



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Caracterização de filmes finos de ZnO dopados com Al e Mn depositados em substrato vítreo pelo método de Spray Pirólise

Fabília Roberta Lunas

Orientador: Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP
Novembro/2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

L961c Lunas, Fabrícia Roberta.
Caracterização de filmes finos de ZnO dopados com Al e Mn depositados em substrato vítreo pelo método de Spray Pirólise / Fabrícia Roberta Lunas. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009.
121 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009

Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso
Inclui bibliografia

1. Filmes finos. 2. ZnO. 3. Alumínio. 4. Manganês. 5. Spray-pirólise.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

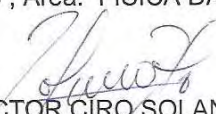
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO: Caracterização de filmes finos de ZnO dopados com Al e Mn depositados em substrato vítreo pelo método de Spray Pirólise


AUTORA: FABRICIA ROBERTA LUNAS

ORIENTADOR: Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS , Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. CELSO XAVIER CARDOSO
Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Data da realização: 30 de novembro de 2009.

"Com a sabedoria se edifica a casa, e com a inteligência ela se firma;

Pelo conhecimento se encherão as câmaras de todas as substâncias preciosas e deleitáveis;

Um homem sábio é forte, e o homem de conhecimento consolida a força."

Provérbios 24: 3,5.

Ao meu pai José,

A minha mãe Ivone,

A minha madrasta Cleuza,

Aos meus irmãos Wederson e Anderson.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e pela sua infinita fidelidade. Mesmo diante das minhas fraquezas e dúvidas sempre estive comigo, pois diante de sua grandiosidade não abandona seus filhos.

A meu pai José Alfredo Lunas, com sua sabedoria se tornou um grande mestre ao conseguir fazer de minhas quedas um simples tropeço.

A minha mãe Ivone Freitas de Andrade, sempre prestativa e amorosa com seus filhos é um exemplo de perseverança.

Aos meus irmãos Wederson Roberto Lunas e Anderson Alfredo Lunas pelo incentivo e apoio.

A minha madrasta Cleuza de Souza Azevedo minha grande amiga e parceira, foi fundamental em todo percurso.

A minha cunhada Luciene e meu querido sobrinho João Vitor.

A avó Josefa, que mesmo sem saber muito contribuiu.

A todos os familiares que estiveram de alguma forma engajados na finalização de minha formação, e em especial a minha querida avó Maria Dias de Freitas Andrade.

Ao meu orientador Victor Ciro Solano Reynoso, que com sua paciência e dedicação foi essencial para realização deste trabalho,

A todos os professores do Departamento de Física e Química, que de uma forma colaboraram não só com a realização deste trabalho, mas também com o avanço dos meus conhecimentos. Em especial aos professores Cláudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fujii Kanda e Keizo Yukimitu que se fizeram pessoas de grande estima.

Aos técnicos do laboratório de Física Mário e Levi, que de alguma forma estiveram sempre dispostos a contribuir.

Aos alunos do grupo de Vidros que foram muito importantes no desenvolvimento do trabalho em equipe. Aos alunos do Grupo de Cerâmica e Grupo de Polímeros, em especial a Elén Poliani, que disponibilizou de seu tempo para realização das medidas de Raios-X.

Aos amigos que participaram da longa caminhada e com muito carinho e compreensão me ampararam: Michel Jones da Silva (Pirica), Salmo Moreira Sidel, João Borges da Silveira, Denise Pereira e Fernanda Garcia.

As pessoas que sempre estiveram de prontidão para uma mão amiga e se fizeram especiais durante o curso: Giovana Salmazo, Anderson Maurity, Hélio Idalgo, Paulo Rodrigues, Rafael Costa e Roberto Fujino.

Aos colegas da sala de estudos da pós-graduação, que souberam conciliar momentos de alegria com estudo.

As colegas de república Laira Oliveira, Meire Elén, Jéssica Alcântara, Jéssica Pigato e em especial a Ana Flávia da Silva, Ana Paula Alcazas e Crislen Daniele que se tornaram pessoas admiráveis pelo seu companheirismo e paciência.

À Primeira Igreja Batista de Ilha Solteira pelos ensinamentos valiosos e mão amiga num momento muito difícil de minha vida, sempre muito carinhosos e sábios em suas palavras de conforto.

A Waldemira Trindade e aos casais: Arini e Marcos Camillo, Zilda e Fernando que foram pessoas acolhedoras e dedicadas.

Aos funcionários, direção e alunos da Escola Estadual Ana Maria de Souza – Selvíria/ MS que significativamente contribuíram para concretização deste trabalho.

Aos colegas de graduação Elton Torrente, Eustáquio Borges, Juliana Cristina e Adriana Cangane.

Aos professores de graduação: Rogério Rodrigues de Souza, Paulo Batista Ramos, Ricardo Hildebrand, Ângelo Rober Pulici, e em especial ao Fernando Cachucho pela sua orientação de iniciação científica, e pelo grande amigo que se fez com suas palavras de motivação.

Aos amigos que sempre torceram por concretização desta etapa: Alessandra Cristina, Carla Queiroz, Patrícia Celestrino, Luana Menezes, Paloma Seixas, Agnaldo Ventura e a Família Osório.

A todos aqueles que abençoados por Deus me honraram, contribuindo direta ou indiretamente, não somente para realização deste trabalho, mas também pela superação da árdua trajetória enfrentada para chegar neste momento.

RESUMO

Neste trabalho foram depositados em substrato vítreo, filmes finos de Óxido de Zinco puro (ZnO) e dopados com alumínio (ZnO:Al) e manganês (ZnO:Mn), utilizando a técnica spray-pirólise. Foram investigadas as propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes, assim como, a dependência com a temperatura de deposição e concentração. As temperaturas utilizadas para deposição dos filmes finos foram 400 °C e 450 °C, e a concentração de dopantes variaram de 1 a 5 átomo por cento (at%). As técnicas de difração de raios-X e espectroscopia por refletância no infravermelho foram utilizadas para avaliar as características estruturais dos filmes. A Espectroscopia de transmitância na região do UV-Vis foi utilizada como uma das técnicas no estudo das propriedades ópticas, fornecendo valores da banda proibida. A técnica do ângulo de Brewster, foi utilizada com o intuito de avaliar o índice de refração e a espessura dos filmes finos. A avaliação da resistividade foi realizada com a finalidade de estudar a propriedade elétrica, e medidas do efeito Hall para investigar a densidade dos portadores de carga e mobilidade dos filmes semicondutores. A análise dos difratogramas de raio-X, revela picos de difração típicos de uma estrutura policristalina tipo wurtzita. As medidas de refletância especular por FTIR identificam ligações de estiramento do Zn-O na região de 450 cm^{-1} . A técnica do ângulo de Brewster fornece resultados das espessuras dos filmes finos na faixa de 150 a 240 nm. As medidas de espectroscopia de transmitância na região UV-vis é avaliada em torno de 85%. Com os resultados da espessura dos filmes pelo ângulo de Brewster e medidas de transmitância, foi calculado na região de forte absorção o coeficiente de absorção destes filmes. O valor do coeficiente de absorção é um parâmetro fundamental para determinação da banda de energia proibida, a qual se apresentou na faixa de valores do semicondutor ZnO em torno de 3,2 eV. As medidas de resistividade elétrica pelo método de Van der Pauw mostraram que a resistividade dos filmes finos dopados com Al se encontram na faixa de 10^{-3} $\Omega\cdot\text{m}$ e para os filmes dopados com Mn os valores se apresentam altamente resistivos na faixa de 10^3 $\Omega\cdot\text{m}$. A avaliação dos portadores de carga e a mobilidade pelo efeito Hall medido em temperatura ambiente indicam que os filmes finos de ZnO sem dopar e dopados são do tipo n.

Palavras-chave: Filmes finos. ZnO. Alumínio. Manganês. Spray-pirólise.

ABSTRACT

In this work were deposited in glass substrate, thin films of pure zinc oxide (ZnO) and doped with aluminum (ZnO: Al) and manganese (ZnO: Mn) used the spray-pyrolysis technique. The structural, electrical and optical properties of thin films were investigated in dependence the concentration and temperatures deposition. The thin films temperatures deposition were 400 °C and 450 ° C, and the doping concentration were from 1 at% to 5 at% range. The deposition technique used aims to obtain good adhesion to the substrate and uniformity of the films. The X-ray diffraction spectroscopy and infrared reflectance were used to evaluate the structural characteristics of the films. The UV-Vis transmittance spectroscopy was used in the study of optical properties, providing values of band gap. The other technique for this purpose is the Brewster angle technique in order to evaluate the refractive index and thickness of thin films deposited on a glass substrate. The resistivity and Hall Effect measurements were used for to investigate the charge carriers density and mobility in semiconductor films. The analysis of the X-ray diffraction shows typical peaks of polycrystalline wurtzite structure. Measurements the FTIR specular reflectances identify bond stretching of Zn-O in the region of 450 cm⁻¹. The Brewster angle technique provides results the thin films thickness in the 150 to 240 nm range. The thin films UV/VIS transmittance measurements are valued around 85%. With the results of the thin film thickness by Brewster angle and measures transmittance were calculated the absorption coefficient data values in strong absorption region. The absorption coefficient is an important parameter for determination the band gap energy. These values, for the ZnO semiconductor is in 3.2 eV range. The resistivity's measurements by Van der Pauw method showed the resistivity of ZnO thin films doped with Al is the order of 10⁻³ Ω-m and for the ZnO thin films doped with Mn have values approximated to 10⁻³ Ωm. The evaluation of the charge density carriers and mobility measurements by Hall effect at room temperature indicate that for thin films of ZnO without doping and doped are n-type.

Keywords: Thin films. ZnO. Aluminum. Manganese. Spray-pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema das bandas de energia para (a) Isolante, (b) Semicondutor e (c) Condutor.....	23
Figura 2. Geração térmica de portadores de carga em um semicondutor intrínseco ^[20]	27
Figura 3. Semicondutor com impurezas doadoras (n) e receptoras (p) ^[20]	27
Figura 4. Representação dos níveis de energia em semicondutores extrínsecos do (a) Tipo-n e (b) Tipo-p. Onde E_d é o nível de energia doador, E_a é o nível de energia receptor, E_v é o mais alto nível de energia ocupado na banda de valência e E_c é o mais baixo nível de energia desocupado.	29
Figura 5. Posicionamento atômico dos átomos de Zn e O.	30
Figura 6. (a) Esquema de defeitos intersticiais do zinco e vacâncias do oxigênio no ZnO; (b) Níveis de energia do óxido de zinco intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos.	31
Figura 7. Diagrama de blocos de um sistema de deposição por spray-pirólise.	39
Figura 8. Sistema típico de deposição de filmes por spray-pirólise.....	40
Figura 9. Fotografia do sistema de deposição spray-pirólise utilizado no laboratório do DFQ.....	41
Figura 10. Fluxograma empregado para obtenção, caracterização e análise dos filmes de ZnO não-dopados e dopados.	42
Figura 11. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X.....	43
Figura 12. Espectro eletromagnético com destaque na região do infravermelho.	44
Figura 13. Modos vibracionais de stretching e de bending.....	46
Figura 14. Espectro eletromagnético com destaque na região do visível.	47
Figura 15. Absorção intrínseca para transições diretas entre as bandas ^[20]	49
Figura 16. Dependência de α_d^2 em função de $h\nu$ ^[20]	50
Figura 17. Transições ópticas indiretas (a) em um semicondutor com bandas de energia complexas; (b) de um elétron da banda de valência para a banda de condução ^[20]	50
Figura 18. Dependência de $\alpha^{1/2}$ em função da temperatura ^[20]	52

Figura 19. Esquema da absorção de um filme fino considerando o substrato transparente.	53
Figura 20. Onda incidente sobre a superfície de separação ar-substrato (vidro).	56
Figura 21. Onda incidente sobre a superfície de separação ar – filme fino – substrato.	58
Figura 22. Fotografia do sistema utilizado para determinação do índice de refração pelo método de Brewster.	59
Figura 23. Esquema ilustrativo do sistema utilizado para medidas do índice de refração utilizando o método de Brewster.	60
Figura 24. Reflectância da luz de 650 nm com polarização para um filme fino sobre substrato.	61
Figura 25. Contorno de uma amostra de forma arbitrária e que tem os 4 contatos ABCD no contorno.	65
Figura 26. Contorno de uma amostra de forma geométrica simétrica que tem os 4 contatos ABCD no contorno.	66
Figura 27. Fotografia do sistema utilizado para calcular a resistividade pelo método de Van der Pauw.	68
Figura 28. Modelo para medidas de Efeito Hall ^[20]	70
Figura 29. Desvios dos portadores de carga pela ação de um campo magnético no processo de condução (a) de buracos, e (b) de elétrons ^[20]	71
Figura 30. Fotografia do sistema de medidas Efeito Hall.	73
Figura 31. Posições dos conectores para aplicação da corrente.	74
Figura 32. DRX para filmes dopados com Al em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.	77
Figura 33. DRX para filmes dopados com Mn em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.	78
Figura 34. Espectro de reflectância para filmes dopados com Al em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.	79
Figura 35. Espectro de reflectância para filmes dopados com Mn em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.	80
Figura 36. Curva característica para determinação do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster para o substrato.	81

Figura 37. Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método do ângulo de Brewster para o ZnO puro depositado a temperatura de 400°C e 450°C.	83
Figura 38. Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método do ângulo de Brewster para os filmes ZnO dopados com Al, depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.....	83
Figura 39. Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método do ângulo de Brewster para os filmes ZnO dopados com Mn, depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.....	84
Figura 40. Simulação de Brewster para os filmes de ZnO dopados e não dopados para as temperaturas de deposição 400°C e 450°C.....	86
Figura 41. Índice de refração em função da concentração de dopante para os filmes de (a) ZnO-Al e (b) ZnO-Mn depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.....	88
Figura 42. Espessura em função da concentração de dopante para os filmes de (a) ZnO-Al e (b) ZnO-Mn depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C..	88
Figura 43. Espectro de transmitância óptica para filmes finos de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas de 400 e 450 °C.....	90
Figura 44. Espectro de transmitância óptica para filmes finos de ZnO dopados com Al em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.....	91
Figura 45. Espectro de transmitância óptica para filmes finos de ZnO dopados com Mn em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.....	92
Figura 46. Espectro de transmitância para um filme de ZnO puro, depositado pela técnica spray-pirólise.	94
Figura 47. Coeficiente de absorção para um filme fino de ZnO sem dopar.....	95
Figura 48. Valores do gap óptico para os filmes de ZnO sem dopar, depositados as temperaturas de 400°C e 450°C.....	96
Figura 49. Valores do gap óptico para os filmes de ZnO dopados com Al e Mn, depositados as temperaturas de 400°C e 450°C.....	97
Figura 50. Valores do gap óptico em função da concentração de dopante para o filme ZnO:Al depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.	98
Figura 51. Valores do gap óptico em função da concentração de dopante para o filme ZnO:Mn depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.	99

Figura 52. (a) resistividade em função da concentração de dopantes e (b) resistividade em função da espessura e da concentração de dopantes, para os filmes de ZnO dopados com Al as temperaturas de 400 e 450 °C.	102
Figura 53. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Al depositados na temperatura de 400°C.	105
Figura 54. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Al depositados na temperatura de 450°C.	106
Figura 55. (a) Resistividade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Mn depositados as temperaturas de 400°C e 450°C.	108
Figura 56. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Mn depositados na temperatura de 400°C.	110
Figura 57. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Mn depositados na temperatura de 450°C.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Soluções precursoras para produção dos filmes de ZnO.	38
Tabela 2.	Valores do ângulo de Brewster filmes finos de ZnO, ZnO:Al e ZnO:Mn, e suas respectivas concentrações para as temperaturas de deposição de 400 e 450 °C extraídos do ajuste polinomial.	84
Tabela 3.	Valores do índice de refração e espessura a partir da simulação de brewster para os filmes depositados a 400 e 450 °C.	87
Tabela 4.	Valores do gap óptico para os filmes de ZnO sem dopar e dopados com Al e Mn para as temperaturas de deposição de 400°C e 450°C.	97
Tabela 5.	Dados da tensão obtida pelo multímetro, alterando os contatos para os filmes de (a) ZnO depositados a 400 °C; (b) ZnO depositados a 450 °C e (c) ZnO: Al a 400 °C com concentração de 1 at%.	100
Tabela 6.	Dados das medidas da Tensão na presença de um campo magnético direto e invertido, para os filmes (a) ZnO puro e (b) ZnO dopado com Al.	101
Tabela 7.	Valores da resistividade e espessura para os filmes de ZnO sem dopar e dopados com Al depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C	103
Tabela 8.	Valores da Tensão Hall média, Rh, n e μ para 400°C.	104
Tabela 9.	Valores da Tensão Hall média, Rh, n e μ para 450°C.	104
Tabela 10.	Resistividade ZnO-Mn.	107
Tabela 11.	Valores da Tensão Hall média, Rh, n e μ para 400°.	109
Tabela 12.	Valores da Tensão Hall média, Rh, n e μ para 450°C.	109

SUMÁRIO

Capítulo 1	15
1 FILMES FINOS SEMICONDUTORES ÓXIDOS	15
1.1 FILMES FINOS ÓXIDOS	15
1.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS ÓXIDOS	16
1.3 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA DE FILMES ZNO	18
1.4 OBJETIVOS DO TRABALHO	19
Capítulo 2	21
2 BANDAS DE ENERGIA E O ÓXIDO DE ZINCO	21
2.1 BANDAS DE ENERGIA NOS SÓLIDOS	21
2.2 MATERIAIS SEMICONDUTORES	24
2.2.1 Tipos de semicondutores.....	25
2.2.1.1 <i>Semicondutor extrínseco</i>	25
2.2.1.2 <i>Semicondutor intrínseco</i>	26
2.2.1.3 <i>Semicondutor extrínseco do tipo n e do tipo p</i>	28
2.3 O SEMICONDUTOR ÓXIDO DE ZINCO (ZNO).....	30
2.4 DOPAGEM DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO	32
2.4.1 Dopagem do ZnO tipo n	33
2.4.2 Dopagem do ZnO tipo p	34
Capítulo 3	36
3 MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	36
3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES	36
3.1.1 Síntese do ZnO.....	36
3.1.1.1 <i>Limpeza dos substratos</i>	36
3.1.1.2 <i>Preparo das soluções precursoras</i>	37
3.1.1.3 <i>Deposição dos filmes finos: Técnica de spray-pirólise</i>	38
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	42
3.2.1 Difração de raios-X (DRX)	42
3.2.2 Espectroscopia na região do IR.....	44
3.2.3 Espectroscopia na região do UV-Vis	46
3.2.3.1 <i>Absorção óptica nos semicondutores e determinação da energia da banda proibida (E_g)</i>	47
3.2.3.2 <i>Determinação das propriedades ópticas dos filmes finos pela absorção óptica</i>	52
3.2.4 Método do Ângulo de Brewster.....	54
3.2.5 Caracterização elétrica	62
3.2.5.1 <i>Medida da resistividade pelo método de Van der Pauw</i>	63

3.2.5.2 Cálculo da resistividade de filmes finos	66
3.2.5.3 Medidas pelo efeito Hall	69
Capítulo 4	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1 ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	76
4.2 ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IR	78
4.3 MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELA TÉCNICA DO ÂNGULO DE BREWSTER.....	80
4.4 ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	89
4.4.1.1 Determinação do coeficiente de Absorção.	93
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	99
4.5.1 Medida de resistividade pelo método de Van der Pauw	100
4.5.2 Medidas da densidade de portadores de carga pelo Efeito Hall.....	100
4.5.3 Resistividade dos filmes de ZnO dopados com Alumínio	101
4.5.4 Densidade de Portadores de carga e Mobilidade para ZnO-Al	104
4.5.5 Resistividade dos filmes de ZnO dopados com Mangânes	106
4.5.6 Densidade de Portadores e Mobilidade para ZnO - Mn.....	108
Capítulo 5	113
5 CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS.....	115

Capítulo 1

1 FILMES FINOS SEMICONDUTORES ÓXIDOS

Neste capítulo será feita uma abordagem sobre filmes finos óxidos, os tipos de deposição de filmes e a importância do estudo de filmes finos a base de ZnO, e, seguidamente, serão brevemente relatados os objetivos do trabalho.

1.1 FILMES FINOS ÓXIDOS

O desenvolvimento dos diferentes tipos de filmes finos semicondutores, tem sido um dos grandes responsáveis pelo avanço tecnológico. Em geral filmes finos podem ser descritos como materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos, etc. que são depositados ou crescidos em substratos apropriados. Podem ser depositados através de um conjunto de técnicas de deposição sejam físicas, químicas ou mistura dos dois de acordo com o material a ser depositado e a propriedade a ser obtida. Em geral os filmes podem ser condutores, semicondutores ou isolantes (metal, semi-metal, óxidos, etc.)^[1,8].

Os filmes finos em geral podem ser utilizados para uma infinidade de aplicações tecnológicas, como dispositivos eletrocromicos e optoeletrônicos, fotovoltaicos, eletroluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células a combustível, células solares, etc^[2]. No caso particular, diferentes tipos de filmes finos à base de óxidos têm sido comumente estudados para aplicações em células solares, displays planos, sensores de gás, guias de onda óptico etc, apresentando alta transparência e refletividade^[3].

Materiais à base de óxidos metálicos dopados com metais, apresentam uma excelente combinação de condutividade e transparência, e por apresentarem estas características são denominados óxidos condutores e transparentes (TCOs)^[4]. Além disso, os TCOs possuem um elevado valor da banda óptica proibida, em torno

de 3 eV, sendo responsável pela absorção da luz nesta região. Ao longo dos anos grandes avanços nesta área foram constatados, e atualmente o material mais utilizado pela indústria como TCO é o óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) também conhecido como ITO^[8]. Portanto, o aumento do consumo de dispositivos a base de ITO compromete sua utilização nas próximas décadas, pois acarreta numa diminuição do índio que é seu principal elemento, fazendo com que seu preço se torne instável e elevado no mercado mundial.

Os semicondutores transparentes comumente utilizados são: TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 e ZnO que têm sido dopados com impurezas catiônicas. Estes filmes podem mudar suas propriedades de acordo com o tipo de elemento dopante, assim como com a técnica de deposição utilizada. No caso de filmes finos de ZnO , por exemplo, quando depositados pela técnica spray-pirólise e utilizados como TCO, apresentaram valores de resistividade de $5,8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ e transmitância acima de 80%^[5]. Para a deposição utilizando a mesma técnica, mas dopando com In apresenta resistividade de $1,5 \Omega \cdot \text{cm}$. E ainda, tem se apresentado como bom candidato à substituição do ITO, na aplicação de eletrodo transparente^[6].

Outro estudo de interesse a que se refere o ZnO , está ligado a nanotecnologia. Nos últimos anos foram desenvolvidos novos materiais considerados como elementos unidimensionais, ou seja, possuem duas de suas dimensões reduzidas a escalas nanométricas conhecidos como nanofios (“nanowires”). A pesquisa destes materiais tem se expandido devido às suas propriedades e às novas aplicações no campo da óptica e optoeletrônica para os vários tipos de materiais. Atualmente são produzidas nanoestruturas específicas de compostos óxidos como MgO , SiO_2 , ZnO , etc^[7].

1.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS ÓXIDOS

As propriedades dos filmes finos óxidos têm uma grande relação com a escolha da técnica de deposição, principalmente quando esta possibilita a obtenção dos parâmetros desejáveis^[28,1].

Há uma variedade de técnicas para o processo de formação de filmes finos, portanto as mais comumente utilizadas baseiam-se em três grupos fundamentais:

1 – *Deposição física a partir da fase de vapor*, conhecido como *PVD* (Physical vapor deposition), é o processo onde as espécies que produzirão o filme são retiradas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (pulverização catódica). Em seguida, na forma de vapor estas espécies se deslocam até o substrato e se condensam formando o filme.

2 – *Deposição a partir de líquidos*, neste processo as espécies são gotejadas e centrifugadas sobre o substrato formando o filme.

3 – *Deposição química a partir da fase de vapor*, denominado *CVD* (Chemical Vapor Deposition), a formação dos filmes é dada pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato aquecido^[1,8,28]. Geralmente este processo envolve temperaturas em torno de 400 °C. O processo CVD consiste na deposição de um material sólido, originado de uma fonte precursora gasosa, líquida ou sólida, sobre um substrato, que é usualmente aquecido para promover a reação de decomposição. De forma simplificada, um sistema CVD pode ser subdividido nas seguintes partes: sistema de alimentação de gases precursores; o reator CVD; um forno ou fonte de aquecimento para o substrato e um sistema de exaustão dos gases resultantes do processo^[8,28].

Uma variante da técnica CVD é a técnica de deposição de filmes finos chamada de *spray-pirólise*. A energia necessária para a reação pode ser provida por diferentes fontes, no entanto a energia térmica é a mais utilizada. Em relação às técnicas de deposição essa apresenta algumas vantagens, principalmente por ser considerada simples e de baixo custo. Além disso, satisfaz parâmetros desejáveis em filmes finos, dentre elas boas propriedades ópticas e elétricas.

Portanto, para a preparação de filmes finos óxidos existem uma variedade de técnicas, como Evaporação em vácuo, Deposição Química por vapor, Sol-Gel, Pulsos de Laser, Pulverização Catódica (*Sputtering*), etc. Tratando-se de um semicondutor óxido, a técnica *Spray-Pirólise* permite utilizar uma solução precursora que mediante este processo os componentes devem reagir para formar o semicondutor e ser depositado num substrato por efeito da temperatura. Este método pode ser idealizado em diferentes tipos de arranjos experimentais para o controle do crescimento e morfologia do filme fino. Algumas de suas vantagens, em

relação às outras técnicas, é a facilidade do manuseio do equipamento, baixo custo e a não necessidade de utilização de vácuo durante a deposição^[13,28].

1.3 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA DE FILMES ZNO

Dentre os muitos tipos de filmes óxidos existentes, chamam a atenção às propriedades de filmes finos de óxido de zinco. A diversidade de aplicações dos filmes finos de ZnO está associada ao processo de dopagem. Por exemplo, quando dopados com Al ou In podem ser usados como eletrodo transparente em displays planos e células solares, também são úteis em sensores de combustão catalítica quando dopados com Pt e Pb, e ainda pode ser usado como camada utilizada para crescimento de filmes de GaN^[9].

