. Wang, Z. Zeng, S. Jiao, C. Hao, Y. Zhao, Y. Xie, S. Gao, S. Ni, C. Luan, A. Alarabi, J. Taban, and L. Zhao, *J. Alloys Compd.* **776**, 111 (2019).
149. D. H. Vieira, M. da S. Ozório, G. L. Nogueira, L. Fugikawa-Santos, and N. Alves, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **121**, 105339 (2021).
150. P. Liu, T. P. Chen, X. D. Li, Z. Liu, J. I. Wong, Y. Liu, and K. C. Leong, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 202110 (2013).
151. P. B. Pillai, A. Kumar, X. Song, and M. M. De Souza, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 9782 (2018).
152. H. Tian, X. Wang, Y. Zhu, L. Liao, X. Wang, J. Wang, and W. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 1 (2017).
153. W. L. Kalb and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **81**, 35327 (2010).
154. R. K. Gupta, K. Ghosh, and P. K. Kahol, *Curr. Appl. Phys.* **9**, 933 (2009).

155. O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck, and A. Schenk, *Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.* **21**, 1 (2006).
156. D. Khan, D. Gajula, S. Okur, G. S. Tompa, and G. Koley, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **8**, 106 (2019).
157. E. Farzana, Z. Zhang, P. K. Paul, A. R. Arehart, and S. A. Ringel, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 202102 (2017).
158. Y. Yao, R. Gangireddy, J. Kim, K. K. Das, R. F. D. And, and L. M. Porter, *J. Vac. Sci. Technol. B* **35**, 03D113 (2017).
159. K. Arora, N. Goel, M. Kumar, and M. Kumar, *ACS Photonics* **5**, 2391 (2018).
160. P. Mukhopadhyay and W. V. Schoenfeld, *J. Vac. Sci. Technol. A* **38**, 13403 (2020).
161. D. Guo, Z. Wu, P. Li, Y. An, H. Liu, X. Guo, H. Yan, G. Wang, C. Sun, L. Li, and W. Tang, *Opt. Mater. Express* **4**, 1067 (2014).
162. Y. M. Lu, C. Li, X. H. Chen, S. Han, P. J. Cao, F. Jia, Y. X. Zeng, X. K. Liu, W. Y. Xu, W. J. Liu, and D. L. Zhu, *Chinese Phys. B* **28**, (2019).
163. S. Nakagomi, T. Sakai, K. Kikuchi, and Y. Kokubun, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **216**, 1 (2019).
164. W. Y. Kong, G. A. Wu, K. Y. Wang, T. F. Zhang, Y. F. Zou, D. D. Wang, and L. B. Luo, *Adv. Mater.* **28**, 10725 (2016).
165. B. Zhao, F. Wang, H. Chen, Y. Wang, M. Jiang, X. Fang, and D. Zhao, (2015).
166. Y. Qin, H. Dong, S. Long, Q. He, G. Jian, Y. Zhang, X. Zhou, Y. Yu, X. Hou, P. Tan, Z. Zhang, Q. Liu, H. Lv, and M. Liu, *IEEE Electron Device Lett.* **40**, 742 (2019).
167. K. Liu, B. Liu, J. Zhao, G. Shu, X. Xu, K. Yao, M. Sun, X. Zhang, Y. Yang, Z. Su, G. Gao, L. Yang, V. Ralchenko, J. Han, J. Zhu, and B. Dai, *Sensors Actuators, A Phys.* **290**, 222 (2019).
168. T. Varma, C. Periasamy, and D. Boolchandani, *Superlattices Microstruct.* **112**, 151 (2017).
169. J. Yang, L. Guo, Y. Guo, W. Hu, and Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 1 (2018).

170. S. Dhar, P. Chakraborty, T. Majumder, and S. P. Mondal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 41618 (2018).
171. L.-X. Qian, Z.-H. Wu, Y.-Y. Zhang, P. T. Lai, X.-Z. Liu, and Y.-R. Li, *ACS Photonics* **4**, 2203 (2017).
172. T. Shen, B. Li, K. Zheng, T. Pullerits, G. Cao, and J. Tian, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3285 (2018).
173. Y. Guo, C. Liu, H. Tanaka, and E. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 535 (2015).
174. Z. Long, X. Xu, W. Yang, M. Hu, D. V. Shtansky, D. Golberg, and X. Fang, *Adv. Electron. Mater.* **1901048**, 1 (2019).
175. R. Zhuo, L. Zeng, H. Yuan, D. Wu, Y. Wang, Z. Shi, T. Xu, Y. Tian, X. Li, and Y. H. Tsang, *Nano Res.* **12**, 183 (2019).
176. T. T. Baby, M. Rommel, F. Von Seggern, P. Friederich, C. Reitz, S. Dehm, C. Kübel, W. Wenzel, H. Hahn, and S. Dasgupta, *Adv. Mater.* **29**, 1 (2016).
177. J. Lenz, F. Giudice, F. R. Geisenhof, F. Winterer, and R. T. Weitz, *Nat. Nanotechnol.* **14**, 579 (2019).
178. W. C. Lai, K. W. Lin, T. F. Guo, P. Chen, and Y. Y. Liao, *AIP Adv.* **8**, 1 (2018).
179. Q. Li, J. Yang, S. Chen, J. Zou, W. Xie, and X. Zeng, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 1 (2017).