Além disso, estes filmes podem ser utilizados como óxido condutor e transparente (TCO), guias de onda, semicondutores magnéticos diluídos (DMS)^[10], transdutores eletroacústicos de alta frequência devido as suas propriedades piezoelétricas^[11], etc. Sua utilização como células solares, tem crescido em áreas relacionadas à telecomunicação, sinalização marítima e terrestre, eletrificação rural, etc., ou seja, em aplicações tendo como característica comum o baixo consumo. As células solares são componentes optoeletrônicos que convertem radiação solar em eletricidade através do efeito fotovoltaico^{[12][13]}. Alguns estudos demonstram que células solares de filme de ZnO/n-Si tratadas termicamente em vácuo apresentam rendimento de 6,9%, já para um filme de ZnO recoberto por uma camada de óxido misto de índio e estanho (ITO) possui rendimento de 8,5%, além da capacidade de conservar a eficiência de conversão, evitando degradações ao longo do tempo de operação^[14].

Aplicações como sensores de gás permitem observar uma variação na condutividade elétrica quando ocorre uma mudança na concentração de gás do ambiente. Esta variação consiste na transferência de elétrons do gás adsorvido para o óxido/semicondutor, e no caso particular com o óxido de zinco elétrons provenientes das moléculas de água, provocadas por átomos de oxigênio são dirigidos para o ZnO, elevando assim a condutividade do óxido^[15]. Os principais

gases detectados por este dispositivo são: CO₂, H₂, H₂S, alcoóis e hidrocarbonetos [16].

Outra importante aplicação são os TCOs, podem ser utilizados como eletrodos condutores e transparentes em diversos dispositivos. Destacam-se industrialmente como desembaçadores transparentes de vidro de automóveis e avião, que ao derreter o gelo evitam o acúmulo de cargas eletrostáticas sobre a janela de instrumentos. Outra grande utilidade é encontrada em portas de geladeiras de supermercados para exposição visível de determinados produtos, onde um vidro condutor tem finalidade de mantê-las desembaçadas ao aplicar uma pequena diferença de potencial^[16].

Desta forma na busca por materiais alternativos de baixo custo, que possam ser encontrados facilmente o ZnO se apresenta como excelente material para diversas aplicações. De acordo com o dopante utilizado o filme fino de ZnO apresenta elevada transmitância óptica na região do espectro visível e baixa resistividade elétrica^[16]. Além de não ser um material tóxico, o ZnO possui abundantes reservas minerais, e exhibe certa facilidade de incorporar impurezas em sua rede cristalina propiciando o processo de dopagem.

E ainda dentro da linha de pesquisa de nanomateriais, encontra-se também nanoestruturas baseadas no ZnO. Estes novos materiais são produzidos por técnicas de sublimação térmica da fase sólida-vapor^[7]. Nanoestruturas de ZnO denominadas de *nanocombs*, *nanorings*, *nanohelices/nanosprings*, *nanobows*, *nanobelts*, *nanowires*, e *nanocages* podem ser sintetizadas sobre condições específicas de crescimento. A obtenção dessas estruturas indicam o ZnO como um material com potenciais aplicações na área de nanotecnologia, bem como na fabricação de lasers no ultra-violeta, sensores de gás, diodos emissores de luz^[17].

1.4 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho se refere à obtenção e caracterização de filmes finos de ZnO depositados em substratos vítreos, dopados com íons metálicos de alumínio (Al) e manganês (Mn).

Para atingir o propósito deste trabalho, as seguintes etapas foram cumpridas:

- (a) Ajustar a técnica Spray-pirólise no Laboratório do Departamento de Física e Química (DFQ);
- (b) Obter filmes finos de ZnO, ZnO:Al ou ZnO:Mn de acordo com a temperatura de deposição e concentração do dopante;
- (c) Depositar os filmes nas temperaturas de 400 °C e 450° C, variando a concentração de dopante de 1 a 5 átomo por cento (at%).
- (d) Caracterização estrutural, óptica e elétrica do material.

O estudo de filmes finos de ZnO dopados com Mn tem se mostrado de grande interesse, podendo ser utilizados para aplicações optoeletrônicas e spintrônicas. Muitos grupos de pesquisadores têm estudado propriedades relacionadas com comportamento paramagnético e ferromagnético. Estas propriedades são fortemente dependentes das técnicas de preparação^[10]. Outro estudo de interesse do nosso laboratório é o estudo das propriedades eletro-ópticas destes filmes. Na literatura podem ser encontrados trabalhos recentes de filmes de ZnO-Mn nessa linha de pesquisa^[18].

Já os filmes dopados com Al, ao apresentarem alta transparência e serem condutores podem ser utilizados como bons materiais alternativo para ITO, aplicados como eletrodos transparentes^[9], ou quando apresentam alta resistividade podem ser aplicados como sensores de gás^[19]. E ainda, podem ser encontrados em dispositivos acústicos, como guias de onda ópticos, etc. A escolha da técnica spray-pirólise para deposição dos filmes se deve ao fato de ser de baixo custo e apresentar simplicidade de manuseio.

Capítulo 2

2 BANDAS DE ENERGIA E O ÓXIDO DE ZINCO

Neste capítulo é apresentada uma abordagem qualitativa sobre a estrutura de bandas dos sólidos e posteriormente nos semicondutores. Assinalando algumas propriedades referente ao ZnO, fundamentando sua natureza condutora, sua estrutura cristalina e dopagem dos filmes finos de ZnO.

2.1 BANDAS DE ENERGIA NOS SÓLIDOS

Como o óxido de zinco é um material semicondutor, para um melhor entendimento sobre a definição e natureza do mesmo, serão abordados qualitativamente os fundamentos do modelo de bandas de energia.

Para o entendimento da descrição do comportamento dos elétrons nos sólidos, temos modelos e métodos propostos para a solução do Hamiltoniano do sólido. No caso de um cristal, temos n átomos e n elétrons, onde o Hamiltoniano envolve os operadores da energia cinética, potencial e de interação dos núcleos e elétrons, correspondendo a um problema de um sistema de partículas. Este sistema utiliza a formulação tanto das funções de onda como da energia. Para resolvê-lo foi necessário fazer aproximações tais como: aproximação do elétron livre (modelo de Drude), aproximação adiabática (Modelo quântico, Born-Oppenheimer), aproximação do elétron independente e aproximação de valência^[20].

Na aproximação de valência, os átomos no cristal formam íons, considerando assim, apenas o movimento dos elétrons de valência. Isto permite reduzir mais ainda o sistema de partículas e o Hamiltoniano do sólido é escrito em termos da interação dos íons.

O Hamiltoniano inclui ainda a influência dos íons carregados positivamente sobre os elétrons, e desprezando a interação entre estes envolve um sistema de

muitas partículas no sólido. Uma solução apresentada é o método de Hartree-Fock, chamado de aproximação mono eletrônica. Neste sistema um elétron interage com um campo médio de elétrons, denominado campo efetivo^[20]. O resultado destas aproximações leva ao modelo de bandas eletrônicas para o sólido. Sendo este um método eficaz para a classificação dos materiais. Neste modelo são utilizados:

i) As funções de onda, denominadas funções de onda de Bloch, que representam ondas planas moduladas por certa função com a periodicidade da rede.

ii) As energias obtidas são funções derivadas das propriedades do vetor de onda \mathbf{k} do elétron no cristal e podem ser escritos no intervalo da primeira zona de Brillouin.

iii) No modelo de bandas eletrônicas é preciso conhecer a densidade de estados em função da energia a uma determinada temperatura para a ocupação dos elétrons, esta questão é tratada pela mecânica estatística. É utilizada a função de distribuição de Fermi-Dirac onde o parâmetro E_F chamado energia de Fermi delimita os estados de energia totalmente ocupados daqueles parcialmente ocupados.

iv) Quando os elétrons se movimentam no cristal submetido a um campo elétrico externo, o modelo de massa efetiva permite aproximar a influencia deste campo. No modelo de massa efetiva, a massa do elétron é trocado por uma massa fictícia que leva embutida a interação do elétron com o campo. Esta massa efetiva possui certas propriedades, pode ser positiva, negativa maior ou menor que a massa do elétron.

Em resumo, pode-se dizer que, segundo o modelo de bandas de energia um sólido consiste de um grande número de átomos que se encontram inicialmente separados um dos outros. Quando estes são agrupados e ligados, se ordenam e formam o arranjo atômico que é encontrado no material cristalino^[21]. Desta forma, os elétrons de cada átomo interagem com átomos vizinhos, e os níveis de energia de cada um são perturbados levemente devido a esta interação. Como cada átomo ocupa níveis de energia diferentes, para um grande número de átomos é gerado um grande número de níveis de energia próximos uns dos outros, formando uma “banda de energia” quase contínua no lugar dos discretos níveis de energia que os átomos teriam individualmente^[22]. Neste caso, os elétrons de determinada camada podem assumir qualquer valor de energia dentro da banda, sendo denominada *banda de energia permitida*.

No cristal existem ainda valores de energia que não são assumidos por nenhum elétron, portanto só podem se localizar entre duas bandas permitidas. São chamadas de *bandas de energia proibidas*.

Dessa forma as possíveis energias dos elétrons no interior de um sólido estão agrupadas em bandas permitidas separadas por bandas proibidas. O arranjo das bandas mais externas e a maneira segundo a qual elas estão preenchidas com elétrons determinam as propriedades elétricas de um material sólido^[21]. Este modelo classifica o comportamento eletrônico dos diferentes tipos de sólidos. Os materiais sólidos cristalinos podem ser de natureza condutora, isolante ou semicondutora. A classificação de um sólido como condutor, semicondutor ou isolante é baseado na sua condutividade e, portanto no espaçamento da energia entre as bandas eletrônicas^[21] conforme ilustrado na Figura 1.

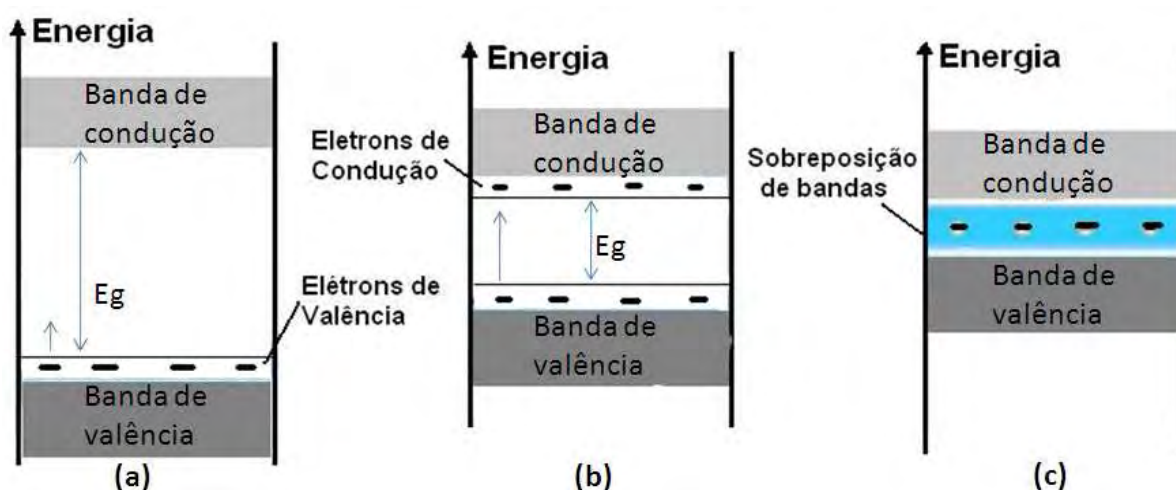


Figura 1. Esquema das bandas de energia para (a) Isolante, (b) Semicondutor e (c) Condutor.

As bandas de energia permitidas completamente ocupadas por elétrons são chamadas de *Bandas de Valência (BV)*, e correspondem aos níveis atômicos de energia mais baixos levemente afetados pela presença de outros átomos no cristal.

Os valores de energia desta banda se originam dos elétrons de valência, provenientes de ligações covalentes^[22]. Quando a banda permitida é parcialmente preenchida por elétrons, denomina-se *Banda de Condução (BC)*. No caso dos semicondutores, é a banda de energia eletrônica mais baixa, que se encontra vazia de elétrons à temperatura de 0 K, portanto, para os elétrons atingirem esta banda precisam se afastar de uma ligação covalente, ou seja, se tornarem livres para que

seu nível de energia se encontre na banda permitida (BC) imediatamente acima da $BV^{[21]}$.

A banda proibida é determinada pelo espaçamento mínimo de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Esse espaçamento indica a energia mínima que um elétron de valência deve receber para se libertar de uma ligação covalente da estrutura, além disso é necessário que essa energia seja maior que a energia de Fermi (E_f). A energia de Fermi, é a energia da estrutura de banda que corresponde ao estado preenchido mais alto a 0 K e está localizada dentro do espaçamento entre as bandas de condução e de valência. Para os semicondutores e isolantes, esta se localiza próxima a sua região central e materiais semicondutores apresentam condutividade na faixa de 10^{-6} a 10^4 $(\Omega.cm)^{-1}$ ^[13]. No caso dos condutores, se encontra entre estados preenchidos que estão adjacentes aos estados vazios ainda na banda de valência, e apresentam condutividade^[21] da ordem de 10^7 $(\Omega.cm)^{-1}$.

2.2 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Materiais semicondutores podem ser definidos como sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. A diferença entre semicondutores e isolantes reside na magnitude do espaçamento entre as bandas de valência e condução. Para os semicondutores^[21] a largura da banda proibida é relativamente pequena, menor que 4 eV, já nos isolantes, a largura desta banda é bem ampla maior que 4 eV. No caso dos condutores devido à sobreposição das bandas a largura desta banda pode ser considerada irrelevante.

Elementos semicondutores são importantes na fabricação de diversos componentes eletrônicos tais como diodos, transistores, dispositivos fotossensíveis, microprocessadores, nanocircuitos usados em nanotecnologia, etc.

2.2.1 Tipos de semicondutores

De acordo com o modelo de bandas eletrônicas e tomando em conta a aproximação do modelo de massa efetiva, podemos delimitar dois tipos de semicondutores extrínsecos ou intrínsecos, além disso, estes podem ser degenerados e não degenerados.

O semicondutor intrínseco é aquele encontrado na natureza na sua forma mais pura, ou seja, a concentração de portadores de carga positiva é igual à concentração de portadores de carga negativa. O semicondutor extrínseco ou dopado é aquele que nos semicondutores intrínsecos se introduz uma impureza para fazer o controle das características elétricas do semicondutor.

2.2.1.1 Semicondutor extrínseco

Em semicondutores extrínsecos, seu comportamento é determinado por impurezas, as quais, mesmo em pequenas concentrações, introduzem excesso de elétrons ou buracos. Para calcular as concentrações de equilíbrio de elétrons n_0 e buracos p_0 , deve-se calcular os valores das integrais de Fermi,

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\eta} + 1} \quad \text{e} \quad F_{\frac{1}{2}}(-\eta - \varepsilon_i) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_p^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} \quad (1)$$

Em muitos casos esta solução é apresentada com muitas dificuldades, entretanto, para a integral de Fermi existem expressões analíticas aproximadas e tabeladas ^[20].

Em função de η a integral de Fermi, fica:

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\eta} + 1} \quad (2)$$

E pode ser expressa do seguinte modo:

1. Quando $-\infty < \eta < -1$

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = e^{\eta} \quad (3)$$

Tal aproximação corresponde à estatística de Boltzmann, para um semiconductor não degenerado. Esta aproximação clássica é fornecida, sendo:

$$n_0 = N_c e^{\eta} \quad (4)$$

2. No caso de degeneração, para $5 < \eta < \infty$

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \eta^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

3. E quando $-1 < \eta < 5$, a integral de Fermi pode ser escrita aproximadamente da seguinte forma:

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{1}{0,25 + e^{-\eta}} \quad (6)$$

Nessas condições as propriedades do semiconductor são transitórias da não degeneração à degeneração completa.

2.2.1.2 Semiconductor intrínseco

Semiconductor intrínseco é aquele onde a influência das impurezas é considerada desprezível. Os portadores livres se originam quando há ruptura nas camadas de valência, por isso, em um semiconductor intrínseco o número de buracos é igual ao número de elétrons livres, ou seja, $n_0 = p_0 = n_i$. A magnitude n_i é a concentração própria. O que corresponde à condição de eletro-neutralidade (Figura 2).

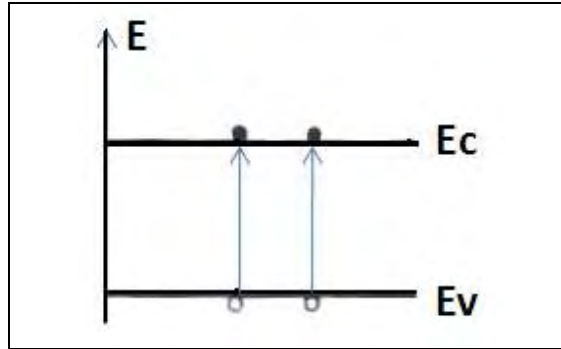


Figura 2. Geração térmica de portadores de carga em um semicondutor intrínseco^[20].

Esta condição determina a situação do nível de Fermi, e pode ser encontrada a partir da equação (7).

$$N_c F_{\frac{1}{2}}(\eta) = N_v F_{\frac{1}{2}}(-\eta - \varepsilon_i) \quad (7)$$

Um semicondutor pode conter tanto impurezas doadoras (N_d), como receptoras (N_a). Se as concentrações dessas impurezas são iguais, os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência são originados pela excitação térmica dos elétrons da banda de valência e dos átomos de impureza. Na Figura 3 é ilustrado o esquema energético de tal semicondutor.

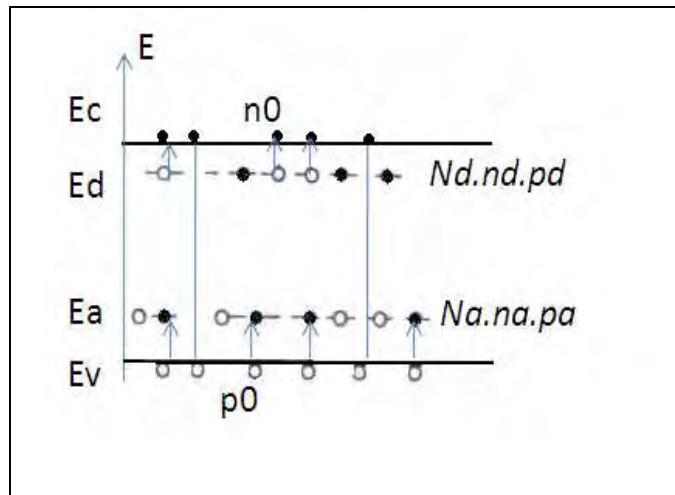


Figura 3. Semicondutor com impurezas doadoras (n) e receptoras (p)^[20].

Para a posição do nível de Fermi em um semicondutor utiliza-se a condição da eletro-neutralidade, onde a carga total de todas as partículas carregadas deve ser igual a zero. Para um material com dois tipos de impurezas a equação da eletro-neutralidade é escrita da seguinte forma:

$$n_0 + n_a = p_0 + p_d \quad (8)$$

onde, $n_a = N_a - p_a$ é a quantidade de elétrons ligados com a impureza receptora e $p_d = N_d - n_d$ é o número de átomos ionizados da impureza doadora.

A determinação do nível de Fermi apresenta grandes dificuldades, por isso é importante verificar a resolução de problemas particulares, que não obstante apresenta um grande valor prático.

Quando o nível de Fermi chega ao centro da banda proibida, tem-se a seguinte situação $n_0 = p_0 = n_i$, e dessa forma o semiconductor passa de extrínseco a intrínseco. Se a temperatura continua aumentando o nível de Fermi se aproxima da banda que tem menor densidade efetiva de estados^[20].

Assim, com base no comportamento elétrico, os semicondutores são classificados como intrínsecos ou extrínsecos. A condutividade de um semiconductor intrínseco têm dependência com a temperatura, ou seja, quando há um aumento da temperatura se observa que a condutividade cresce rapidamente. Para semicondutores extrínsecos, além de apresentar dependência com a temperatura o comportamento também é ditado pelas impurezas. Quando são utilizadas em concentrações controladas possuem a capacidade de dopar o material semiconductor, pois quebram a regularidade da rede cristalina afetando os níveis de energia e fornecendo novos portadores de carga. As impurezas nos semicondutores extrínsecos podem ser do tipo n ou do tipo p ^[21,22].

2.2.1.3 Semiconductor extrínseco do tipo n e do tipo p

Os portadores de cargas predominantes, elétrons ou buracos é que determinam se as impurezas são do tipo n ou tipo p . Um material semiconductor do tipo n tem como portadores majoritários os elétrons, em virtude da sua concentração. Por outro lado, os buracos são os portadores minoritários de carga. Nesta situação, o elétron que atinge a banda de condução advém de um dos estados de impureza para um estado dentro da banda de condução, apropriadamente chamados de estados *doadores*. O nível de Fermi para

semicondutores tipo n é deslocado para cima no espaçamento entre bandas, na vizinhança do estado doador^[21].

Em um semicondutor do tipo p se observa o efeito oposto, onde os buracos estão presentes em concentrações mais elevadas que os elétrons, ou seja, partículas positivamente carregadas são as principais responsáveis pela condução elétrica. Um átomo com impureza deste tipo introduz um nível de energia dentro da banda proibida acima da banda de valência, que é capaz de aceitar um elétron da banda de valência, ficando em seu lugar um buraco. Estes estados são denominados *receptores*. Para semicondutores do tipo p , o nível de Fermi se posiciona dentro do espaçamento entre bandas próximo ao nível receptor^[21].

A

Figura 4 representa de forma esquemática os níveis de energia em semicondutores extrínsecos do tipo n e tipo p . O processo de dopagem nos materiais semicondutores se dá pela incorporação de elementos ou componentes alheios ao semicondutor, onde se adiciona intencionalmente concentrações controladas de doadores e receptores específicos por meio de uma diversidade de técnicas.

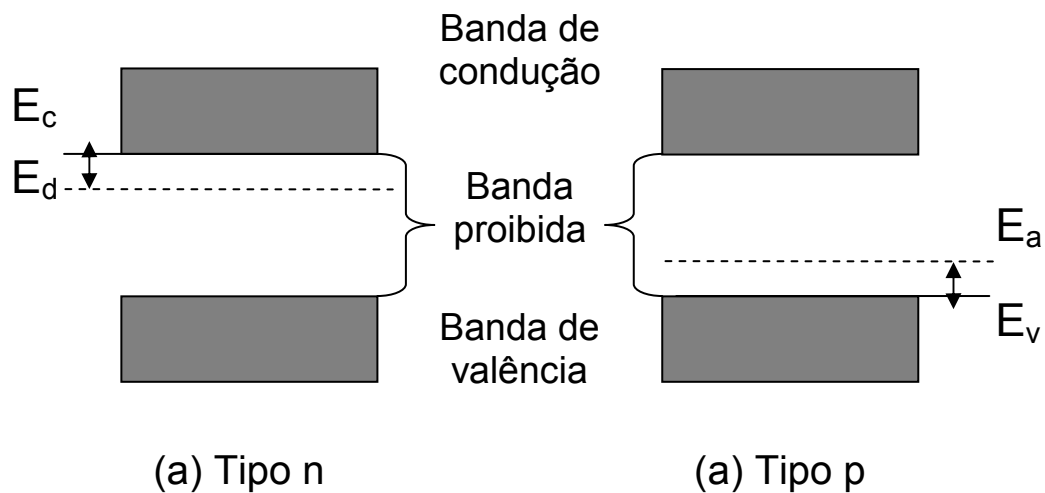


Figura 4. - Representação dos níveis de energia em semicondutores extrínsecos do (a) Tipo-n e (b) Tipo-p. Onde E_d é o nível de energia doador, E_a é o nível de energia receptor, E_v é o mais alto nível de energia ocupado na banda de valência e E_c é o mais baixo nível de energia desocupado.

2.3 O SEMICONDUTOR ÓXIDO DE ZINCO (ZNO)

O ZnO é encontrado na natureza a partir de um mineral conhecido como zincita, podendo ser obtido pela queima do seu minério, pela calcinação do hidróxido, nitrato ou carbonato de zinco^[23], e ainda por um processo chamado ustulação, que consiste no aquecimento do sulfeto de zinco (ZnS) na presença de oxigênio produzindo óxido de zinco (ZnO) e dióxido de enxofre (SO₂)^[24].

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor que se apresenta com uma estrutura cristalina hexagonal compacta do tipo wurtzita (ZnS) com parâmetros de rede $a=0,3296$ nm e $c=0,52065$ nm, onde os átomos estão coordenados tetraedricamente numa única direção. Possui camadas ocupadas por átomos de zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio^[25], conforme ilustrado na Figura 5.

A coordenação tetraédrica da estrutura cristalina do ZnO é responsável por uma configuração central e assimétrica, fazendo com que este material apresente algumas particularidades. Como por exemplo, dentre todos os óxidos é o único que exhibe propriedades de piroeletricidade e piezoeletricidade^[26].

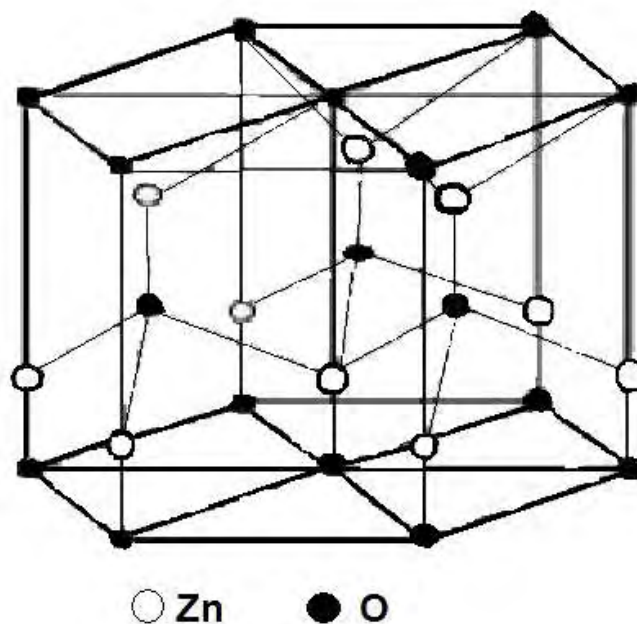


Figura 5. Posicionamento atômico dos átomos de Zn e O.

A estrutura do óxido de zinco é relativamente aberta, no entanto há certa facilidade em incorporar impurezas ou dopantes em seu reticulado, o que promove a existência de defeitos, sendo estes os defeitos extrínsecos. Além disso, defeitos também podem ser formados pelo processo de migração de átomos do próprio composto nos interstícios do retículo cristalino, estes são denominados defeitos intrínsecos.

A presença desses defeitos intrínsecos caracteriza o ZnO como um semiconductor do tipo *n*, devido a um desvio da estequiometria. As irregularidades em sua rede cristalina podem ser geradas por defeitos extrínsecos e intrínsecos^[30]. No caso dos defeitos intrínsecos podem ser originados pela formação de vacâncias de oxigênio (V_O), onde há perda de oxigênio ou pela migração de zinco (Zn_i) para o interstício do retículo cristalino, ficando em seu lugar uma vacância de zinco.

Dessa maneira, tanto as vacâncias de oxigênio quanto os íons intersticiais do zinco atuam eletronicamente na rede do ZnO, semelhante as impurezas doadoras em semicondutores extrínsecos^[27]. A situação descrita anteriormente pode ser observada^[8] na Figura 6, onde são ilustrados estados permitidos relacionados a alguns tipos de defeitos que ocorrem no ZnO com suas respectivas posições energéticas na banda proibida (GAP)^[28].

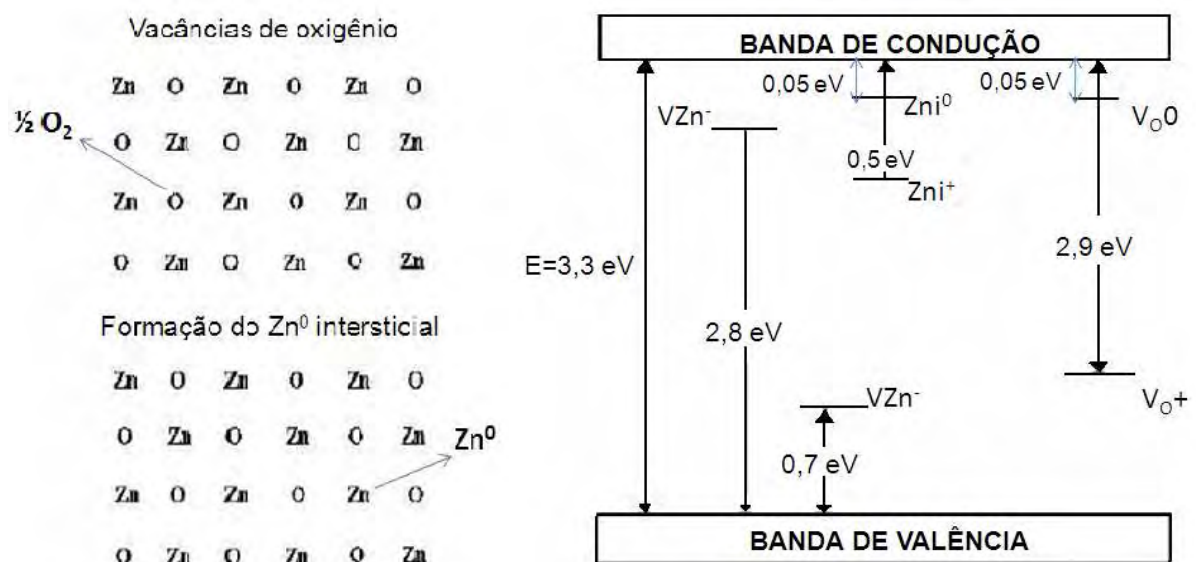


Figura 6. (a) Esquema de defeitos intersticiais do zinco e vacâncias do oxigênio no ZnO; (b) Níveis de energia do óxido de zinco intrínseco com os principais estados permitidos relacionados com seus respectivos defeitos.

Legenda: Zn_i^0 : Zinco metálico intersticial; V_O^0 : Vacâncias de O_2 ; Zn_i^+ : Íon de zinco intersticial; V_O^+ : Vacâncias de íons O_2^+ ; V_{Zn^-} : Vacâncias deixadas pelo zinco intersticial.

2.4 DOPAGEM DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO

O estudo de filmes finos semicondutores apresenta-se como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. A característica dos filmes de óxidos de metais de transição possui uma dependência com o processo de preparação do óxido. Além disso, estes filmes podem alterar suas características condutoras /semicondutoras quando são submetidas a um processo de dopagem^[28,8]. Esta dopagem pode proporcionar no material dois tipos de condução, a condução do tipo n (através de elétrons) e a condução do tipo p (através de buracos eletrônicos).

No contexto dos aspectos tecnológicos de filmes de óxidos, aqueles a base de óxido de zinco ganharam bastante atenção por se tratar de um material transparente. A sua utilização em sensores de gás deve-se às suas propriedades condutoras, e devido à sua elevada constante piezométrica é possível a aplicação em onda acústica superficial, já a sua finalidade em células solares, é dada pelo fato dos filmes de ZnO serem estáveis em temperaturas até 700 K, tornando-o um bom candidato a substituição de outros materiais^[29].

Para o ZnO além de ser dopado extrinsecamente devido a impurezas acrescentadas na rede, ou intrinsecamente quando os dopantes são compensados pelos naturais defeitos como Zn_i e Vo (ver legenda: Figura 6), alguns trabalhos sugerem o envolvimento de átomos de hidrogênio que contribuem para o crescimento de ZnO^[30]. Isto se deve ao fato da alta mobilidade e facilidade de difusão na rede do ZnO dos mesmos, onde o hidrogênio (H) é facilmente incorporado e atua como um doador de elétrons.

O composto ZnO pertence à classe dos compostos semicondutores da família IIB – VIA, e o processo de dopagem geralmente é feita com elementos do grupo IIIA, tais como Boro (B), Gálio (Ga), Índio (In), Alumínio (Al), também do grupo VIIA como Flúor (F)^[31] elementos como Antimônio (Sb) e Bismuto (Bi) do grupo VA e ainda com íons metálicos de transição como Vanádio (V), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni) ou Manganês (Mn)^[10].

Os semicondutores também podem ser dopados com íons de terras raras. É conhecido que o óxido de zinco pode emitir bandas de luminescência nas regiões

do ultravioleta, verde e amarelo. A partir da química coloidal é possível obter partículas coloidais de ZnO, sua agregação e crescimento podem ser analisados por meio da espectroscopia de luminescência. Óxido de zinco já exibe propriedades piezelétricas, mas postula-se que a inserção de cátions como os de terras raras possam aumentar estas características. A incorporação de íons de terras raras em matriz de ZnO, como Sc^{3+} e Y^{3+} pelo processo de pulverização catódica reativa apresentaram transmitância superior a 85%^[4] e fotoluminescência vermelha foi observada em pós de ZnO dopados com Eu^{3+} ^[32].

As aplicações dos filmes de ZnO dopados têm grande influência dependente do elemento dopante, pois este determina as propriedades dos filmes.

É sugerido que os melhores dopantes do ZnO sejam aqueles que apresentam raio iônico próximo do raio do íon Zn^{2+} (0,74 Å), entre eles estão elementos como Al^{3+} e Ga^{3+} com raios iônicos de 0,54 e 0,76 Å^[8,33] respectivamente.

No processo de dopagem do ZnO com átomos de alumínio, o dopante atua na rede como íon substitutivo, ou seja, a maior parte dos átomos se ioniza em Al^{3+} substituindo o Zn^{2+} , deixando um elétron livre para cada átomo de Al. Neste caso, a formação de defeitos pode ser considerada praticamente como neutra, devido à ocupação intersticial destes átomos ser relativamente pequena^[33]. Ainda outra possibilidade é a segregação do Al para uma região não cristalina do contorno de grão, formando ligações Al - O.

Quando ZnO é dopado com Mn é observada reação semelhante, no entanto são íons de Mn^{2+} com raios iônicos de 0,66 Å^[34] que substituem íons de Zn^{2+} na rede.

2.4.1 Dopagem do ZnO tipo n

O ZnO com estrutura wurtzita é naturalmente um semicondutor tipo n, e como dito anteriormente, isto ocorre devido aos desvios estequiométricos da rede. O Sem dopar o ZnO apresenta condutividade tipo n com alta densidade de elétrons em torno de 10^{21}cm^{-3} ^[30].

Para promover uma dopagem do tipo *n*, diversos tipos de átomos podem ser inseridos na rede. Elementos do grupo III, por exemplo, como Al, Ga e In atuam como elementos substitucionais para o Zn, já elementos do grupo VII como Cl, I e F agem como elementos substitucionais para o oxigênio O. Podem ser conseguidas resistividades baixas da ordem de $10^{-4} \Omega\text{m}$ na configuração ZnO-Al e ZnO-Ga preparados pelo método de deposição química^[30,33]. As técnicas de deposição de filmes dopados com condutividade tipo *n* têm se desenvolvido muito bem, como resultado desta dopagem muitas aplicações são possíveis, como na forma de camadas para produzir diodos emissores de luz (LED's) assim como para fazer contatos ôhmicos transparentes.

2.4.2 Dopagem do ZnO tipo *p*

Muitos semicondutores são difíceis de serem dopados para conseguir condutividade tipo *p*. Em relação ao ZnO, dentre os fatores que dificultam este tipo de dopagem estão os defeitos intrínsecos do material e a presença de hidrogênio devido a atmosfera de crescimento. Estes tipos de defeitos são comuns para semicondutores de *gap* largo como ZnO, ZnSe, e GaN.

Para dopagem do tipo *p*, podem-se utilizar elementos do grupo I e grupo V. No caso do grupo IA como Lítio (Li), Sódio (Na) e Potássio (K), e do grupo IB como Cobre (Cu) e Prata (Ag) são introduzidos como átomos substitucionais do Zn. No entanto alguns desses elementos formam receptores em níveis de energia mais afastados da banda de condução no interior da banda proibida (estes são chamados de níveis profundos), motivo pelo qual não contribuem significativamente à condução tipo *p*. Já elementos do grupo V tais como: Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Arsênio (As) são mais indicados para dopagem do tipo *p*, pois atuam como átomos substitucionais nos sítios do O, e produzem receptores de níveis rasos (próximo a banda de condução no interior da banda proibida). Isto se deve aos pequenos raios atômicos destes elementos se colocarem nos sítios intersticiais não ocupando os sítios substitucionais. Mas isto também pode ocasionar problemas de “*stress*” na rede do ZnO, pois o Na e K quando ligados na rede possuem maiores distâncias de

ligação acima de 1,93 Å que é o encontrado para ligações do Zn–O. O “*stress*” na rede pode aumentar os defeitos intrínsecos do ZnO que são do tipo *n*, e estes por sua vez podem compensar alguns do tipo *p*. Esta pode ser considerada como uma das principais causas da dificuldade de conseguir a dopagem para a condução tipo *p* no ZnO^[35]. Se forem dopados com elementos do grupo V como P e As, estes podem formar anti-sítios que atuam produzindo “*stress*” na rede do ZnO, principalmente devido ao seu grande comprimento de ligação. Os anti-sítios (A_{Zni}) atuam semelhantes a doadores e produzem algum mecanismo de compensação dos receptores. No caso da dopagem com N é promissor devido a que dentre os elementos do grupo V o nitrogênio possui energia de ionização mais baixa e não forma os anti-sítios (A_{Zni}), além disso é considerado meta estável. Portanto, neste caso se observa o problema da baixa solubilidade do N na rede do ZnO, então possíveis técnicas de dopagem podem ser utilizadas, por exemplo, métodos físicos de deposição como implantação iônica no lugar de métodos químicos. Entretanto, ainda se encontra em estudo. Em geral, pode-se dizer que os mais promissores dopantes do ZnO para produzir condução tipo *p* são os elementos do grupo V^[35].

Capítulo 3

3 MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são descritos os procedimentos da preparação das soluções precursoras para a deposição dos filmes de ZnO. É abordado o processo de deposição por Spray pirólise, e os procedimentos para a realização das medidas experimentais. Posteriormente, é feita uma descrição das técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes finos de ZnO foram obtidos pela técnica de spray-pirólise, e os parâmetros de deposição como temperatura do substrato, tempo de deposição, fluxo de solução são ajustadas para melhor obtenção dos filmes. A seguir faremos uma sistematização do procedimento experimental utilizado para a síntese dos filmes finos.

3.1.1 Síntese do ZnO

3.1.1.1 *Limpeza dos substratos*

Os substratos utilizados para deposição dos filmes foram lâminas de vidro para microscopia de *Procedência Chinesa*, de dimensões 25 mm x 76 mm e espessura de 1 mm. Para efetivação das medidas, as lâminas foram cortadas em tamanhos menores, e assim submetidas ao processo de limpeza.

A limpeza do substrato é de grande importância na produção dos filmes, pois esta pode garantir a boa qualidade do mesmo. As lâminas foram limpas seguindo os procedimentos abaixo:

1. Lavagem das lâminas com água e detergente neutro à temperatura ambiente;
2. As lâminas são submetidas à fervura com detergente neutro durante 30 minutos;
3. Logo após, são resfriadas e lavadas com água deionizada;
4. Para finalização, utiliza-se um vaporizador a uma temperatura de 120 °C da marca EDG;
5. A secagem das lâminas é feita por um jato de ar comprimido filtrado.

Após seguir estas etapas, as lâminas são levadas a uma estufa, até a deposição.

3.1.1.2 Preparo das soluções precursoras

Para produção dos filmes finos de óxido de zinco, utilizou-se uma solução de 0,1 M de Acetato de Zinco bihidratado na forma de pó ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), diluída em água deionizada e álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) na proporção de 1:3. Em seguida, é acrescentado ácido acético (CH_3COOH), com a finalidade de neutralizar o PH da solução. Logo após, a solução permanece no agitador durante 30 minutos, para melhor homogeneização. Por exemplo, no preparo de 100 ml de solução de ZnO utiliza-se 2,20 g de acetato de zinco, e estes são diluídos em 25 ml de água deionizada e 75 ml de álcool onde se acrescenta 1 ml de ácido acético. A dissolução do acetato de zinco com $\frac{3}{4}$ de álcool se deve à facilidade de evaporação do solvente quando o spray formado atinge o substrato aquecido durante a deposição do filme.

Para a solução dos dopantes, são utilizadas soluções de 0,02 M de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de manganês tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em concentrações de 1 a 5 átomo por cento (at%). Estas soluções são diluídas somente em água deionizada. Por exemplo, para 50 ml de solução dopante a 0,02 M utiliza-se 0,24 g e 0,20 g para o cloreto de alumínio e cloreto de manganês,

respectivamente, diluídos em 50 ml de água deionizada^[28]. A concentração em átomo por cento (at%) é dada pela razão: N_{dop}/N_{acZn} . Para 1 at% de solução dopante (S_{dop}) inserida na solução de acetato de zinco (S_{acZn}), utilizou-se a seguinte relação: $0,05 (S_{dop}/S_{acZn}) \times V_{sol.} = V_{dop.}$ Ou seja, para 100 ml de acetato de zinco acrescenta-se 5 ml da solução dopante.

Algumas informações sobre os materiais precursores para produção dos filmes estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Soluções precursoras para produção dos filmes de ZnO.

	PM	Composição química	Grau de pureza (%)	Fabricante
Acetato de zinco	219,50	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	98,0	Dinâmica
Cloreto de Alumínio	241,43	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	99,5	Vetec
Cloreto de manganês	197,90	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	99,0	Vetec

Os reagentes utilizados na dissolução dos componentes, álcool etílico e ácido acético possuem grau de pureza 98% e 99,7%, respectivamente.

3.1.1.3 Deposição dos filmes finos: Técnica de spray-pirólise

Na deposição de filmes por Spray-pirólise, faz-se incidir um “*spray*” de uma solução aquosa, contendo sais (cátions) solúveis com átomos do composto desejado, sobre um substrato aquecido de acordo com a temperatura de deposição. No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posteriormente a decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme^[36,37].

A Figura 7 ilustra um diagrama de blocos do sistema de deposição por spray-pirólise.

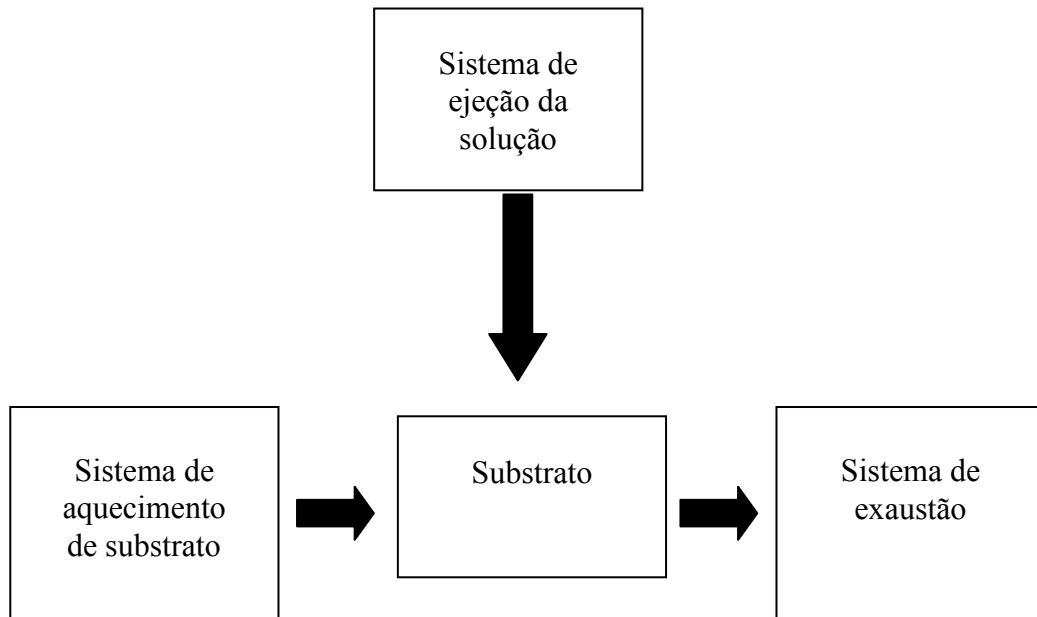


Figura 7. Diagrama de blocos de um sistema de deposição por spray-pirólise.

Sendo o sistema constituído por:

➤ Sistema de ejeção da solução:

- Reservatório para a solução;
- Elementos controladores do fluxo de solução e do gás de arraste.

➤ Sistema de aquecimento do substrato:

- Placa aquecedora;
- Controle de temperatura do substrato.

➤ Sistema de exaustão de gases.

Além disso, os seguintes parâmetros de deposição são importantes para obtenção dos filmes:

- Controle da temperatura do substrato
- Fluxo da solução
- Tempo de deposição
- Distância entre o spray e substrato.

O ajuste dos parâmetros para deposição por spray-pirólise, visa, à obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, e também um maior controle quanto à uniformidade do filme^[38].

A técnica spray-pirólise, adaptada neste trabalho consiste em um aparato onde os substratos para deposição são colocados em um forno aquecido, assim a solução a ser depositada é borrifada nos substratos para a formação dos filmes.

A Figura 8 ilustra o sistema de deposição de filmes por spray-pirólise utilizado no Laboratório de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química. O sistema é constituído por componentes de baixo custo o que reduz consideravelmente o custo de produção dos filmes.

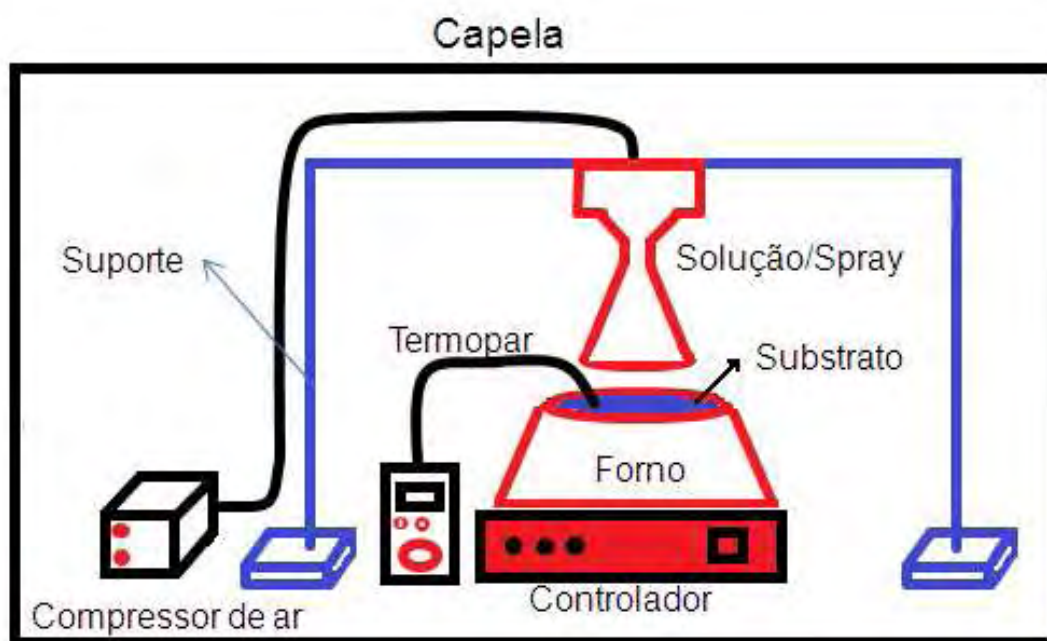


Figura 8. Esquema ilustrativo de um sistema típico de deposição de filmes por spray-pirólise.

A Figura 9 mostra componentes necessários para o spray- pirólise, como a garrafa pulverizadora (de onde sai o spray) com seu respectivo suporte e mangueira para injeção de gás (um tipo de gás de arraste). Foi utilizado neste trabalho ar comprimido.

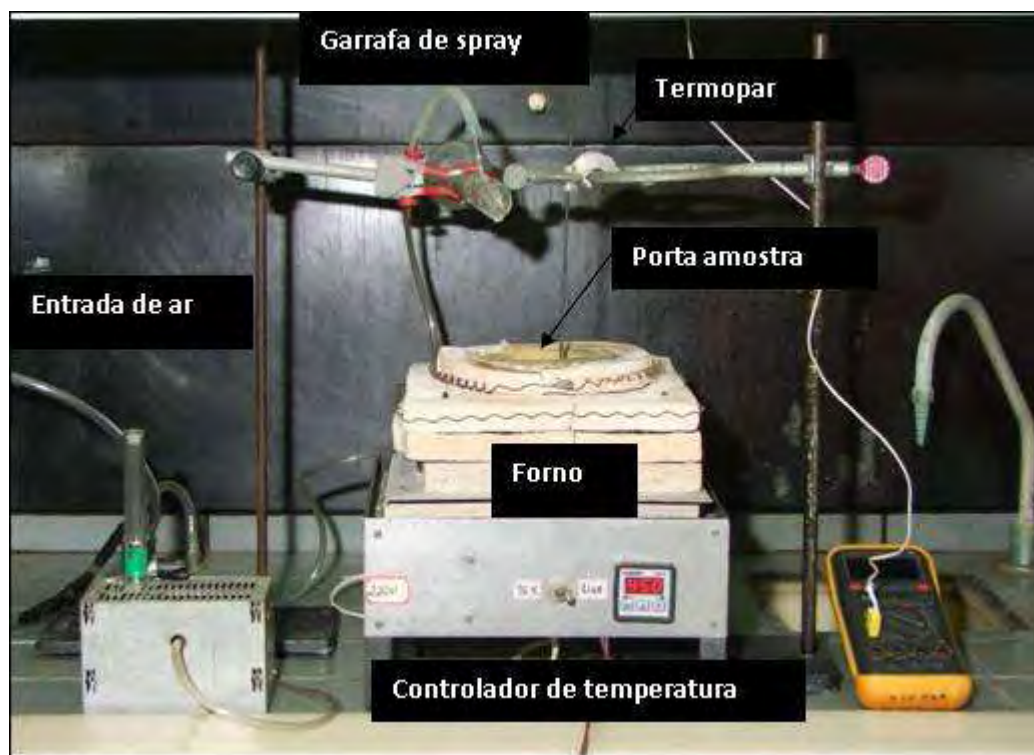


Figura 9. Fotografia do sistema de deposição spray-pirólise utilizado no laboratório do DFQ.

A solução da garrafa é lançada sobre o substrato pré-aquecido à temperatura de deposição. Na medida em que a solução é depositada sobre o substrato, o filme vai se formando, e o fluxo da solução é controlado utilizando uma válvula (liga-desliga). Para verificação da temperatura dos filmes durante a deposição, foi utilizado um termopar. Além disso, alguns critérios devem ser estabelecidos durante a deposição dos filmes, foram feitos estudos variando a temperatura e os e alguns parâmetros. Por apresentarem filmes com boa aderência ao substrato, as temperaturas escolhidas foram de 400 °C e 450 °C, e os parâmetros de deposição utilizados foram os seguintes:

- distância da garrafa ao substrato = 30 cm
- fluxo da solução = 15 ml/min
- tempo de deposição = 4 s, com intervalo de 40 s.

A seqüência da metodologia empregada para produção e caracterização dos filmes de ZnO não dopados, assim como os filmes ZnO dopados estão apresentados no fluxograma da Figura 10.

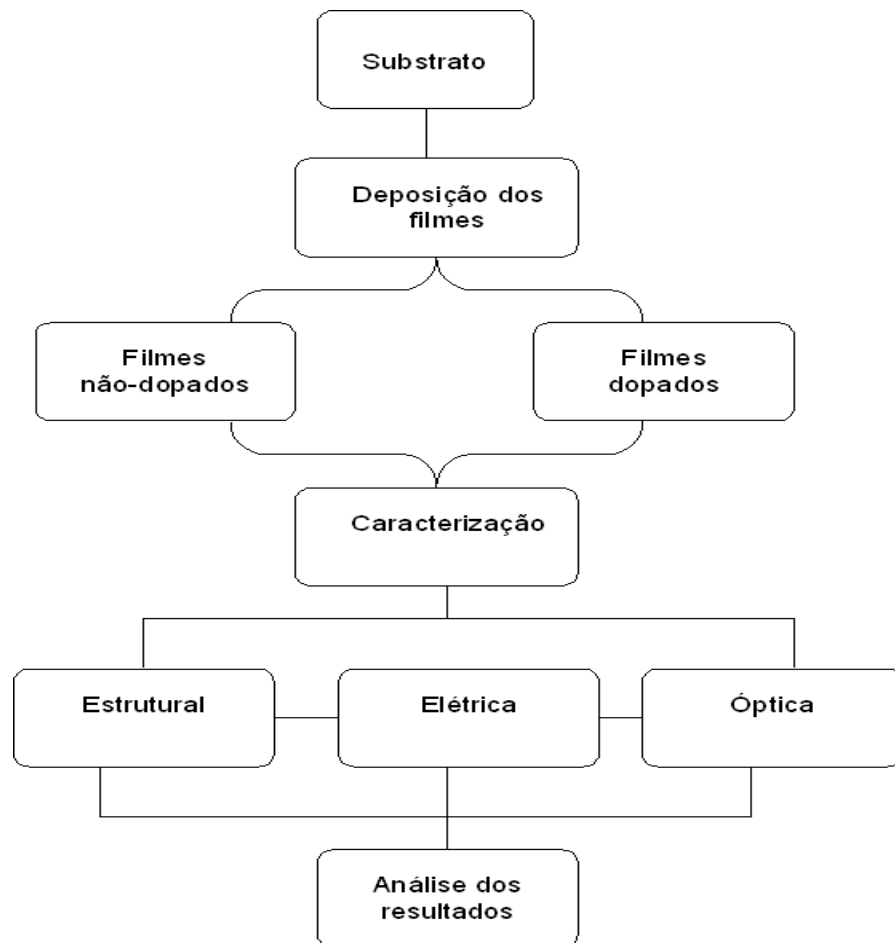


Figura 10. Fluxograma empregado para obtenção, caracterização e análise dos filmes de ZnO não-dopados e dopados.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-x, vem sendo largamente utilizada em inúmeras áreas com diversas aplicações. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios-X sobre uma amostra e na detecção de parte desse feixe que foi espalhado em diversas direções pelos átomos que se encontram na trajetória do feixe. Em um material onde os átomos obedecem a certa periodicidade no espaço, característica das estruturas cristalinas, a difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg. A partir do índice de Miller $[h\ k\ l]$ de

um material que é espaçado por uma distância denotada por d_{hkl} , admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal com um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg^[21], tem-se:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (9)$$

onde, n representa a ordem de reflexão, podendo ser um número inteiro (1, 2, 3,...) que seja consistente com o fato de que $\sin\theta$ não pode exceder a unidade. Caso a lei de Bragg não seja satisfeita, a interferência será de natureza destrutiva.

A Figura 11 representa a difração de raios-X em um cristal.

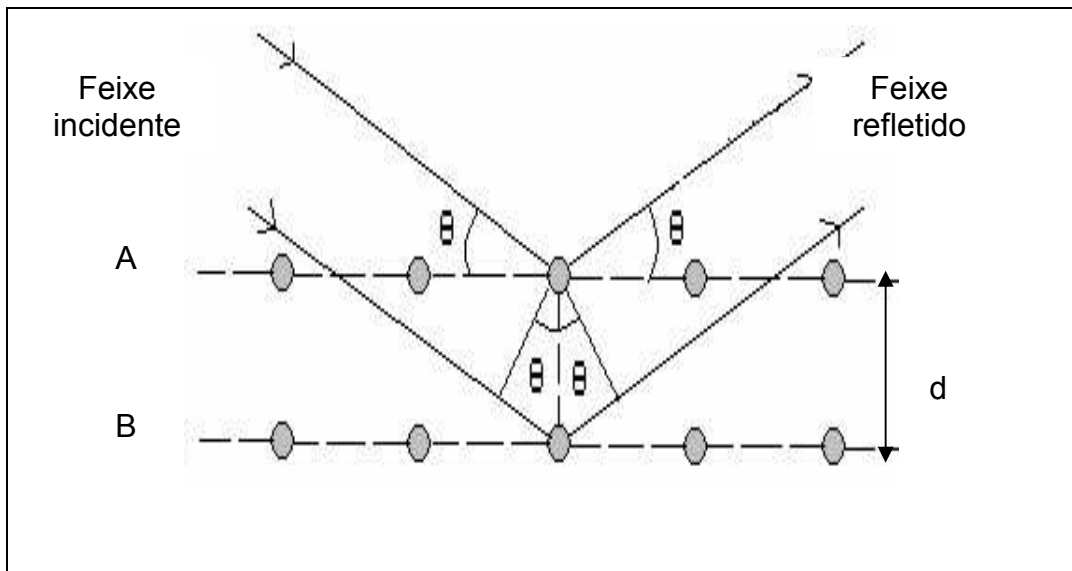


Figura 11. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X.

A caracterização estrutural visa identificar a estrutura e as fases cristalinas presentes nos filmes finos de ZnO, demonstrando a orientação preferencial de crescimento dos grãos.

A estrutura dos filmes estudados neste trabalho, foi analisada através da técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ em um equipamento da *Rigaku Ultima IV*. O intervalo de angulação utilizado nas medidas variou entre $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 70^\circ$.

3.2.2 Espectroscopia na região do IR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, principalmente a que se relaciona ao estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Os tipos de transições que ocorrem na região do infravermelho são as vibracionais, no caso de uma molécula o número de vibrações e descrição dos modos vibracionais podem ser previstas a partir de sua simetria^[39,40].

O espectro eletromagnético, mostrado na Figura 12, destaca a região que corresponde à radiação na região do infravermelho, a qual é definida entre o limite da faixa de microondas (4 cm^{-1}) e o começo da região visível (14000 cm^{-1}). E ainda neste intervalo se subdivide em três regiões: situado na faixa de 14000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} é conhecido como infravermelho próximo, já quando se encontra na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} é conhecida como infravermelho médio ou região fundamental; e na região de mais baixa frequência encontra-se o infravermelho distante situada de 400 cm^{-1} a 4 cm^{-1} .

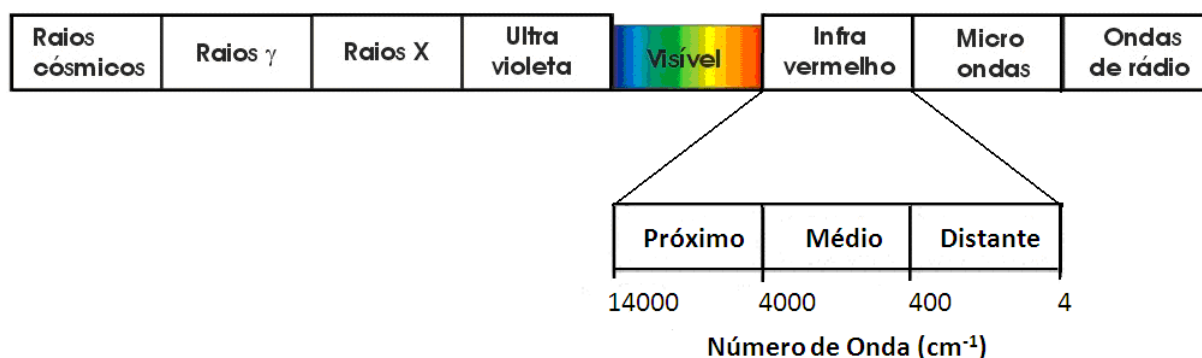


Figura 12. Espectro eletromagnético com destaque na região do infravermelho.

Uma vasta variedade de unidades de medidas para frequências e comprimentos de ondas da radiação eletromagnética tem sido usada. No entanto, tem-se utilizado comumente, para a radiação na região do infravermelho, a notação de número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) substituindo o comprimento de onda (λ), por ser proporcional à frequência. Esta unidade é oriunda da relação demonstrada na equação abaixo:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\text{energia}(J)}{hc} \times 10^{-2} [\text{cm}^{-1}] \quad (10)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação, ν é a frequência da radiação, C é a velocidade da luz no vácuo e h é a constante de Planck.

O espectro na região do infravermelho é baseado no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação e a frequência vibracional da matéria, sendo obtido através da comparação entre a intensidade da radiação incidente e a refletida e/ou transmitida, de forma a se obter a parcela absorvida pela amostra para uma dada energia^[39,40]. A radiação infravermelha pode ser absorvida pela amostra e transformada em energia vibracional da mesma, se a radiação possuir mesma frequência que algum tipo de vibração molecular da amostra. Para que ocorra absorção na região do infravermelho é necessário que um modo vibracional da molécula tenha uma variação no momento de dipolo ($\bar{\mu}$) (relação entre a magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de cargas) ou na distribuição de cargas associadas a ele.

No que diz respeito à energia cinética, os átomos componentes de uma molécula não se encontram em estado de repouso. Movimentos contínuos de diversos tipos de rotações e vibrações ocorrem em torno das ligações dessa molécula.

Os modos vibracionais dos átomos que compõem uma molécula são classificados em dois tipos: deformações axiais, ou estiramento e deformações angulares. Nas deformações de estiramento (*stretching*) as oscilações ocorrem ao longo do eixo de ligação, de forma que a distância entre os núcleos aumentem ou diminuam. Esse estiramento pode ocorrer simetricamente (em fase) ou assimetricamente (fora de fase). As deformações angulares (*bending*) são oscilações angulares das ligações, onde há uma variação do ângulo entre os átomos. Esse movimento angular pode ser como o de uma tesoura (*scissoring*), como o de um balanço lateral (*rocking*), como o de um balanço para frente e para trás (*wagging*) e como o de um balanço com um átomo indo para frente e outro para trás (*twisting*). Esses movimentos são ilustrados na Figura 13.

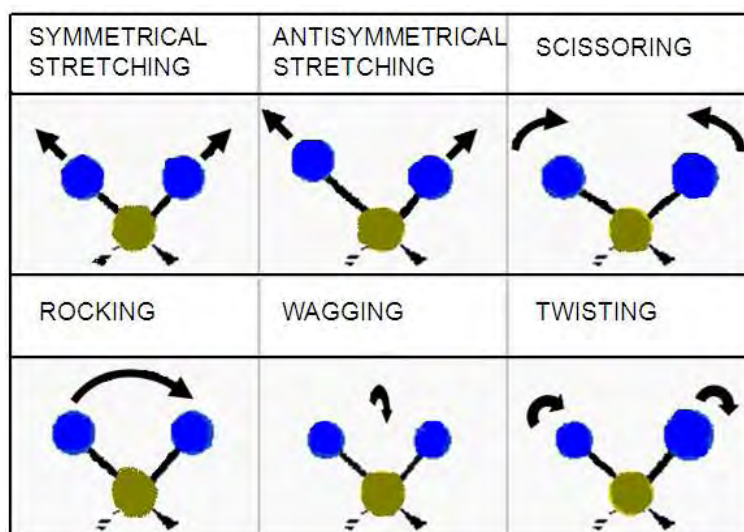


Figura 13. Modos vibracionais de stretching e de bending.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) teve por finalidade complementar o estudo da estrutura dos filmes finos. Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro *Nicolet Nexus 670 FTIR* à temperatura ambiente nos modos de reflexão especular utilizando o acessório apropriado para as medidas dos filmes finos. Foi utilizado *scan* de 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

3.2.3 Espectroscopia na região do UV-Vis

A técnica de espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis-NIR) é uma das utilizadas para caracterização óptica dos materiais. A partir desta técnica é possível analisar a transmissão, absorção e reflexão do material em função do comprimento de onda da luz. As transições eletrônicas estão geralmente situadas na região do ultravioleta ao infravermelho próximo. As medidas utilizadas nesta técnica são feitas por um espectrofotômetro, o qual permite avaliar o que ocorre quando a luz interage com os elétrons dos átomos, a partir de um sinal que é a razão entre a radiação transmitida por um material (referência), e a radiação transmitida pela amostra em um determinado comprimento de onda. A Figura 14 apresenta o espectro eletromagnético, bem como a região ultravioleta e em destaque a região visível do espectro eletromagnético.

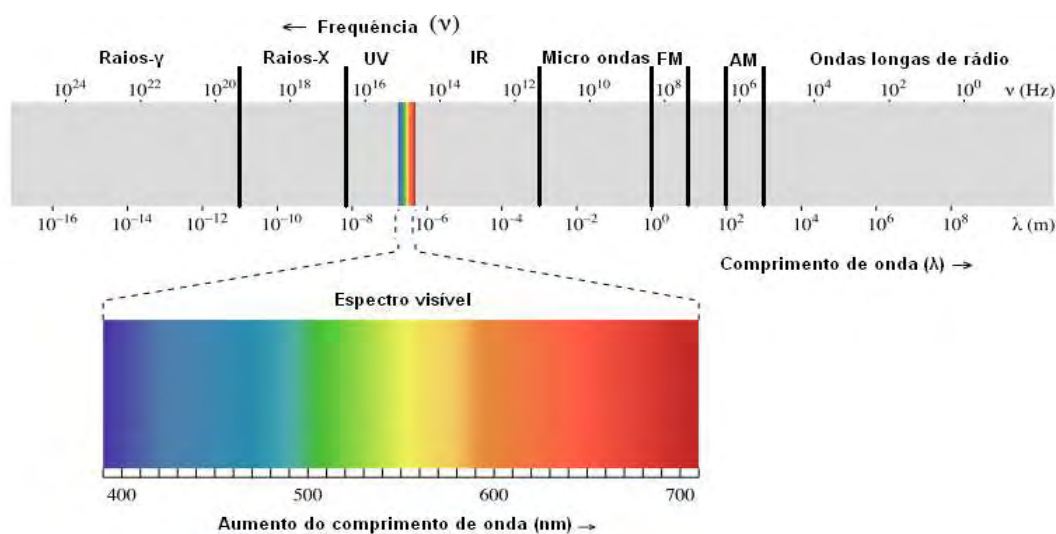


Figura 14. Espectro eletromagnético com destaque na região do visível.

Para realização das medidas nesta região, foi utilizado um Espectrômetro UV-Vis da marca VARIAN modelo CARY 50, através do qual se obteve espectros nos modos de transmitância do substrato e filme fino na região espectral de 200 nm a 1100 nm. Os filmes finos de ZnO objeto de estudo possuem alta transparência acima de 400 nm e abaixo desta temos uma região de forte absorção.

3.2.3.1 Absorção óptica nos semicondutores e determinação da energia da banda proibida (E_g)

A interpretação da interação da radiação eletromagnética com o semicondutor é de natureza complexa, devido às estruturas das bandas de energia eletrônica variar para os diferentes semicondutores. Nos semicondutores podem existir diversos tipos de absorção, dependendo do tipo de semicondutor, bem como de sua configuração estrutural. Partindo dessa afirmação, os semicondutores se distinguem de acordo com as seguintes absorções ópticas:

- i) Absorção Intrínseca.
- ii) Absorção devido ao confinamento quântico (efeito de tamanho).
- iii) Absorção pelos portadores de carga livre,

- iv) Absorção extrínseca.
- v) Absorção pela rede cristalina.

Os tipos de absorções ópticas citados acima podem ser considerados como os principais, entretanto, neste trabalho é apresentada uma breve descrição do tipo de absorção intrínseca uma vez que este é o tipo de absorção comumente encontrada em muitos semicondutores.

3.2.3.1.1 Absorção intrínseca

A absorção intrínseca está relacionada com as transições dos elétrons da banda de valência à banda de condução. Neste caso, se um semicondutor absorve um quantum de energia, os elétrons da banda de valência adquirem uma energia suplementar que supera ou é igual à largura da região proibida. Este fenômeno também é conhecido como a absorção fundamental no semicondutor. Experimentalmente se observa que em alguns semicondutores a absorção fundamental ocorre na região de forte absorção do espectro na região do Uv-Vis. É o que ocorre com o ZnO, este apresenta forte absorção para comprimentos de onda abaixo de 400nm.

Para estudar a ocorrência deste tipo de transição temos que ter em conta a estrutura de bandas do semicondutor. O cálculo da estrutura de bandas para cada tipo de semicondutor é muito complexo. Tomando em conta a configuração das bandas de energia apresentam-se dois tipos de transições:

i) Transições diretas:

Neste tipo de transição, a energia mínima da banda de condução descrita pelo vetor de onda \mathbf{k}_{\min} e a energia máxima da banda de valência descrita por \mathbf{k}_{\max} estão colocados num mesmo ponto da zona de Brillouin^[20], é dizer $\mathbf{k}_{\min}=\mathbf{k}_{\max}$. A transição eletrônica através da banda proibida ocorrerá antes que nada entre os estados de energia que correspondem ao máximo da banda de valência e ao

mínimo da banda de condução, como pode ser visto na Figura 15. De onde, a diferença para qualquer vetor de onda deverá ser $\Delta k = k' - k = 0$. Esta relação define uma regra de seleção da transição eletrônica direta banda a banda.

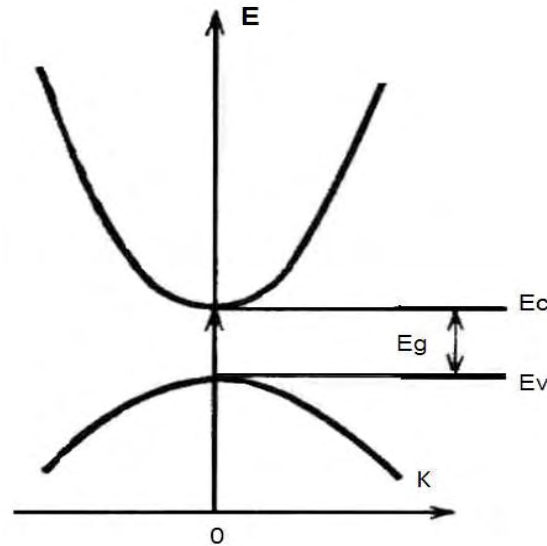


Figura 15. Absorção intrínseca para transições diretas entre as bandas^[20].

Para as transições diretas permitidas, o coeficiente de absorção^[20] escrito na forma:

$$\alpha_d = g(\nu) \frac{n^*}{c} = \frac{2n^* (2m_r^*)^{3/2}}{c\pi\hbar^2} P(\nu)(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (11)$$

E, fazendo:

$$B_1 = \frac{2n^* (2m_r^*)^{3/2}}{c\pi\hbar^2} P(\nu) \quad (12)$$

Obtêm-se a dependência do coeficiente de absorção com a energia, dada na equação abaixo,

$$\alpha_d = B_1 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (13)$$

Esta relação é válida em uma região limitada de variação da diferença $h\nu - E_g$, geralmente na região de forte absorção da radiação pelo semicondutor. Por isso, na dependência com α^2 da energia deve ser uma relação linear como mostra a Figura 16. Pelo ponto de interseção da reta pode ser encontrado o valor de E_g .

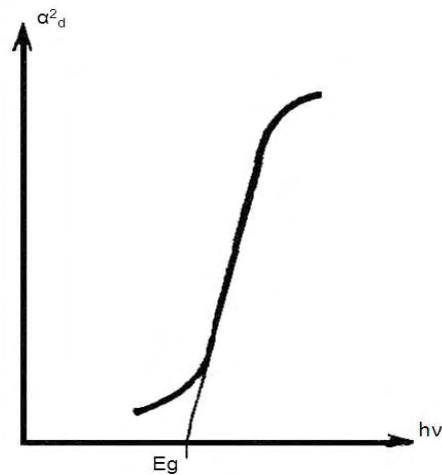


Figura 16. Dependência de α_d^2 em função de $h\nu$ ^[20].

ii) Transições indiretas:

Este tipo de transição é possível quando nos semicondutores existem bandas de energias muito complexas como mostrado nas Figura 17.

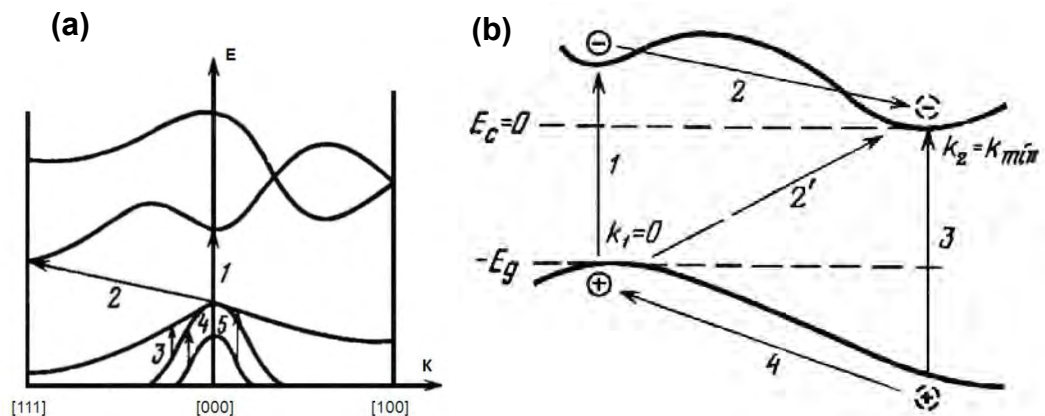


Figura 17. Transições ópticas indiretas (a) em um semiconductor com bandas de energia complexas; (b) de um elétron da banda de valência para a banda de condução^[20].

Neste tipo de semiconductor é possível ter também os dois tipos de transições, direta e indireta, nas quais, para o caso em que é indireta a quantidade de movimento linear não se conserva. Para que se cumpram as leis da conservação do momento linear, é preciso a participação dos fônons com o propósito de assegurar a conservação do momento linear do vetor de onda do elétron^[20]. Neste

sentido no processo de absorção óptica os fônons podem ser absorvidos ou emitidos. A regra de seleção das transições tem a seguinte forma:

$$k'-k = \pm q \quad (14)$$

A energia do fóton de que se precisa para a transição de um elétron através da banda proibida é $h\nu \geq E_g + E_f$ quando o fônon é emitido. E, $h\nu \geq E_g - E_f$ quando o fônon é absorvido.

Neste caso a dependência espectral da absorção calculada é:

$$\alpha_{ind} = B(h\nu - E_g \pm E_f)^2 \quad (15)$$

Para avaliar o valor de E_g do semiconductor neste caso, é preciso considerar que existe certa distribuição de fônons:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(E_f / K_B T)} - 1} \quad (16)$$

Então, quando um fônon é absorvido, o coeficiente de absorção tem a forma:

$$\alpha_{ind} = \frac{B(h\nu - E_g + E_f)^2}{e^{E_f / K_B T} - 1} \quad (17)$$

E quando é emitido tem a forma:

$$\alpha_{ind} = \frac{B(h\nu - E_g - E_f)^2}{1 - e^{E_f / K_B T}} \quad (18)$$

Na determinação da energia da banda proibida E_g , na Figura 18 a reta 1 corresponde a dependência $\alpha_e^{1/2}$ que corta o eixo da energia no ponto $h\nu = E_g + E_f$. E a reta 2 caracteriza a dependência $\alpha_a^{1/2}$, que corta o eixo da energia no ponto $h\nu = E_g - E_f$.

O comprimento do segmento do ponto de interseção das retas $\alpha_e^{1/2}$ e $\alpha_a^{1/2}$ que correspondem a uma mesma temperatura é igual a $2E_f$ (lê-se no gráfico $2E_p$). No centro deste segmento encontra-se o ponto: $h\nu = E_g$, e dessa forma o valor da banda proibida “gap” óptico é avaliado.

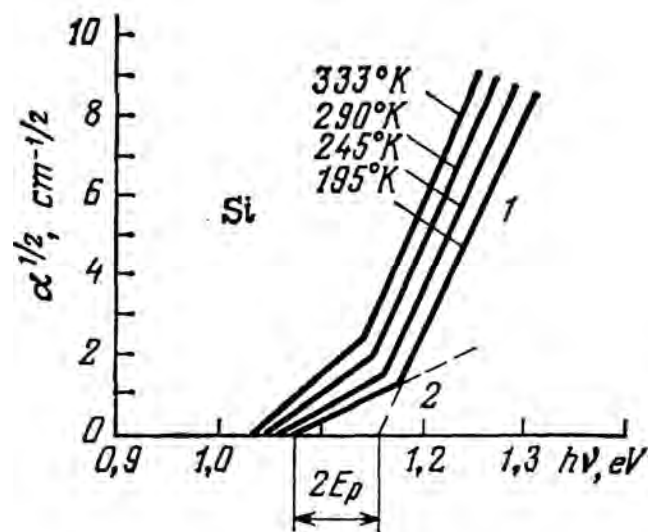


Figura 18.. Dependência de $\alpha^{1/2}$ em função da temperatura^[20].

No gráfico é observado também que ao diminuir a temperatura, as bordas de absorção se deslocam para grandes valores da energia. Isto ocorre devido às baixas temperaturas excitarem uma pequena quantidade de fônons, e conseqüentemente torna-se pouco provável sua absorção. Como E_g depende da temperatura, os pontos de interseção com o eixo da energia se deslocam igualmente com a temperatura^[20].

E ainda, a rede cristalina do semiconductor tem dois tipos de oscilações de fônons: acústica e óptica. Estas por sua vez, possuem cada uma dois tipos de oscilações que são as transversais e longitudinais. No entanto, ao determinar o coeficiente de absorção pelas transições indiretas devem se considerar todos esses tipos de oscilações na rede.

3.2.3.2 *Determinação das propriedades ópticas dos filmes finos pela absorção óptica*

Para calcular a banda proibida do semiconductor na forma de filme fino num substrato, utilizando apropriadamente os modelos das transições intrínsecas diretas ou indiretas e avaliar as propriedades ópticas deste material foram utilizados dados

do espectro experimental de transmissão do filme fino depositado num substrato transparente.

O feixe de luz incide normal à superfície do filme esquematizado na Figura 19. Os dados são tratados com a teoria geral de um sistema absorvente a incidência normal. O filme tem espessura d e índice de refração complexo $\mathbf{n}^*(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$ onde n é o índice de refração usual e k é o coeficiente de extinção que esta relacionado com o coeficiente de absorção.

O método consiste na solução numérica das equações da transmitância na forma $T=T[d,s(\lambda),n(\lambda),\alpha(\lambda)]$, fazendo um ajuste teórico não linear das medidas experimentais. Pode ser utilizado um método computacional para calcular os parâmetros.

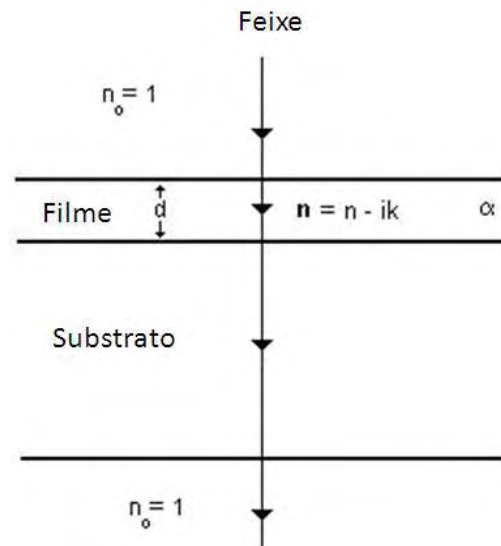


Figura 19. Esquema da absorção de um filme fino considerando o substrato transparente^[41].

As equações que relacionam as medidas de transmitância óptica em função do comprimento de onda são tratadas utilizando o modelo proposto por Swanepoel^[41], que consiste em resolver a equação:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (19)$$

$$A = 16s(n^2 + k^2) \quad (20)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2] \quad (21)$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2 \cos \phi \quad (22)$$

$$- k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \phi$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2] \quad (23)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (24)$$

$$\phi = 4\pi n d / \lambda \quad (25)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (26)$$

Para calcular a banda proibida do filme fino, o modelo acima prevê uma aproximação para a região de forte absorção dos filmes. Conhecidos os parâmetros da espessura d , e T_0 da medida experimental do filme na região da borda da absorção, um conjunto de equações [Equação 27] foram utilizados para avaliar a absorção nesta região.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{A}{B} T_0\right)$$

$$A = (n+1)^3 (n + n_{subs})^2 \quad (27)$$

$$B = 16n^2 n_{subs}$$

Para o caso dos filme finos de ZnO deste trabalho a região de forte absorção utilizada foi na faixa de aproximadamente 350 nm a 450 nm.

3.2.4 Método do Ângulo de Brewster

O conhecimento do índice de refração (n), ou de outra propriedade óptica é de extrema importância no estudo das propriedades ópticas de alguns materiais.

Como consequência da dependência do índice de refração com o tipo de estrutura cristalina ou molecular, anisotropia, propriedades eletrônicas, entre outras, os seus valores estarão diretamente relacionados a outros parâmetros físicos e químicos característicos do material. Um método bastante utilizado para determinação do índice de refração é o método do ângulo de Brewster.

Para entendimento do método de Brewster, pode-se considerar uma onda plana polarizada linearmente de maneira que o campo elétrico (\vec{E}) seja perpendicular ao plano de incidência da amostra, a onda será refratada na interface da amostra com certo ângulo de transmissão (θ_T). O campo elétrico da onda impulsiona os elétrons ligados, neste caso, normalmente ao plano de incidência, e estes elétrons por sua vez re-irradiam. Parte da energia será re-emitada aparecendo sob forma de onda refletida. Sob estas circunstâncias, para uma onda incidente não polarizada conformada por dois estados (P) incoerentes, se refletirá somente a componente polarizada paralela ao plano de incidência, enquanto a componente perpendicular é totalmente absorvida. Nessa condição, o ângulo de ocorrência desta situação é conhecido como ângulo de polarização ou simplesmente Ângulo de Brewster. Tomando em conta, um feixe de luz linearmente polarizado incidindo perpendicularmente ao plano de incidência da amostras, a intensidade do feixe de luz refletido diminuirá com o aumento do ângulo de incidência. O ângulo de incidência particular no qual ocorre a mínima intensidade da luz polarizada é conhecido por ângulo de Brewster (θ_B). Este ângulo de máxima refração depende dos índices de refração dos meios envolvidos na reflexão e na refração (Figura 20).

Considerações do modelo teórico

Consideremos uma onda eletromagnética plana polarizada incidindo sobre uma interface, superfície que separa dois meios ópticos (ar-vidro) [figura 20]. O índice de refração complexo do vidro pode ser representado pela expressão $N = n + ik$ onde n é o índice de refração usual e k é o coeficiente de extinção. Na superfície de separação, teremos ondas incidentes, transmitidas e refletidas, representado pelas setas. A expressão básica que descreve a refletividade (vem das equações de Fresnel para este sistema) em função do ângulo de incidência para uma luz com polarização p e é escrita como:

$$r_p = \frac{N^2 \cos \theta - \sqrt{N^2 - \sin^2 \theta}}{N^2 \cos \theta + \sqrt{N^2 - \sin^2 \theta}} \quad (28)$$

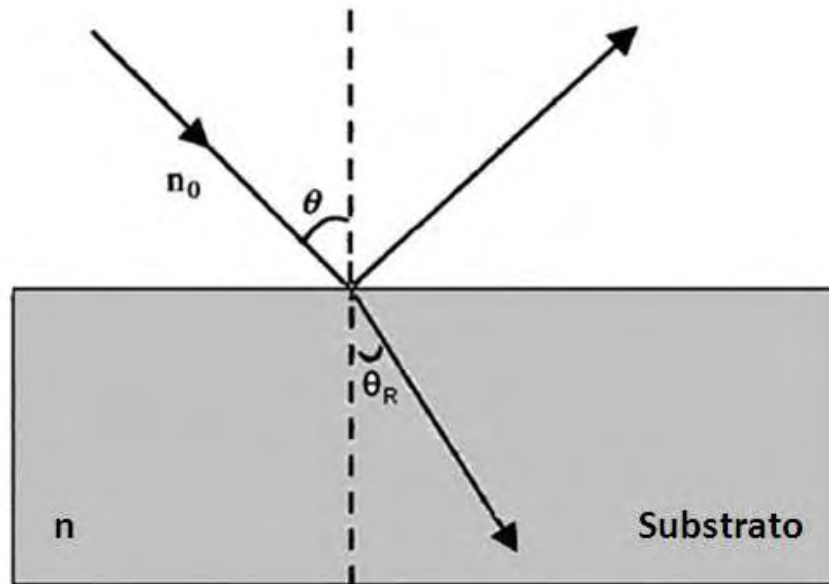


Figura 20. Onda incidente sobre a superfície de separação ar-substrato (vidro).

A refletância da luz definida como: $R_p(n, k, \theta) = r_p r_p^*$ com polarização p apresenta um mínimo para certo ângulo θ_{\min} . A condição para a determinação deste ângulo mínimo da intensidade R_p da luz refletida é expressa por:

$$\left. \frac{dR_p(n, k, \theta)}{d\theta} \right|_{\theta=\theta_{\min}} = 0 \quad (29)$$

Alguns métodos conhecidos são utilizados para resolver e encontrar uma expressão para a determinação dos parâmetros ópticos n e k a partir da medição experimental. Uma forma conveniente é expressar estes parâmetros em função da intensidade da reflexão no ângulo mínimo de Brewster $R_p(\theta_B)$. Portanto, partindo das expressões das equações acima podem ser encontradas expressões matemáticas que descrevem o ângulo de Brewster θ_B e a sua refletividade $R_p(\theta_B)$ nesse valor, assim se torna possível encontrar os valores de n e k . As expressões

matemáticas que correlacionam θ_B e $R_P(\theta_B)$ com a permissividade dielétrica complexa $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ nas frequências ópticas de onde são obtidas, são dadas nas equações 30 e 31.

$$\varepsilon_1 = \frac{|\varepsilon|^2}{2 \sin^2 \theta_B} \left[1 + 2 \cos^2 \theta_B - |\varepsilon|^2 \frac{\cos^4 \theta_B}{\sin^4 \theta_B} \right] \quad (30)$$

$$\varepsilon_2 = \sqrt{|\varepsilon|^2 - \varepsilon_1^2} \quad (31)$$

No entanto, os valores de n e k podem ser obtidos relacionando-os pelas seguintes equações:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(|\varepsilon| + \varepsilon_1)} \quad (32)$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_1)} \quad e \quad k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (33)$$

Onde $|\varepsilon|^2$ é função do ângulo de Brewster. Os valores de θ_B e $R_P(\theta_B)$ são medidos experimentalmente. O procedimento completo da solução analítica foi realizado por Lewerenz, et al^[48]. A solução analítica para encontrar as expressões que relacionam os parâmetros ópticos n e k com o ângulo e intensidade de Brewster é bastante complexa, foi feito um programa computacional para realizar os cálculos e utilizado para efeitos de simulação introduzindo os dados obtidos a partir das medidas experimentais. As equações apresentadas acima que relacionam a dependência da intensidade com o ângulo de incidência com mínimo no ângulo de Brewster podem ser utilizadas para avaliar num comprimento de onda específico o índice de refração complexo de qualquer material.

Sistema Ar – filme fino – substrato

Para a situação prática de um filme fino sobre um substrato transparente, pela utilização das equações de Fresnel temos um sistema de três camadas ar – filme fino – substrato. A Figura 21 esquematiza a situação dos feixes incidentes, transmitidos e refletidos nas interfaces.

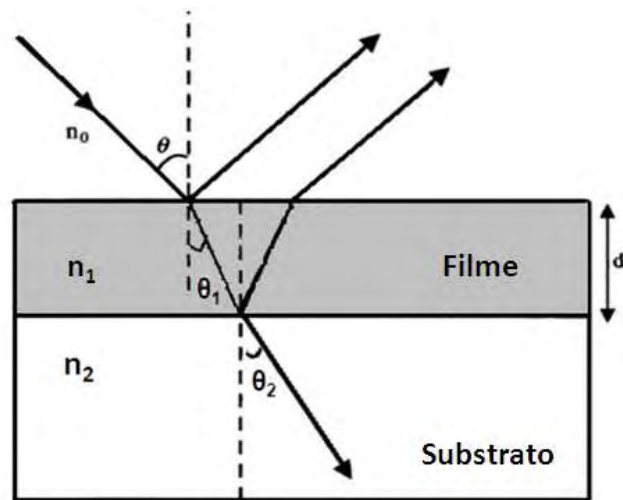


Figura 21. Onda incidente sobre a superfície de separação ar – filme fino – substrato^[41].

Para este caso a refletividade ρ do sistema em estudo é modelada pelo uso das equações de Fresnel onde r_{01} e r_{12} são os coeficientes de reflexão das equações de Fresnel para o estado p de polarização da luz nas interfaces ar – filme fino e filme fino – substrato. Temos a relação,

$$\rho = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-2i\delta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-2i\delta)} \quad (34-a)$$

$$R = \rho\rho^* \quad (34-b)$$

As equações de Fresnel prevêm a existência de uma defasagem na passagem da luz de um meio a outro representado por δ , este está em função da espessura do filme fino representado pelo símbolo d , do seu índice de refração (n_1), do índice de refração do meio (ar, n_0) e do ângulo de incidência (θ).

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \theta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta} \quad (35)$$

A refletância R definida na equação acima é correlacionada com a medição experimental. Na medição experimental do sistema filme fino-substrato ocorre igualmente o aparecimento de um mínimo de reflexão na condição de Brewster. Para a determinação do ângulo de Brewster dos parâmetros do filme fino, a equação da refletância foi preciso resolver analiticamente. Logo as equações são calculadas computacionalmente. Para o caso dos filmes finos, após as medidas experimentais, introduzimos os dados experimentais no programa computacional elaborado os resultados permitem avaliar a espessura e o índice de refração do filme fino.

Medição Experimental do Ângulo de Brewster

As medidas do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster foram realizadas a partir de um sistema automatizado no próprio laboratório. A Figura 22 ilustra a montagem física do sistema utilizado.



Figura 22. Fotografia do sistema utilizado para determinação do índice de refração pelo método de Brewster.

O sistema é constituído basicamente por um monocromador espectrógrafo P150 da Acton Research com fendas micrométricas para uma melhor seleção dos comprimentos de onda na saída da luz, com precisão de 0,1 nm. O monocromador é acoplado a uma fonte de luz estabilizada e produzida por uma lâmpada alógena de

250 W. O arranjo permite a realização da medida para comprimentos de onda que variam entre 350nm e 1100 nm.

O feixe de luz originado no monocromador passa por um sistema óptico composto por uma lente, utilizada para convergir o feixe de luz num determinado ponto na amostra; um polarizador tipo Glan Thompson com extinção menor que 10^{-6} alinhado paralelamente à superfície da amostra para produzir a polarização no ângulo de Brewster. Para focalizar o feixe de luz no fotodetector é utilizada-se um porta-amostra e outra lente. O arranjo esquemático do sistema implementado está na Figura 23.

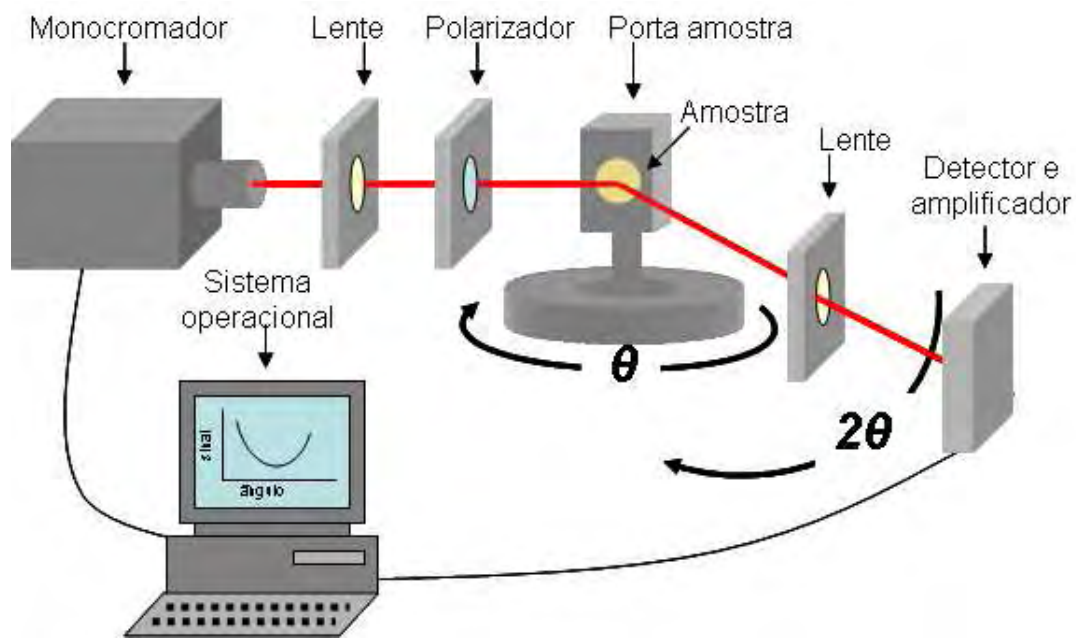


Figura 23. Esquema ilustrativo do sistema utilizado para medidas do índice de refração utilizando o método de Brewster.

O aparelho de goniômetro é parte de um difratômetro de raios-X modelo HZG 4/B VEB da Freiburger Präzisionsmechanick. Seu funcionamento se deve a uma fonte e a um circuito de potência, que promovem a movimentação do motor de passos. Os pulsos de controle deste motor são realizados por um PC, que utiliza uma placa de aquisição PCI 6024E e software Labview 6.i da NI. A partir do programa de controle realiza-se uma contagem dos pulsos que movimentam o motor de passos. Estes são relacionados com o movimento angular do eixo central do goniômetro onde se posiciona a amostra (ângulo θ), e do braço lateral (ângulo 2θ de reflexão) onde se posiciona o detector. A captura do sinal da intensidade refletida é

detectada por um fotodiodo New Focus, modelo 2151 femtowatt Photoreceiver de Si (300nm – 1100 nm).

Para a análise da intensidade da luz refletida na posição do ângulo de Brewster o sinal do fotodiodo foi coletado em função do ângulo de incidência. De acordo com o método utilizado é preciso identificar apenas a intensidade e o ângulo na condição de Brewster.

O sinal $I(\theta)$ refletido é coletado na faixa escolhida e normalizado por $I(\theta)/I_M(\theta)$. Onde $I_M(\theta)$ representa a intensidade do sinal da luz incidente. Com os valores experimentais medidos na região do ângulo mínimo, o valor do ângulo de Brewster pode ser determinado por um ajuste polinomial de segunda ordem (parabólico) ou de terceira ordem. A determinação da posição angular da medida pode ser estimada menor que 0.1° , uma vez que é possível determinar o movimento angular do goniômetro pelo movimento do motor de passos no valor de $0,001^\circ$ por passo. Assumindo um erro de 0.1° na posição angular obtêm-se um erro relativo de 0.1% na determinação dos parâmetros ópticos.

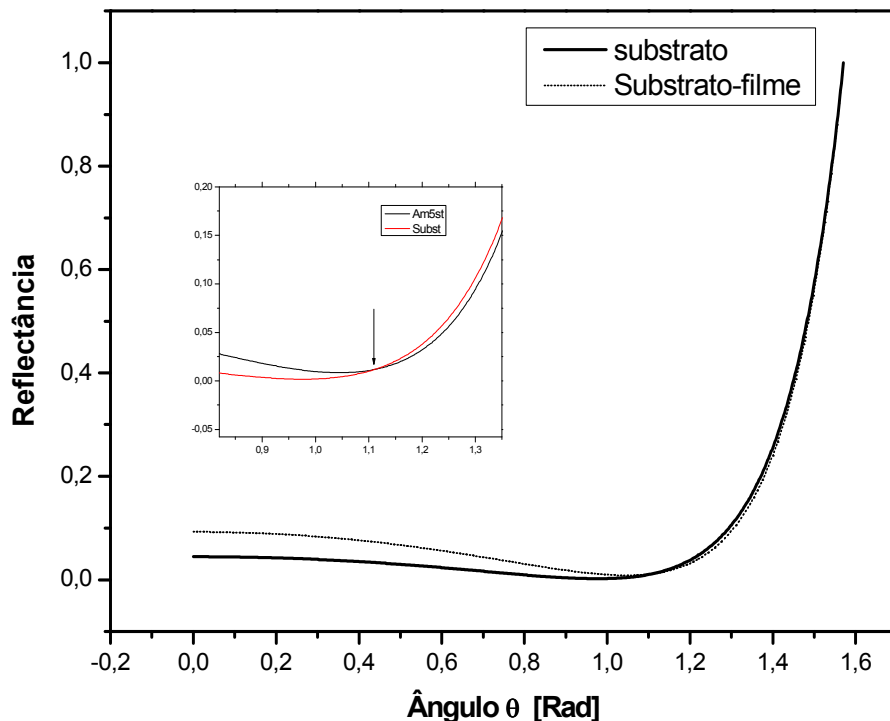


Figura 24. Reflectância da luz de 650 nm com polarização para um filme fino sobre substrato.

Na figura 24 é ilustrada uma medida típica por este método, e apresenta valores em toda a faixa angular de 0° a 90° (0 a 1,6 Radianos), simulado após a

determinação experimental do ângulo e a intensidade mínima neste valor do substrato e do filme fino no substrato. É possível observar que as duas reflexões estão muito próximas.

3.2.5 Caracterização elétrica

Medidas da resistividade (ρ)

Dentro do estudo das propriedades dos materiais e dos semicondutores, as medidas elétricas são de grande importância. Estas medidas podem auxiliar o entendimento da conformação estrutural e ao mesmo tempo a possibilidade de aplicações do tipo de semicondutor em estudo. Como dito anteriormente, os sólidos, segundo a teoria quântica de bandas de energia, podem ser classificados pela sua condutividade elétrica σ . Para um tipo de semicondutor do tipo óxido, os valores de sua condutividade variam de acordo com a técnica de preparação e a dopagem^[6].

Tem-se estabelecido que para muitos semicondutores, a condutividade também está relacionada com a temperatura, ou seja, uma diminuição ou aumento da condutividade pode ser observado de acordo com a temperatura de deposição. Em certas condições, alguns semicondutores têm comportamento como condutor ou dielétrico. Uma forma de entender isto é que no semicondutor temos os chamados portadores de cargas livres que podem ser positivos ou negativos, estes por sua vez definem o tipo de condução. Ao aumentar a temperatura, o número de portadores de carga cresce rapidamente, aumentando o valor da sua condutividade. Baseado nas observações experimentais e considerando que a condutividade depende fortemente da densidade de portadores de carga livre, o Modelo de condução elétrica por um sólido estabelece que a densidade de corrente determina o movimento dos portadores de carga segundo a relação:

$$j = en\langle v \rangle = en\mu E \quad (36)$$

Baseados na lei de Ohm a condutividade elétrica pode ser definida a partir da razão:

$$\sigma = j / E = en\mu \quad (37)$$

Onde, e , carga do elétron; n , é a concentração e μ a mobilidade dos portadores de carga. Esta relação indica claramente que a condutividade está relacionada com a concentração dos portadores de carga (n), que são responsáveis pela condução. Assim, a relação entre condutividade e resistividade é definida como:

$$\rho = 1/\sigma = 1/en\mu \quad (38)$$

A relação acima demonstra que não é possível medir separadamente a condutividade e a concentração dos portadores de carga. Dessa maneira, há uma necessidade de usar outros experimentos para tal medida, dentre elas existem duas técnicas capazes de fornecer os valores da resistividade, que podem ser combinadas com a mobilidade μ e a densidade de portadores n .

O método escolhido para medir a resistividade dos filmes finos neste trabalho foi o método de Van der Pauw, o qual é indicado por ser amplamente utilizado na indústria de semicondutores. Partindo da resistividade determinada por esta técnica, valores da densidade de portadores podem ser obtidos utilizando-se o método de efeito Hall.

3.2.5.1 Medida da resistividade pelo método de Van der Pauw

Medidas de resistividade são feitas geralmente pelas técnicas de duas ou de quatro pontas. Nesta última são utilizadas 4 pontas em linha, nas quais, aplica-se uma corrente nas extremidades das pontas, e como resposta mede-se uma diferença de potencial nas pontas internas. Desta forma, relações matemáticas são utilizadas de acordo com a forma geométrica da amostra. Uma variante do método de 4 pontas é realizar medidas da resistividade utilizando-se quatro contatos feitos na amostra. Sendo calculada pela lei de Ohm:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (39)$$

onde, ρ é a resistividade; R é a resistência da amostra; A área da seção transversal por onde circula a corrente e d a espessura da amostra. Aplicando uma corrente (I) conhecida e medindo a diferença de potencial entre os eletrodos é possível avaliar a resistência (R) da amostra, e a partir dos parâmetros geométricos como área da

seção transversal e espessura, avalia-se a resistividade. Este método tem sido muito utilizado, porém certo rigor é exigido na efetivação das medidas.

Ainda que as amostras sejam preparadas cuidadosamente, outro fator que pode influenciar nos resultados obtidos por meio desta técnica está na geometria da amostra. Além disso, dados incorretos de suas dimensões dificultam o cálculo da resistividade.

Para medir a condutividade de amostras e filmes finos Van der Pauw, deduziu uma expressão que permite implementar uma técnica de medição para amostras de forma arbitrária que tenha uma certa espessura uniforme $d^{[42]}$. Esta expressão recebeu o nome de teorema de Van der Pauw. A figura 25 ilustra uma amostra com um contorno arbitrário com contatos nos pontos ABCD. A expressão deduzida por Van der Pauw é dada por:

$$\text{Exp}(-\pi d \sigma R_{AB,DC}) + \text{Exp}(-\pi d \sigma R_{BC,AD}) = 1 \quad (40)$$

onde:

$$R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad \text{e} \quad R_{BC,AD} = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (41)$$

são chamadas resistências de transferência e são definidas como uma relação entre a diferença de potencial entre os pontos C e D e a corrente entre os pontos A e B da Figura 25.

A corrente é aplicada na amostra pelo contato A sendo coletada pelo contato B. A condutividade e o efeito Hall podem ser medidos desde que o contorno da amostra onde estão localizados os pontos A, B, C e D tenha forma arbitrária e satisfaça as seguintes condições:

- a) Os contatos devem ser ôhmicos e localizados no contorno da amostra;
- b) Os contatos devem ser suficientemente pequenos, com o propósito de evitar interferência na medida pelo efeito dos contatos;
- c) A amostra deve ser homogênea e possuir espessura uniforme.

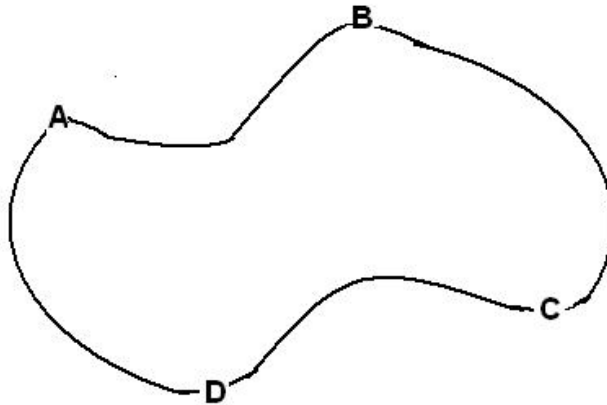


Figura 25. Contorno de uma amostra de forma arbitrária e que tem os 4 contatos ABCD no contorno.

Num caso geral nem sempre é possível determinar a resistividade utilizando diretamente a equação deduzida por van der Pauw. Uma forma alternativa é utilizar a relação:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,AD}}{2} f \quad (42)$$

Onde:

$$f = \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,AD}} \quad (43)$$

Como o valor de f depende da razão entre as resistências de transferência, estas podem ter valores entre (0-1). A determinação destes valores e a discrepância com valores das amostras padrão podem ajudar a encontrar diferenças nos valores medidos.

Uma relação simplificada pode ser deduzida a partir da equação de Van der Pauw como um caso particular. A obtenção desta relação é dada quando se tem uma amostra homogênea, que tenha simetria geométrica e seus contatos sejam feitos mantendo esta simetria (Figura 26).

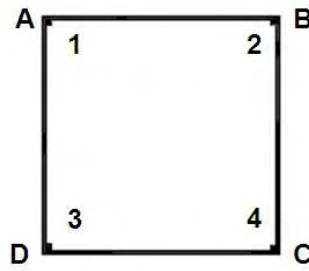


Figura 26. Contorno de uma amostra de forma geométrica simétrica que tem os 4 contatos ABCD no contorno.

Assim, as resistências medidas serão:

$$R_{AB,DC} = R_{BC,AD} \quad (44)$$

E para a resistividade:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} R_{AB,DC} \quad (45)$$

3.2.5.2 Cálculo da resistividade de filmes finos

A partir da equação 45, é possível estimar fácil e rapidamente a resistividade dos filmes finos. A resistência dos filmes finos é caracterizada pelo termo chamado resistência de lâmina. O objetivo das medidas de resistividade no caso dos filmes finos é determinar a resistência de lâmina R_s . O teorema de Van der Pauw^[42] demonstra que as duas resistências que caracterizam a amostra (R_{1A} e R_{1B}), associados com o correspondente terminal A e B, estão relacionados com a resistência de lâmina R_s , através da equação:

$$\text{Exp}\left(-\pi \frac{R_{1A}}{R_s}\right) + \text{Exp}\left(-\pi \frac{R_{1B}}{R_s}\right) = 1 \quad (46)$$

Onde a resistividade de lâmina R_s é definida como: $\rho = R_s d$ em unidades (Ω/\square). A equação acima pode ser resolvida numericamente para encontrar o R_s . As resistências características podem ser calculadas diretamente a partir das medidas experimentais, e sendo avaliadas por:

$$R_{1A} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad \text{e} \quad R_{1B} = \frac{V_{24}}{I_{13}} \quad (47)$$

A partir das resistências características calculadas, a resistência R_s de lâmina do filme fino pode ser avaliada. Uma forma mais simples para avaliar a resistividade dos filmes finos pode ser implementada.

Implementação experimental

Para realização das medidas de resistividade para os filmes finos apresentados neste trabalho, as amostras foram cortadas com aproximadamente 1,0 cm² de área. A forma geométrica das amostras consiste num quadrado, a qual se adaptou ao porta amostra e os contatos foram feitos em suas quatro quinas. A ligação dos contatos nas quinas da amostra com o porta amostra é feita utilizando tinta prata condutora e fios estanhados muito finos de diâmetro 0,3 mm.

Foi utilizada uma fonte de corrente constante que fornece correntes de 250 mA, 150 mA e 40 mA. Nos testes antes das medições observou-se que injetando uma corrente de 40 mA obtém-se um bom sinal de tensão na faixa de mV num multímetro ICEL de 20M Ω de impedância. Este mesmo valor de corrente foi utilizado nas medidas do efeito Hall. Como a proposta da realização das medidas é serem feitas a temperatura ambiente, o sistema utilizado para medir resistividade através do método de Van der Pauw é simples. O sistema é mostrado na Figura 27, onde (a) fonte de corrente; (b) caixa de conexões; (c) multímetro e (d) porta amostra.

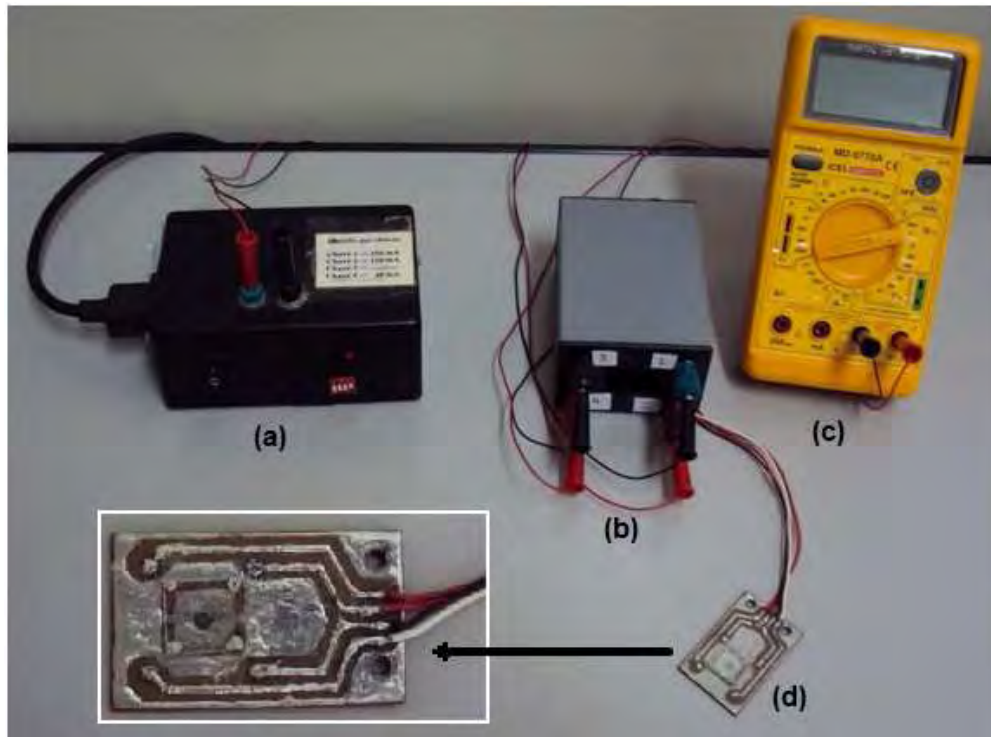


Figura 27. Fotografia do sistema utilizado para calcular a resistividade pelo método de Van der Pauw.

Metodologia da medida e avaliação da resistividade

Para aplicar adequadamente a fórmula da resistividade pelo método de Van der Pauw é preciso realizar uma seqüência de medidas, com o intuito de minimizar os erros e portanto ter uma certa precisão nas medidas. De acordo com o resultado descrito tem-se que a resistividade é função da resistência R da amostra segundo:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} R \quad (48)$$

E pode ser escrito como:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (49)$$

onde $R=V/I$ e I é a corrente constante aplicada nos contatos e V a tensão média medida. A obtenção desta tensão é dada por uma seqüência de medidas.

Assumindo que $V_{AB,CD}$, (Figura 26), indica a corrente aplicada nos contatos de A ao B, e a tensão é medida nos contatos de D ao C, um valor médio da tensão pode ser calculada. Combinando todas as possibilidades de corrente e tensão entre os quatro contatos se obtém oito valores medidos. Dessa forma o valor de V é dado pela relação:

$$V = \frac{(V_{12,34} + V_{21,43}) + (V_{24,13} + V_{42,31}) + (V_{43,21} + V_{34,12}) + (V_{31,42} + V_{13,24})}{8} \quad (50)$$

O resultado obtido dessa forma garante minimizar os erros e fornece uma avaliação mais confiável da resistividade da amostra.

3.2.5.3 Medidas pelo efeito Hall

As medidas pelo efeito Hall apresentam boa precisão para os valores da densidade de portadores de carga e mobilidade de filmes finos semicondutores. Além disso, é um método relativamente simples, de baixo custo e prático quanto ao tempo de medição. Atualmente, esta técnica é utilizada de forma ampla e rotineira na pesquisa e indústria, como para a medição prática dos portadores de carga nos materiais que possuem condutividade.

O efeito Hall foi descoberto por Edwin H. Hall em 1879. Hall observou que uma pequena diferença de potencial aparece transversal a uma corrente elétrica, quando esta é aplicada na presença de um campo magnético que é transversal aos dois.

Supondo um material que tenha forma geométrica de uma chapa retangular por onde circula uma densidade de corrente J , dada pela relação:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (51)$$

Onde $\sigma=1/\rho$ é a condutividade que equivale ao inverso da resistividade ρ da amostra, observa-se que o vetor densidade de corrente é proporcional e possui mesma direção do vetor campo elétrico.

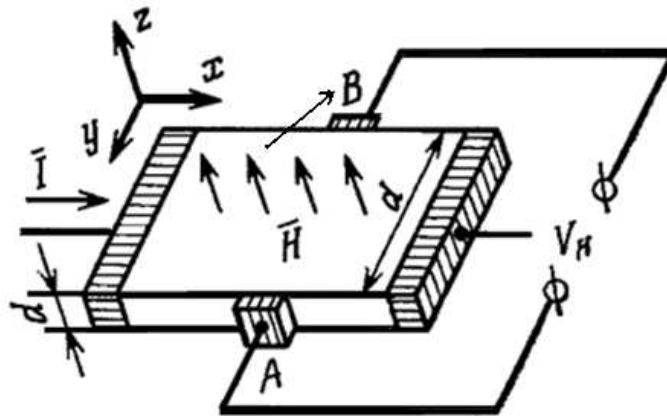


Figura 28. Modelo para medidas de Efeito Hall ^[20].

Para um material homogêneo, as superfícies equipotenciais são perpendiculares a este campo elétrico, e, portanto, à densidade de corrente. Em função disto, é possível medir uma diferença de potencial ($V_H=0$) entre os pontos A e B, apresentados na Figura 28. Será considerado agora um arranjo no qual se aplica uma corrente i na direção de um plano da amostra como visto na figura 29, e simultaneamente um campo magnético \vec{B} com suas linhas perpendiculares à direção desta corrente. Neste caso, Neste caso a interação do campo magnético com a carga elétrica e que se movimenta com velocidade \vec{v} pode ser avaliada a partir da força de Lorentz que atua sobre a carga na forma:

$$\vec{F} = e\vec{v} \times \vec{B} \quad (52)$$

A direção desta força depende do sinal dos portadores de carga e tem direção perpendicular ao produto vetorial da velocidade das cargas com o campo magnético aplicado. O aparecimento desta força provoca uma separação das cargas elétricas, e juntamente um campo elétrico \vec{E}_H que é perpendicular á corrente e ao campo magnético. Dessa forma, entre os pontos A e B aparecerá uma diferença de potencial $V_H \neq 0$.

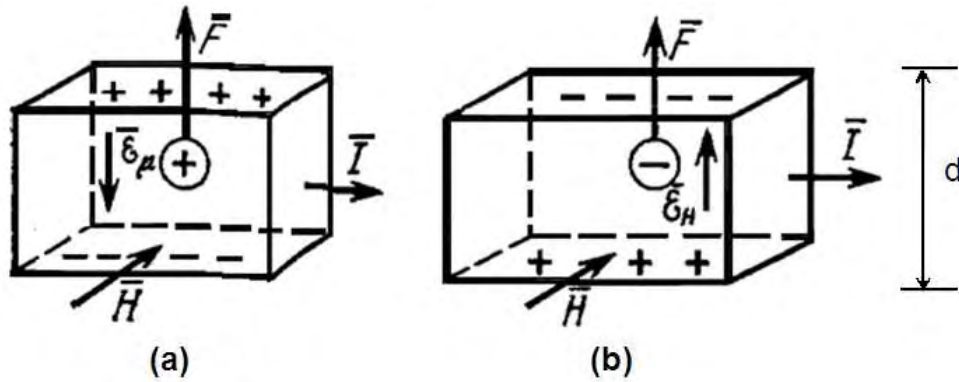


Figura 29. Desvios dos portadores de carga pela ação de um campo magnético no processo de condução (a) de buracos, e (b) de elétrons^[20].

No estado estacionário a força de Lorentz é igual à força devido ao campo \vec{E}_H , e para uma densidade de portadores de cargas negativas tem-se:

$$-eE_H = evB \quad (53)$$

Tomando a espessura da amostra (d) e a diferença de potencial entre os pontos A e B, fica:

$$V_H = E_H d = -vBd \quad (54)$$

Expressando a magnitude da velocidade em termos da média da velocidade dos portadores de carga a seguinte relação é dada:

$$v = |\vec{v}| = |\langle \vec{v} \rangle| \quad (55)$$

onde $\langle \vec{v} \rangle$ é denominada velocidade de deriva dos elétrons, e pode ser calculado tomando em conta que no equilíbrio térmico considera-se uma média do movimento de n elétrons, sendo um valor de carácter estatístico. A densidade de corrente pode ser escrita como:

$$\vec{J} = en \langle \vec{v} \rangle \quad (56)$$

A partir desta densidade de corrente, tem-se: $v = \frac{J}{en}$.

Quando este valor é colocado na relação da tensão Hall fica:

$$V_H = -\frac{J}{en} Bd \quad (57)$$

Definindo o valor $R_H = -\frac{1}{en}$ chamado de coeficiente Hall dos elétrons, a tensão Hall é obtida na forma:

$$V_H = -R_H JBd \quad (58)$$

Para portadores de carga positivos, ou buracos com concentração p , no equilíbrio térmico tem-se a equação:

$$+eE_H = evB \quad (59)$$

De onde é obtida a relação: $V_H = \frac{J}{ep} Bd = R_H JBd$. Definindo o valor $R_H = \frac{1}{ep}$, conhecido como coeficiente Hall dos buracos. Determinando o coeficiente Hall R_H , é possível determinar a densidade de portadores e seu sinal, o qual indica ser do tipo n ou p [20].

Implementação experimental

Nas medidas de Efeito Hall, primeiramente mediu-se a tensão Hall (V_H) de acordo com o valor de corrente já especificado $i = 40$ mA, para medida de resistividade. Em seguida, foram obtidos valores do coeficiente de Hall (R_H), parâmetro necessário para calcular a densidade de portadores (n) e mobilidade de Hall (μ), uma vez que se conhece a carga do elétron. O porta amostra é posicionado no ponto central no interior do magneto onde estão localizadas as linhas do campo magnético. A Figura 30 mostra o sistema utilizado para medida de resistividade da figura (27), e em (d) acrescentou-se o magneto como suporte para porta amostra.

Para produzir o campo magnético, o magneto foi montado utilizando dois ímãs permanentes de neodímio semelhantes, em forma de discos cada uma de 4,0 cm de diâmetro por 1,5 cm de espessura. Foi construído um sistema metálico de latão para suporte e posicionamento dos ímãs de neodímio. Os suportes são feitos de tal forma que os ímãs permaneçam com as faces paralelas, separadas por determinada distância com os pólos dispostos na direção norte-sul. Assim, é criado um intenso campo uniforme entre estes pólos ao longo da distância de separação.

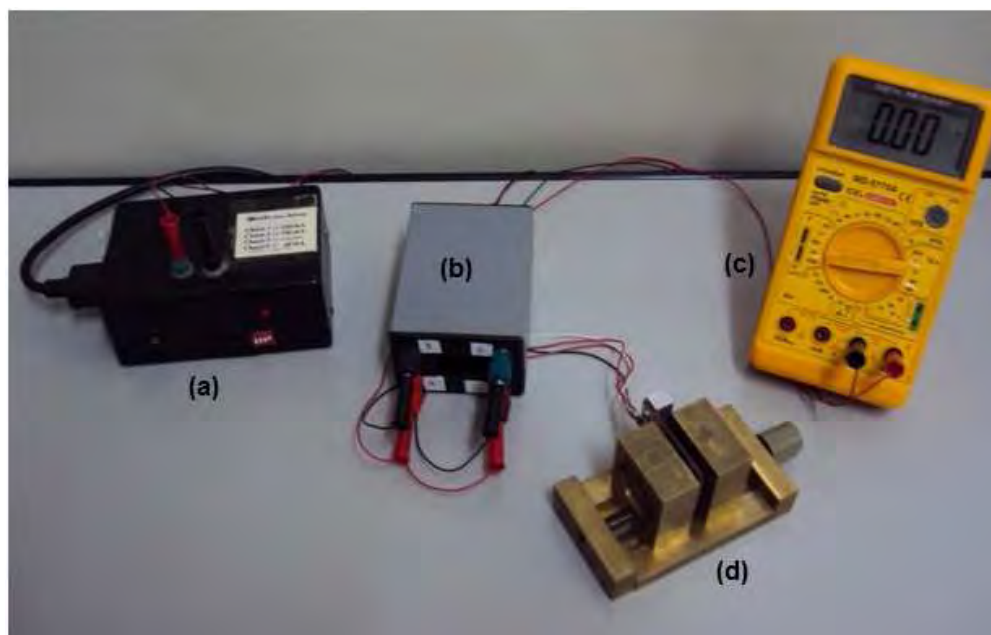


Figura 30. Fotografia do sistema de medidas Efeito Hall.

Os suportes dos ímãs se deslocam simetricamente, aproximando-se ou afastando-se das faces norte-sul dos ímãs mantendo o paralelismo. Assim, é possível obter diferentes valores da intensidade do campo magnético, em função da distância de separação, sendo este mais intenso para distâncias menores e menos intenso para distâncias maiores.

Antes de realizar as medidas do Efeito Hall foi realizada uma calibração com o intuito de analisar a intensidade do campo magnético em função da distância de separação dos ímãs, utilizando um Gaussímetro digital com sensor Hall. Realizou-se a análise na região central do suporte, tomando como referência o tamanho da amostra a ser medida. Após este procedimento escolheu-se a distância de 3 cm, onde a intensidade do campo magnético no ponto central se manteve uniforme, cujo valor é de 4280 Gauss ou 0,428 Tesla. O porta amostra com os contatos e conexões é o mesmo utilizado nas medidas de resistividade. O sistema de suporte da amostra permite inverter a orientação do campo magnético norte-sul para sul-norte no mesmo ponto central.

Metodologia da medida e avaliação dos parâmetros do efeito Hall

Para aplicar adequadamente a fórmula do efeito Hall e avaliar os seus parâmetros, sugere-se a realização de uma seqüência de medidas. De acordo com a relação do efeito Hall, um ponto importante é avaliar a tensão Hall (V_H). Para determinar este valor é preciso efetuar as medidas orientadas na direção norte – sul e sul – norte do campo magnético, e seguidamente invertendo os pontos de aplicação da corrente, tem-se a tensão nos contatos transversais a este.

A Figura 31 auxilia o entendimento da seqüência das medidas.

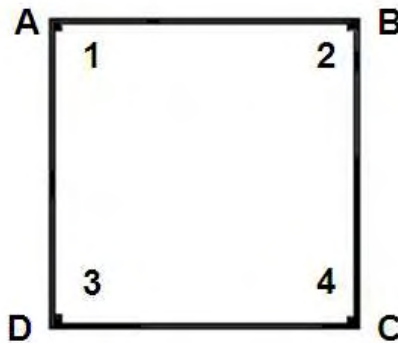


Figura 31. Posições dos conectores para aplicação da corrente.

Partindo da notação assinalada acima para as medidas da resistividade, a seguinte metodologia é utilizada para determinar a tensão medida.

- Para a amostra posicionada com a face do campo magnético orientado na direção norte – sul é medido:

$$V_{14,23} , V_{41,32} , V_{23,41} , V_{32,41} \quad (60)$$

- Para a amostra orientada no mesmo ponto, mas com o campo magnético na direção sul – norte:

$$V_{14,23} , V_{41,32} , V_{23,41} , V_{32,41} \quad (61)$$

Dessa forma, calculam-se quatro tensões na forma:

$$V_A = \frac{1}{2} \left[(V_{14,23})_{\text{norte-sul}} - (V_{14,23})_{\text{sul-norte}} \right]$$

$$V_B = \frac{1}{2} \left[(V_{41,32})_{\text{norte-sul}} - (V_{41,32})_{\text{sul-norte}} \right]$$

$$V_C = \frac{1}{2} \left[(V_{23,42})_{\text{norte-sul}} - (V_{23,41})_{\text{sul-norte}} \right]$$

$$V_D = \frac{1}{2} \left[(V_{32,41})_{\text{norte-sul}} - (V_{32,41})_{\text{sul-norte}} \right]$$

A média dessas tensões fornece a tensão Hall, dada na forma:

$$V_H = \frac{1}{4} (V_A + V_B + V_C + V_D) \quad (62)$$

Com os dados já conhecidos como a resistividade, corrente, intensidade do campo magnético e espessura da amostra, a resistência Hall é avaliada como:

$$R_H = V_H \frac{d}{IB} \quad (63)$$

Este dado é fundamental na determinação da densidade e mobilidade dos portadores de carga elétrica. É importante ressaltar que a diferença das medições com campo magnético direto ou invertido pode dar um valor positivo ou negativo o qual vai indicar a polaridade dos portadores de carga. Isto requer certo cuidado com a corrente aplicada e a leitura da tensão^[42].

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para filmes de ZnO os picos de maior intensidade são dados pelos planos (101),(100) ou (002), e os planos (102) e (110) também são encontrados. A difração de raios-x ilustra estes planos bem definidos para os filmes não-dopados quanto para os filmes dopados. A presença destes planos corresponde à estrutura hexagonal wurtzita^[5,9,11,19]. A intensidade dos picos que determinam a direção preferencial dos filmes indica que os grãos são fortemente orientados no eixo c de sua estrutura hexagonal (normal a superfície do substrato). Este efeito pode se referir a uma distribuição assimétrica de cargas ao redor dos átomos de zinco e oxigênio, pois estes estão ligados ao longo do respectivo eixo como moléculas pseudodiatômicas^[43].

A mudança de cristalinidade dos filmes tem uma forte relação com as condições de deposição, como o tipo de técnica utilizada e temperatura do substrato. E ainda podem ser alteradas quando submetidas ao processo de dopagem. No caso da temperatura, a intensidade se relaciona devido a um aumento no grau de cristalinidade quando a temperatura se eleva^[43]. Filmes finos de ZnO preparados por Paraguay (1999), utilizando a técnica spray-pirólise apresentaram direção preferencial (101) e (002), depositados à temperatura de 300°C e 380 °C, respectivamente^[44]. Já filmes obtido por Ashour (2006), depositados por spray-pirólise a uma temperatura de 420 °C se orientam preferencialmente ao longo do plano (100)^[37]. Os difratogramas de raios-x para filmes de ZnO, medidos por Sucheá (2005), revelam orientação preferencial no plano (103) sendo estes depositados pela técnica PLD e (002) quando são depositados pela técnica sputtering^[45]. No entanto, conclui-se que diferentes orientações preferenciais para estes filmes podem ser encontradas.

Neste trabalho, as Figura 32 e Figura 33 apresentam os resultados dos difratogramas de raios-x para o ZnO não dopado, assim como para os dopados com Al e Mn, depositados a uma temperatura de 400 °C e 450 °C, respectivamente. A concentração de dopante variou de 1 a 5 at% para ambos os filmes.

O filme de ZnO não-dopado depositado a 400 °C têm como orientação preferencial o pico (002) indicando que o filme cresce preferencialmente no eixo-x, orientação vertical ao substrato^[44]. Na Figura 32 (a), observa-se que o aumento na concentração de Al provoca uma diminuição na intensidade do pico (002)^[5]. Já para o filme de ZnO não dopado depositado a temperatura de 450 °C, apresentado na Figura 32 (b) mostra que o plano (100) tem a maior intensidade, porém sobre efeito da dopagem ocorre mudança da maior intensidade no plano (002).

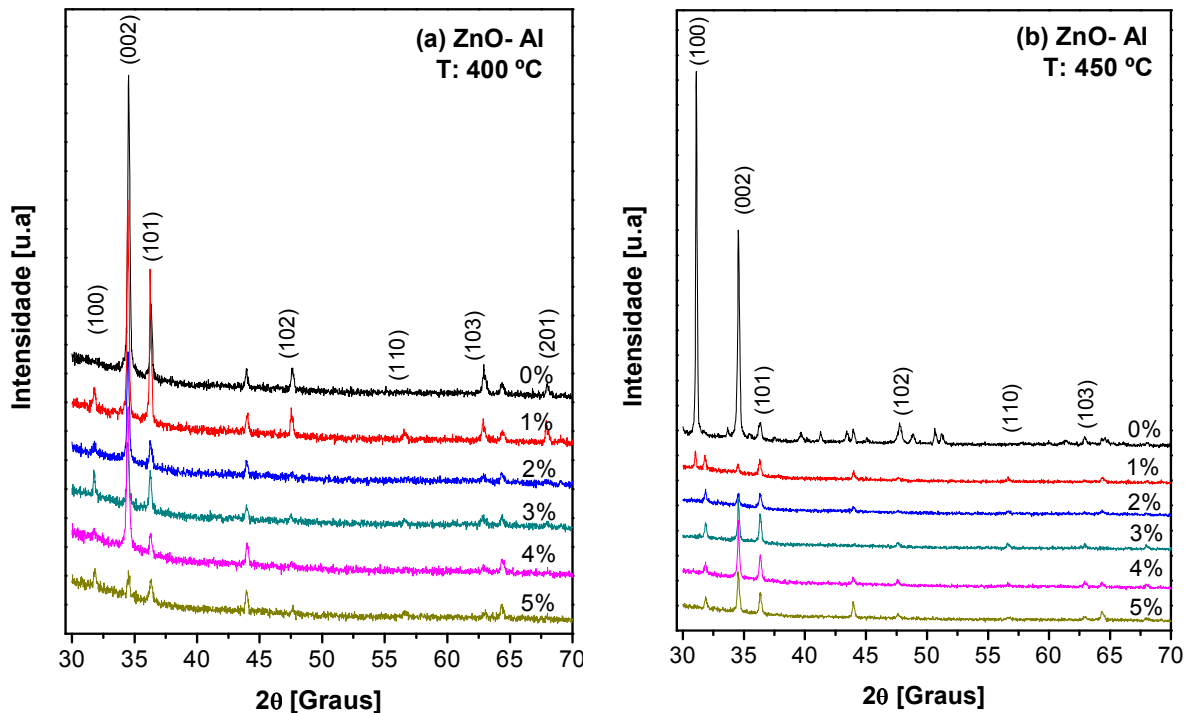


Figura 32. DRX para filmes dopados com Al em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.

Nos filmes de ZnO dopados com Mn, depositados a 400 °C, apresentam direção preferencial em (002), o que diminui à medida que se aumenta a concentração do dopante^[10], mas ainda assim continua sendo a direção preferencial ficando evidenciado na Figura 33 (a). Para filmes dopados com Mn e depositados por spray-pirólise a 500 °C, por Yoshino^[10], o decréscimo da intensidade é um indicativo de que o tamanho dos grãos diminui com o aumento da concentração de Mn, e também a dopagem com Mn provoca uma diminuição no grau de

crystalinidade nos filmes de ZnO. Quando o filme é depositado a temperatura de 450 °C, a Figura 33 (b) mostra que a direção preferencial para aquele sem dopar é (100), e ao acrescentar o dopante esta direção se altera para (002). Sendo esta a direção preferencial do ZnO:Mn, encontrado por J. Elanchezhian^[46], para filmes depositados pela técnica magnetron sputtering a uma temperatura de 450 °C.

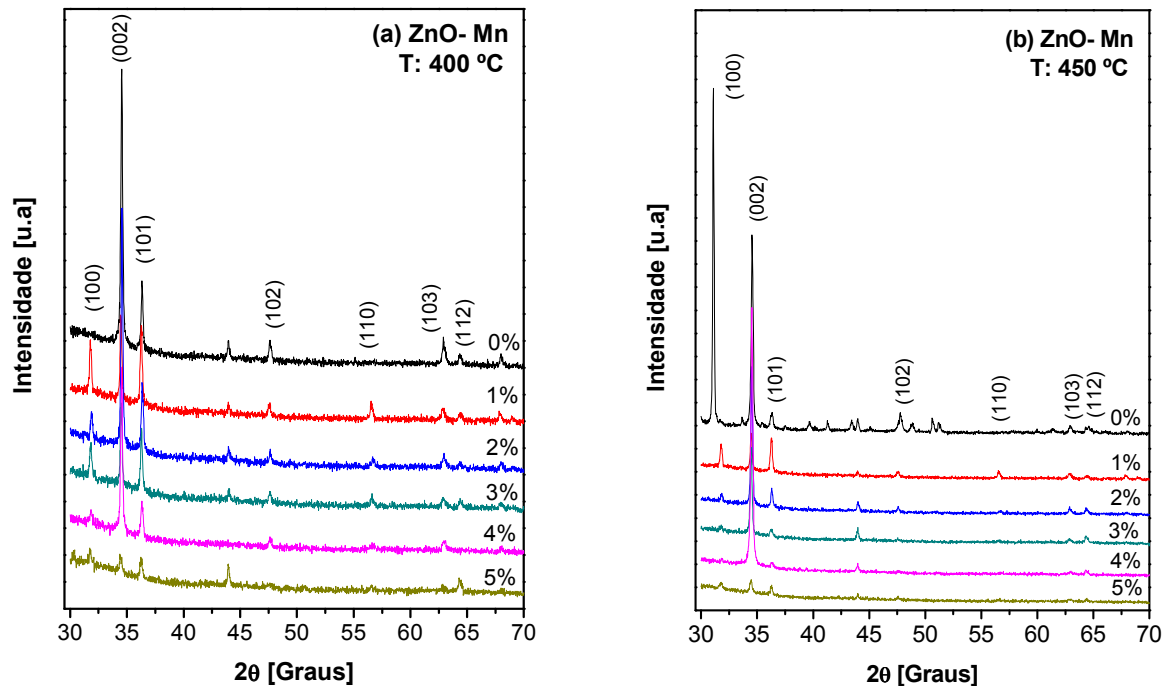


Figura 33. DRX para filmes dopados com Mn em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.

De acordo com os picos observados pela técnica de DRX fica evidenciado que os filmes possuem estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita. As análises dos difratogramas de raios-x foram realizadas utilizando o software da Search Math 1 a partir da carta cristalográfica do ZnO JCPDS # 36-1451.

4.2 ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IR

A espectroscopia na região do infravermelho para os filmes de ZnO, foi utilizada como uma técnica complementar para o estudo de suas propriedades estruturais. Neste trabalho foram realizadas medidas FTIR de reflectância,

geralmente as posições dos possíveis picos de reflexão podem ser relacionadas com a vibração da rede na frequência do pico. O estudo por FTIR foi centrado na identificação das bandas de reflexão na região espectral do infravermelho, utilizando como referência os espectros do ZnO reportados na literatura, e também para aqueles dopados com Al e Mn.

A Figura 34 ilustra os espectros dos filmes de ZnO sem dopar e dopados com Al. Por sua vez, a Figura 35 apresenta os espectros dos filmes de ZnO sem dopar e dopados com Mn. Nos dois casos os filmes foram depositados as temperaturas de 400 e 450 °C. As bandas no espectro de refletância são identificadas pelos picos de absorção dos modos vibracionais. Em todos os espectros são identificados as bandas do Zn – O, posicionado em torno de 450 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento simétrico (Stretching)^[47].

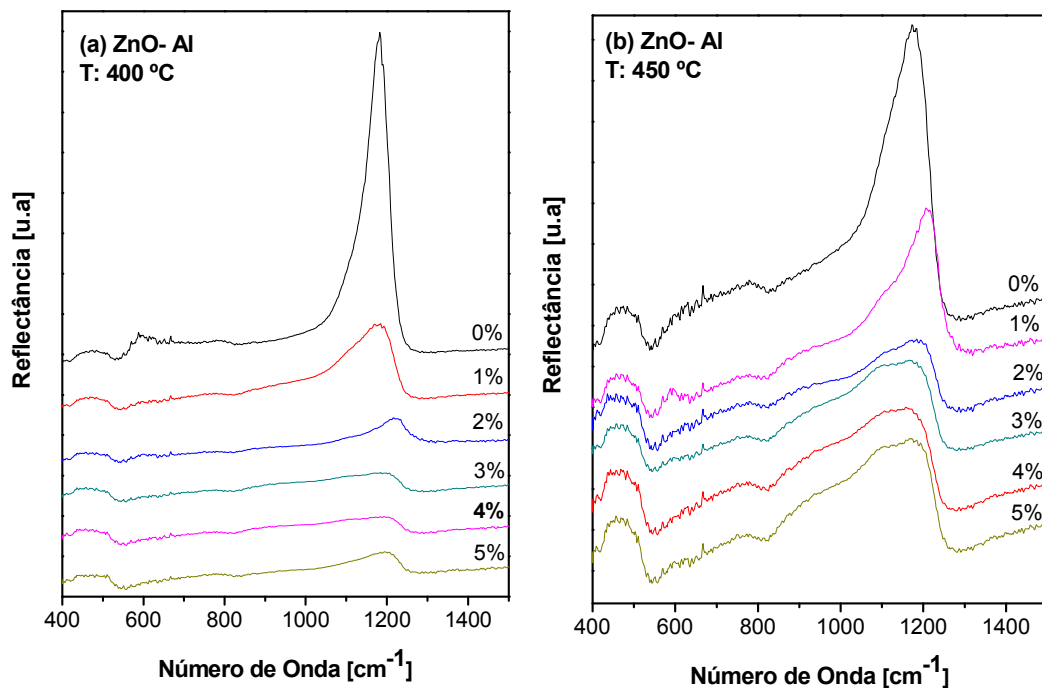


Figura 34. Espectro de reflectância para filmes dopados com Al em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.

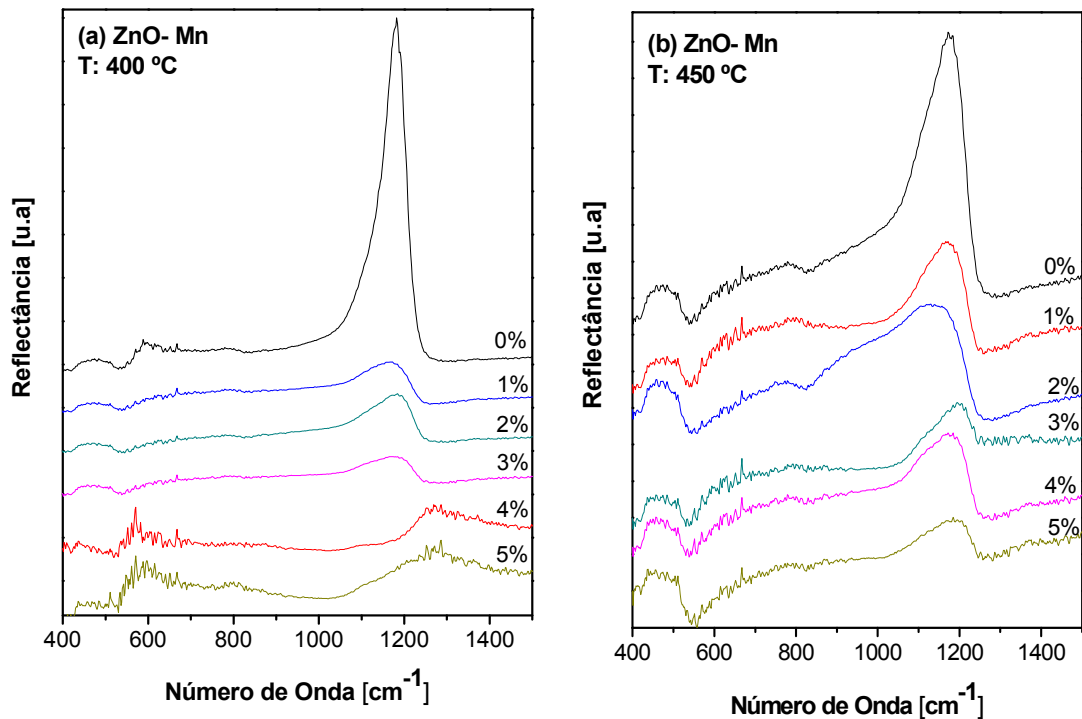


Figura 35. Espectro de reflectância para filmes dopados com Mn em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.

É possível observar mudanças nos espectros para os filmes depositados à temperatura de 400 °C com aqueles depositados a 450 °C. No caso dos filmes finos com temperatura de deposição de 450 °C é visto que os picos são mais alargados em relação àqueles depositados à temperatura de 400 °C, além disso, ocorre um deslocamento desses picos de acordo com o aumento da concentração de dopantes para frequências mais baixas.

4.3 MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELA TÉCNICA DO ÂNGULO DE BREWSTER

A técnica de determinação do índice de refração pelo método de Brewster foi uma técnica adicional utilizada neste trabalho para verificar o comportamento do índice de refração dos filmes finos de ZnO, assim como em relação à temperatura de deposição e concentração de dopante. Para o estudo utilizando esta técnica foi escolhida a luz de um laser de diodo no comprimento de onda de 650 nm.

O comportamento da intensidade da luz em função do comprimento de onda está ilustrado na Figura 36 que corresponde à medida realizada para um vidro comumente utilizado como substrato para deposição de filmes finos.

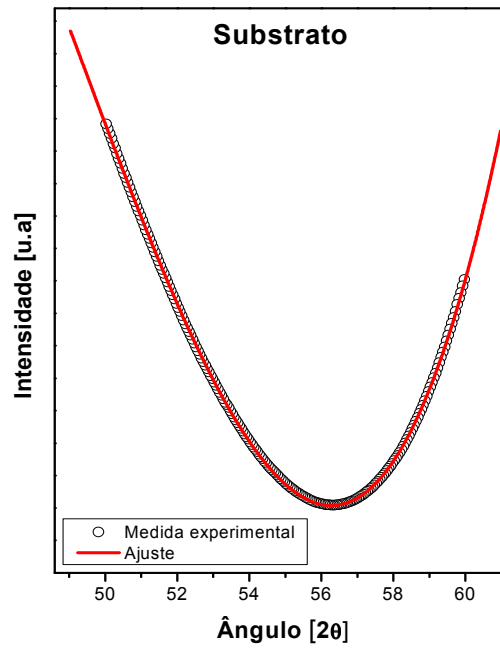


Figura 36. Curva característica para determinação do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster para o substrato.

É possível observar a curva típica da intensidade refletida da luz polarizada na direção p (paralela ao plano de incidência) em função do ângulo de incidência que mostra um ponto de mínima intensidade. A determinação precisa da intensidade e o valor do ângulo nesse ponto (θ_{\min} , R_{\min}) são fundamentais, conforme discutido anteriormente.

Para a obtenção do ponto mínimo, a curva experimental foi normalizada conforme já discutido e realizado um ajuste com uma função polinomial de 3ª ordem ($y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$). Embora possa ser utilizada também uma função polinomial de segunda ordem, a de 3ª ordem foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais. Esta função foi utilizada para avaliar as medidas em todas as amostras. O ajuste da curva fornece os parâmetros (A), (B), (C) e (D). Aplicando-se a primeira derivada da função e igualando o resultado a zero, é possível a determinação do ponto mínimo (θ_{\min} , R_{\min}) relacionado com o valor do ângulo de Brewster (θ_B). Para uma melhor determinação dos parâmetros no ponto

mínimo, utilizou-se um intervalo de valores variando em torno de 5° ou mais. A coleta dos dados realizada em intervalos de $0,01^\circ$ fornece aproximadamente 500 pontos, quantidade suficiente para o ajuste polinomial e a determinação do ângulo mínimo.

Pela aplicação do ajuste é utilizada a equação (28), explicada anteriormente na forma,

$$R_p(n, k, \theta) = r_p r_p^* \quad \text{com} \quad r_p = \frac{N^2 \cos \theta - \sqrt{N^2 - \sin^2 \theta}}{N^2 \cos \theta + \sqrt{N^2 - \sin^2 \theta}}$$

O valor do índice de refração avaliado neste comprimento de onda para o substrato foi 1,49. Este valor será utilizado como parâmetro no cálculo do índice de refração do filme e da sua espessura.

O próximo passo é fazer as medidas do ângulo de Brewster para as amostras dos filmes finos depositados no substrato. Este constitui um sistema ar – substrato – filme – ar. As Figura 37, Figura 39 e 39 ilustram estas medidas para os filmes finos de ZnO com e sem dopagem.

As medidas experimentais ilustram o bom comportamento da reflexão em função do ângulo, indicando claramente o ponto mínimo. Os resultados destes ajustes polinomiais estão mostrados na Tabela 2, destacando os valores dos pontos mínimos para todas as amostras depositadas as temperaturas de 400 e 450 °C. Utilizando como parâmetros o ponto mínimo (θ_{\min} , R_{\min}) de cada amostra medida foi realizado no programa computacional um modelo matemático, partindo da Equação (27) com o propósito de simular a medida completa ($0 - 90^\circ$) da reflexão em função do ângulo^[48]. Os dados extraídos dessa simulação são ajustados com o modelo filme fino-substrato dados pelas equações (33, 34-a e 34-b) que fornecem valores do índice de refração e a espessura do filme.

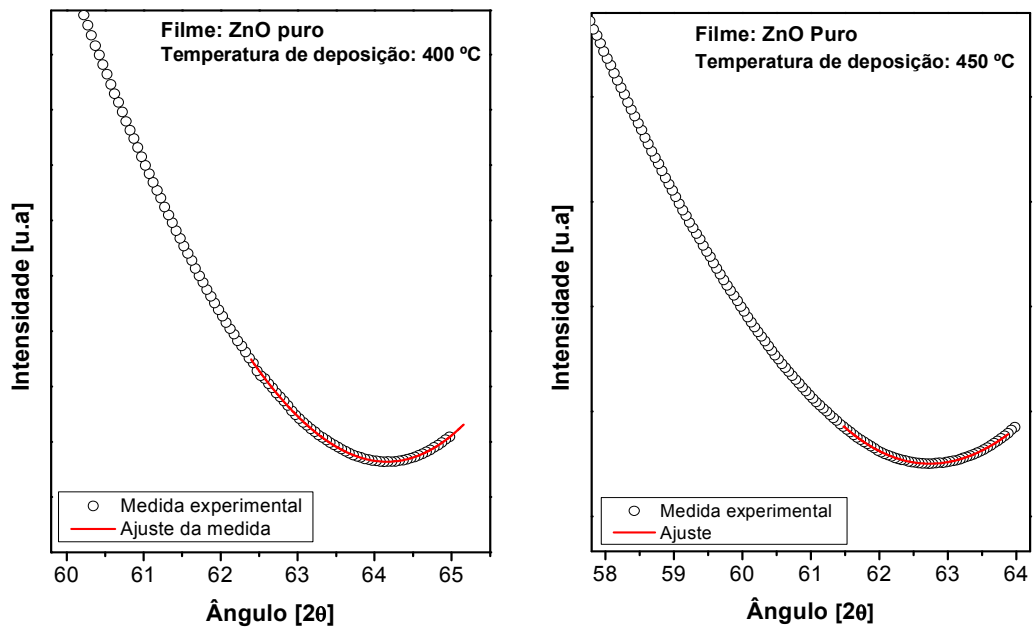


Figura 37. Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método do ângulo de Brewster para o ZnO puro depositado a temperatura de 400°C e 450°C.

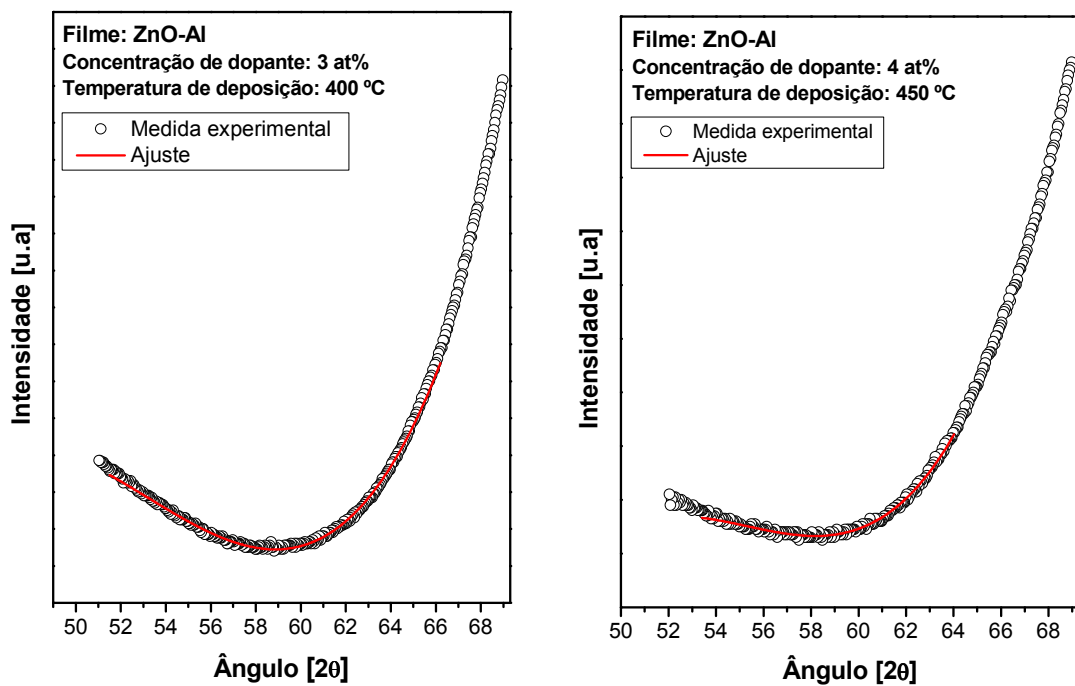


Figura 38. Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método do ângulo de Brewster para os filmes ZnO dopados com Al, depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.

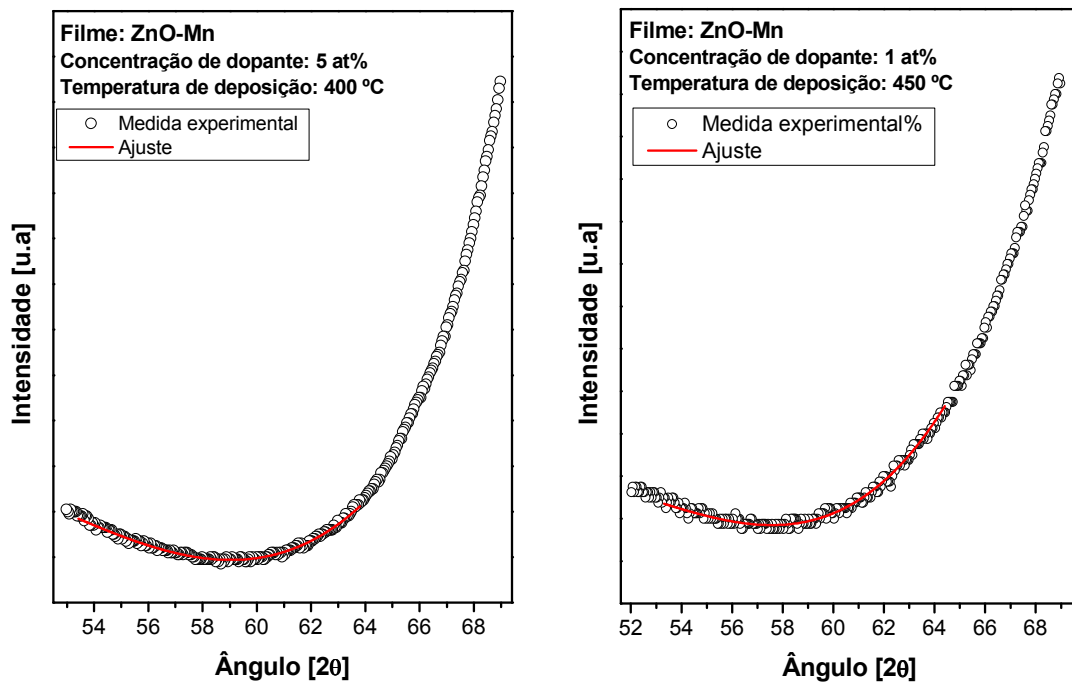
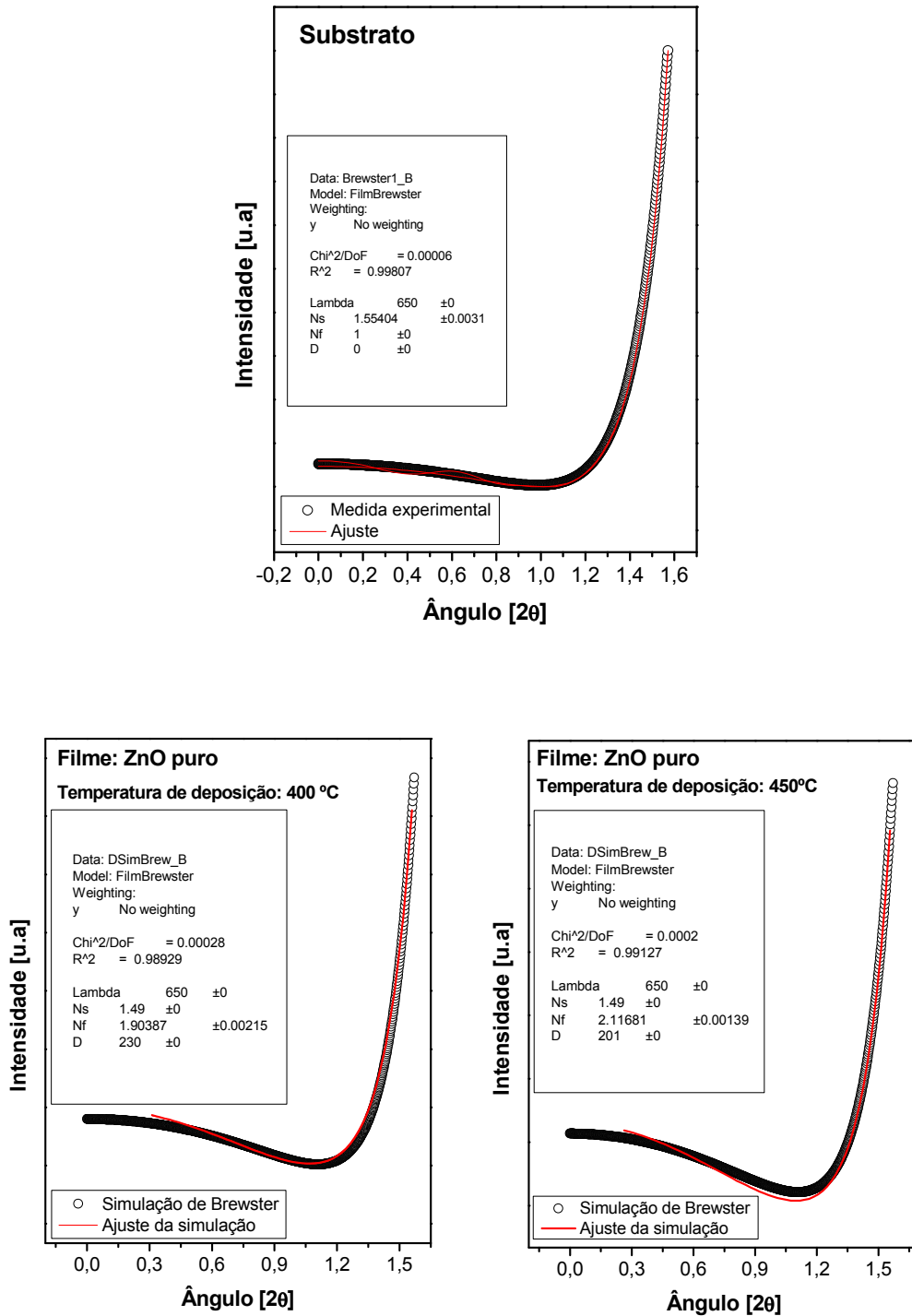


Figura 39. Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método do ângulo de Brewster para os filmes ZnO dopados com Mn, depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.

Tabela 2. Valores do ângulo de Brewster filmes finos de ZnO, ZnO-Al e ZnO-Mn, e suas respectivas concentrações para as temperaturas de deposição de 400 e 450 °C extraídos do ajuste polinomial.

Amostra	C.dopante (at%)	Ponto de mínimo 400 °C		Ponto de mínimo 450 °C	
		Θ_{\min}	R_{\min}	Θ_{\min}	R_{\min}
ZnO	–	63,33	1,21297	62,73	0,22850
Al	1	64,17	0,01441	58,15	0,00124
	2	61,40	0,00008	60,05	0,00066
	3	57,02	0,01605	58,74	0,00025
	4	55,97	0,01296	60,43	0,01447
	5	59,05	0,00645	60,05	0,00202
Mn	1	58,83	0,00109	57,55	0,00040
	2	57,73	0,00176	58,45	0,00030
	3	57,87	0,00203	60,05	0,00026
	4	57,49	0,00011	57,65	0,00027
	5	59,03	0,00229	58,52	0,00267

Os resultados obtidos para alguns filmes estão apresentados no gráfico ilustrado na Figura 40, e os valores obtidos do índice de refração e espessura para todos os filmes são mostrados na Tabela 3:



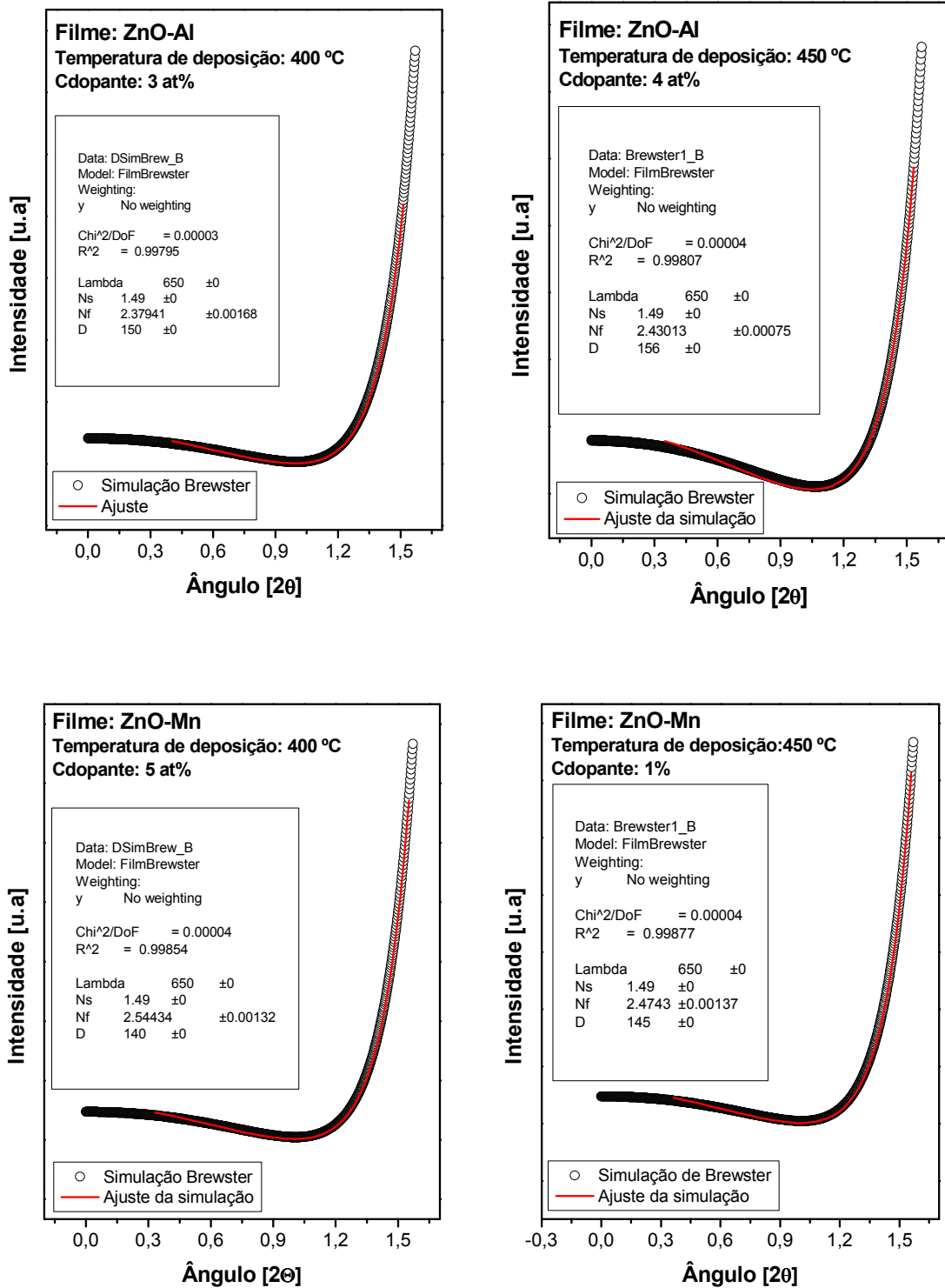


Figura 40. Simulação de Brewster para os filmes de ZnO dopados e não dopados para as temperaturas de deposição 400°C e 450°C.

Tabela 3. Valores do índice de refração e espessura a partir da simulação de brewster para os filmes depositados a 400 e 450 °C.

Amostra	C.dopante (at%)	400 °C		450 °C	
		n	d (nm)	n	d (nm)
ZnO	–	1,90	230	2,11	201
Al	1	2,35	178	2,38	153
	2	2,36	165	2,40	157
	3	2,37	150	2,42	152
	4	2,38	146	2,43	156
	5	2,42	153	2,46	152
Mn	1	2,46	150	2,47	145
	2	2,48	145	2,49	146
	3	2,51	143	2,55	147
	4	2,52	142	2,57	138
	5	2,54	140	2,58	141

Na Figura 41 estão ilustrados os valores do índice de refração e na Figura 42 os valores da espessura ambos em função da concentração de dopantes para os filmes dopados. É possível observar que com o aumento da concentração de dopante, também há um aumento do índice de refração para os filmes dopados com Al quanto para aquele dopado com Mn, diferindo daquele sem dopar, o qual apresenta um valor do índice de refração mais baixo. Além disso, em relação à temperatura de deposição é observado maiores valores do índice de refração quando a temperatura aumenta de 400 °C para 450 °C.

As espessuras dos filmes variaram de 140 a 230 nm, observando um decréscimo desses valores de acordo com aumento da concentração do dopante Al e Mn. Tomando em conta que a deposição foi realizada nas mesmas condições para todas as amostras, se esperava pouca variação na espessura dos filmes, no entanto esta mudança pode ser atribuída às soluções precursoras, que se diferem de acordo com a quantidade de dopante. Além disso, durante o processo de spray a reação de deposição na superfície do filme ocorre de forma diferenciada, o que possivelmente provoca diminuição e a variação da espessura.

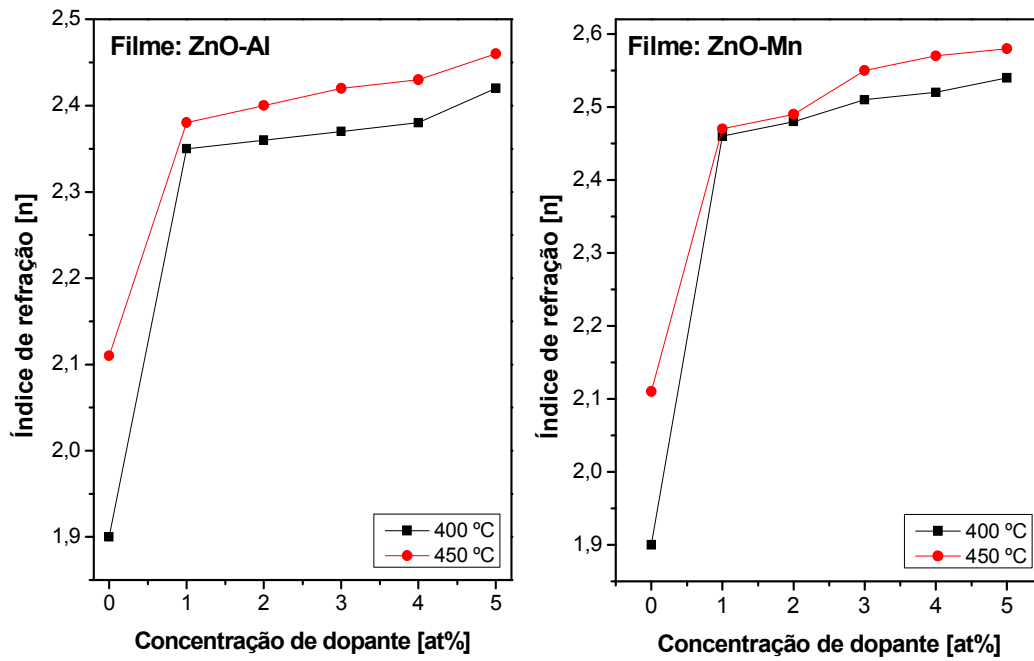


Figura 41. Índice de refração em função da concentração de dopante para os filmes de (a) ZnO-Al e (b) ZnO-Mn depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.

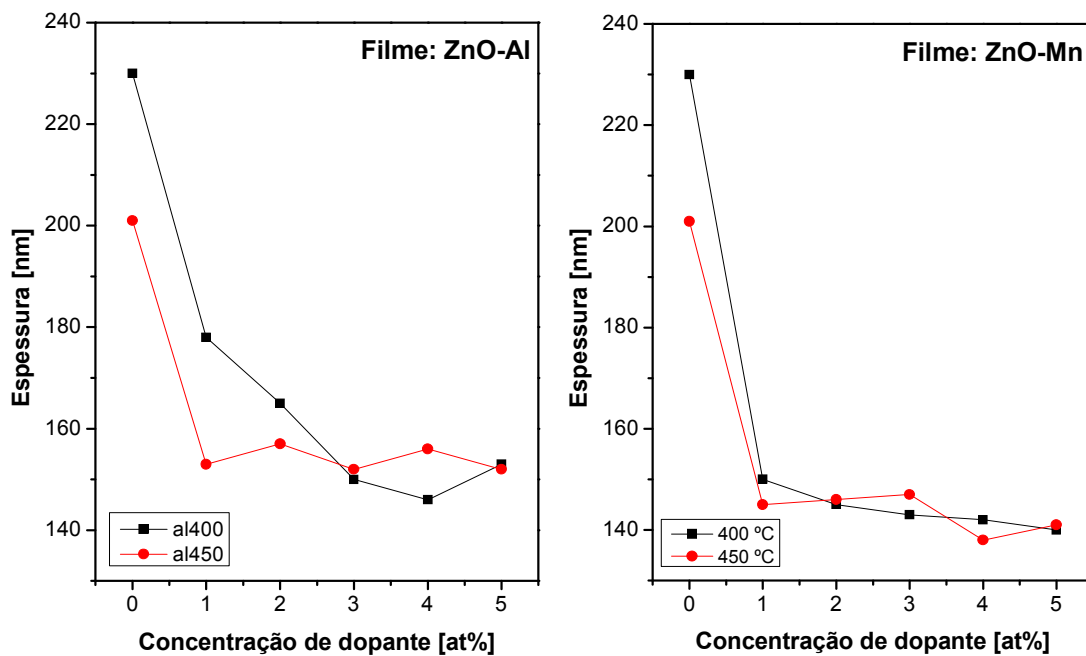


Figura 42. Espessura em função da concentração de dopante para os filmes de (a) ZnO-Al e (b) ZnO-Mn depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.

4.4 ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS

A espectroscopia de transmitância na região do UV-Vis foi uma das técnicas utilizadas para o estudo das propriedades ópticas dos filmes. Além de informar o grau de transparência das amostras, esta técnica possibilita determinar alguns parâmetros ópticos do material. A partir dos dados obtidos por esta técnica é possível calcular algumas propriedades ópticas dos filmes finos, como o índice de refração (n), energia do gap (E_g) e espessura (d).

A faixa de comprimentos de onda do espectro visível está situada na região entre 400 a 700 nm, e corresponde a fótons com energia na faixa de 1,7 a 3,1 eV. O fato do gap óptico do ZnO se encontrar na faixa de 3,1 a 3,3 eV, teoricamente, possibilita que fótons com energia na faixa do visível atravessem o semicondutor sem serem absorvidos, promovendo assim uma elevada transmitância óptica.

Na Figura 43 se observa as medidas de transmitância do substrato e dos filmes depositados neste substrato para as temperaturas de 400 e 450 °C. A borda de absorção do substrato se inicia aproximadamente em 350 nm, o que corresponde a 3,54 eV até 308 nm que corresponde a 4,02 eV, estando na região de forte absorção. Acima de 350 nm o substrato é transparente e quase constante na região visível até aproximadamente em 750 nm, e para comprimentos de onda maiores em direção ao infravermelho próximo se observa uma absorção leve e alargada. Desta medida se infere que o substrato é apropriado para estudar os filmes na região da sua borda de absorção e visível.

Ainda nesta figura os espectros dos filmes nas condições depositadas apresentam picos característicos de franjas de interferência. A existência de franjas de interferência indica que os filmes possuem certa uniformidade na sua morfologia. Entretanto, para os filmes depositados nesse substrato observa-se uma distorção dessas franjas.

Para propósito de comparação será fixado um comprimento de onda em 550 nm. Partindo deste valor como referência a espectroscopia UV-Vis revela que os filmes de ZnO não-dopados apresentam transmitância em torno de 75% (Figura 43). Os filmes não apresentam uma diferença muito significativa nos valores de sua

transmitância, mas ainda assim é possível observar que o filme depositado a 450 °C apresentou transmitância um pouco mais baixa que o de ZnO depositado a 400 °C.

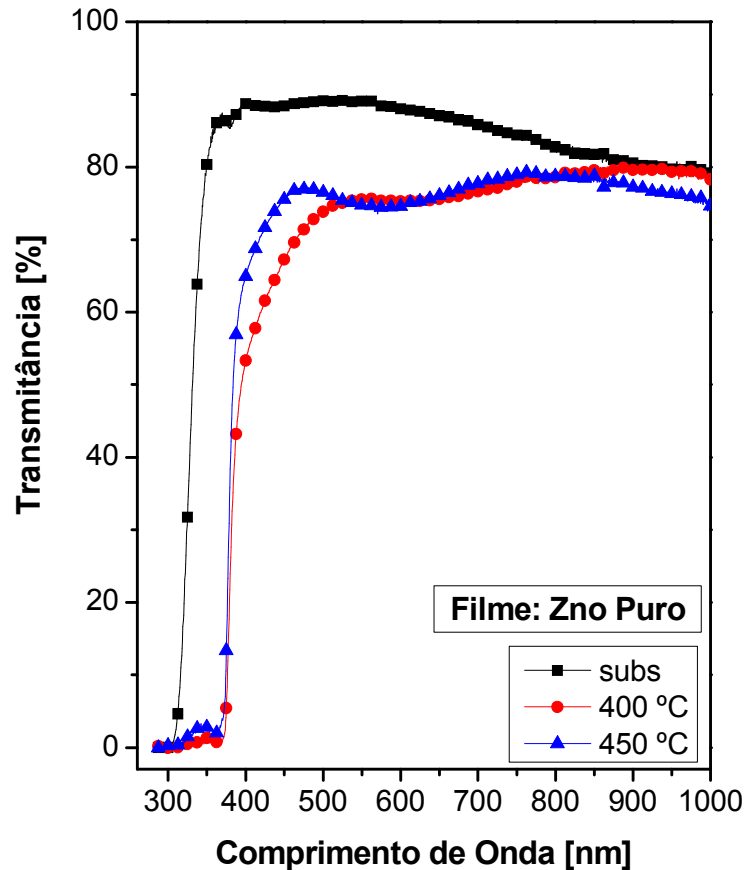


Figura 43. Espectro de transmitância óptica para filmes finos de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas de 400 e 450 °C.

Os filmes dopados com Al nas temperaturas de 400 e 450 °C são mostrados nas Figuras 43 (a) e (b), respectivamente. A concentração de dopante variou de 0 a 5 at%. Os valores de transmitância variam de 75% a 83% [Figura 44 (a)], considerando as extremidades da concentração dos dopantes, observa-se que o filme dopado com Al a 5 at% apresenta transmitância mais alta que para aquele não-dopado. Sendo para o filme dopado a 2 at% o valor encontrado mais alto da transmitância na região de 350 a 500 nm. Para os filmes finos depositados à temperatura de 450 °C, a diferença dos valores de transmitância são maiores, variando de 74% a 90%, para o filme dopado a 0 e 5 at%, respectivamente. Assim, fica evidenciado que ao ser dopado a transmitância do filme se eleva [Figura 44 (b)].

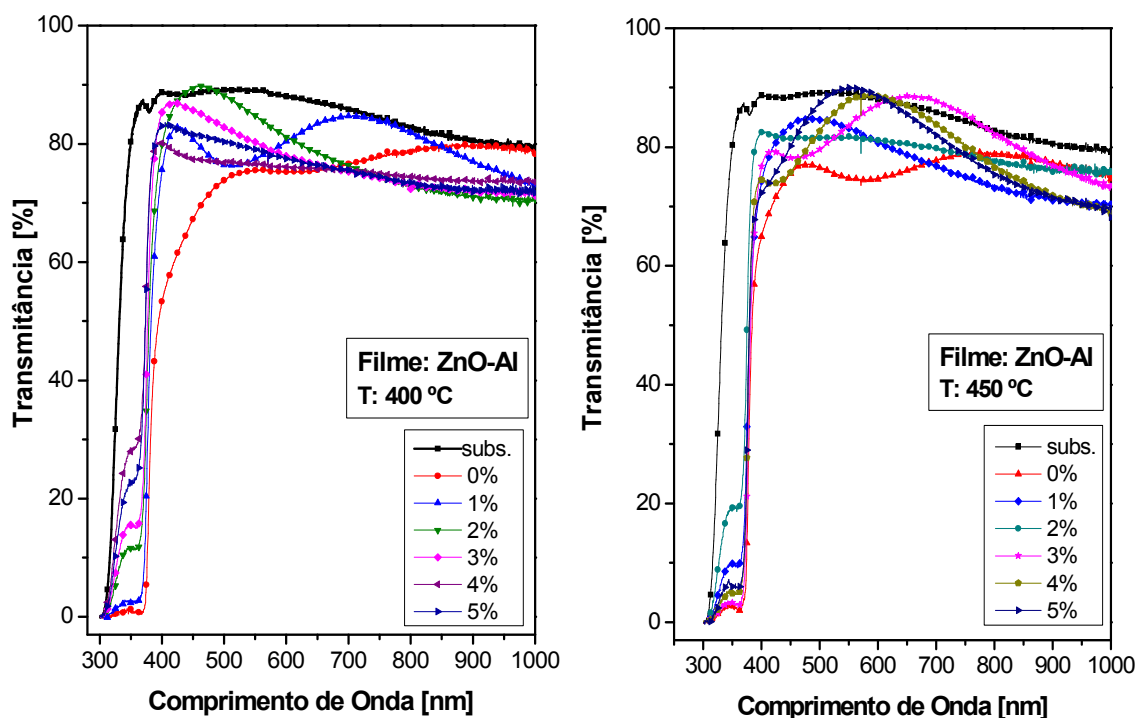


Figura 44. Espectro de transmitância óptica para filmes finos de ZnO dopados com Al em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.

Na Figura 45 (a) e (b) são apresentados espectros de transmitância para os filmes dopados com Mn, às temperaturas de 400 e 450 °C respectivamente. Os valores de transmitância variam de 75 a 85% quando depositados à temperatura de 400 °C, sendo o valor mais alto para aquele dopado com 4 at%. Considerando as extremidades de dopantes, observa-se que a presença do dopante provoca um aumento na transmitância. Quando são depositados a 450 °C há um aumento significativo nos valores de transmitância óptica, sendo sua variação de 74% a 90%, mas sendo o valor mais alto para aquele dopado com 4% diferindo daquele dopado com Al a 450 °C.

Os espectros de transmitância dos filmes obtidos neste trabalho apresentam resultados semelhantes a outros trabalhos reportados na literatura. Subramanyam et al, interpreta que os filmes finos de ZnO possuem baixo grau de impureza e possivelmente poucos defeitos são inseridos em sua rede cristalina^[49]. No entanto, vale salientar que mesmo puro o filme de ZnO pode possuir defeitos intrínsecos que influenciam na diminuição de sua transmitância óptica.

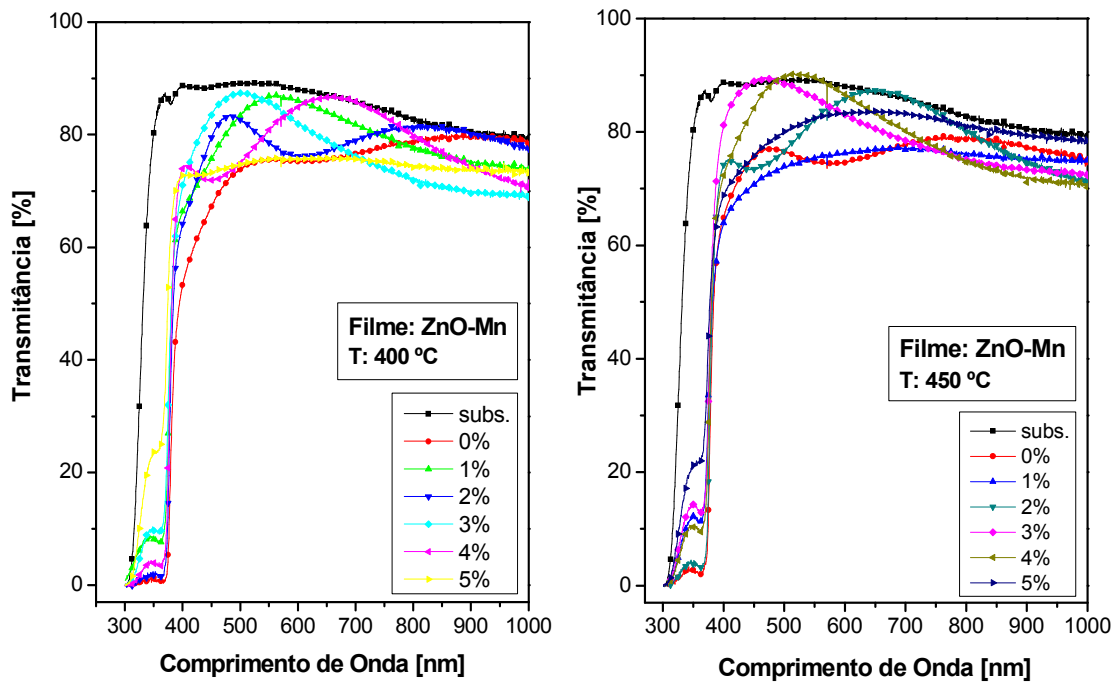


Figura 45. Espectro de transmitância óptica para filmes finos de ZnO dopados com Mn em concentrações de 0 a 5 at%, depositados em temperaturas de (a) 400 °C e (b) 450 °C.

Filmes finos de ZnO depositados à temperatura de 300 °C, foram preparados por Ayouchi^[11] e colaboradores utilizando a técnica spray-pirólise e apresentaram valores de transmitância em torno de 95%, a borda de absorção é encontrada aproximadamente com comprimento de onda de 380 nm. Já, quando depositados por Ashour^[37] a 420 °C, apresentam transmitância um pouco mais baixa em torno de 85%, sendo estas depositadas pela mesma técnica. Isto pode evidenciar que a faixa de transmitância tem uma dependência com a temperatura de deposição dos filmes.

Devido aos filmes de ZnO apresentarem boa transmitância, podem ser utilizados como transistor de filme fino (TFT); com o propósito de fazer dispositivos optoeletrônicos mais baratos para aplicações na área da eletrônica^[50], além disso como janela transparente de radiação incidente ou como eletrodo em fotodiodo MSM^[51].

Os dados das medidas de transmitância dos filmes de ZnO dopados e não dopados obtidos neste trabalho, apresentaram franjas de interferência, mas muito alargadas. Para quantificar estes dados na avaliação da absorção e a banda

proibida dos filmes, utilizou-se o modelo desenvolvido por Swanepoel^[41] de incidência de luz perpendicular ao filme depositado num substrato transparente.

4.4.1 Avaliação das propriedades ópticas dos filmes de ZnO

No estudo das propriedades ópticas, alguns parâmetros como índice de refração e gap óptico foram analisados. A determinação destes parâmetros foi obtida a partir das medidas de transmitância óptica. O método utilizado para avaliar as propriedades ópticas consistiu em ajustar as curvas de transmitância à teoria de um filme transparente depositado em um substrato vítreo.

4.4.1.1 Determinação do coeficiente de Absorção.

Para avaliar a banda proibida, precisamos conhecer o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura dos filmes finos. Realizando a medição experimental do filme fino com o substrato, segundo o método do ângulo de Brewster e medido no comprimento de onda de 650 nm foi avaliado a espessura e o índice de refração nesse valor. Os valores dos índices de refração e do coeficiente de absorção foram obtidos a partir da borda de absorção até a região de forte absorção das amostras. A Figura 46, ilustra uma medida típica de Transmitância de um filme fino de ZnO sem dopar preparado pela técnica de Spray-pirolise. A região de interesse está destacada pelos pontos experimentais entre as linhas verticais de traços desde 360nm até aproximadamente 430 nm.

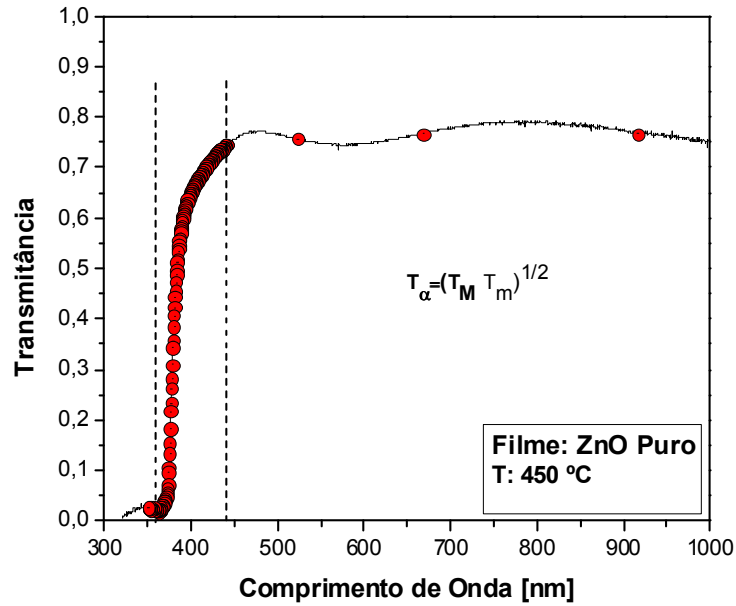


Figura 46. Espectro de transmitância para um filme de ZnO puro, depositado pela técnica spray-pirólise.

Seguindo o método proposto por Swanepoel^[41], utiliza-se uma média geométrica da transmitância na região de média e fraca absorção dos filmes para avaliar o índice de refração. Os valores obtidos são extrapolados para a região de forte absorção. Estes valores são calculados através das relações:

$$x = \text{Exp}(-\alpha d) = \frac{(n+1)^3 (n+n_s^2)}{16n^2 n_s} T(\lambda)$$

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \text{Ln} \left[\frac{(n+1)^3 (n+n_s^2)}{16n^2 n_s} T(\lambda) \right]$$

Desta forma, é calculado na região de forte absorção o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ dos filmes finos. Onde d é a espessura do filme fino; $T(\lambda)$ representa a transmitância na região de forte absorção; n é o índice de refração nessa região; e n_s o índice de refração do substrato. A avaliação do coeficiente de absorção do filme fino de ZnO depositado em 450°C como já explicado está representado na Figura 47.

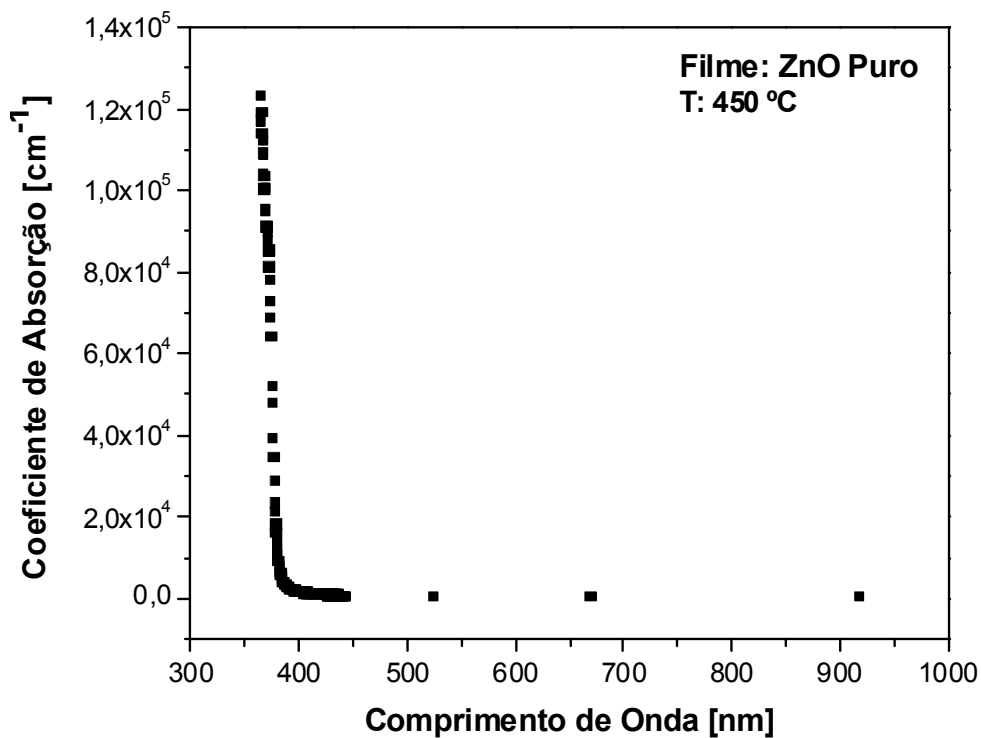


Figura 47. Coeficiente de absorção para um filme fino de ZnO Puro.

Pode-se observar que a absorção deste filme é muito rápida desde a região da borda, este comportamento é típico de semicondutores que apresentam transições ópticas diretas. Utilizando este mesmo método avaliam-se neste trabalho os coeficientes de absorção na região de forte absorção de todas as amostras depositadas nas temperaturas de 400 °C e 450 °C. Observa-se que os espectros de absorção na região da borda são muito semelhantes, ou seja, apresentam poucas variações, sendo assim desnecessário apresentar todas as medidas.

O resultado obtido para nossos filmes são próximos dos valores obtidos em outros trabalhos sobre ZnO dopados com diferentes elementos, assim, pode-se estabelecer que os filmes finos de ZnO apresentam uma predominância de transições diretas.

4.4.1.2 Determinação da banda proibida dos filmes finos de ZnO Puros e ZnO dopados

Realizados os procedimentos anteriores o próximo passo é avaliar os valores da banda proibida dos filmes finos, utilizando a relação para a transição direta na forma:

$$\alpha_d \cdot h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Os dados calculados com a equação anterior foram representados em um gráfico na forma: $(\alpha_d \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$; e extrapolados para o valor $(\alpha_d \cdot h\nu)^2 = 0$ dessa forma se obtém o valor de E_g que corresponde ao “gap óptico” do filme fino.

Na Figura 48 estão representados os valores da banda proibida para os filmes finos de ZnO depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C. Já a Figura 49 ilustra os mesmos parâmetros para os filmes de ZnO dopados com Al e Mn, onde os gráficos de $(\alpha_d \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$ destacam o ajuste linear dos dados na região de forte absorção dos filmes finos.

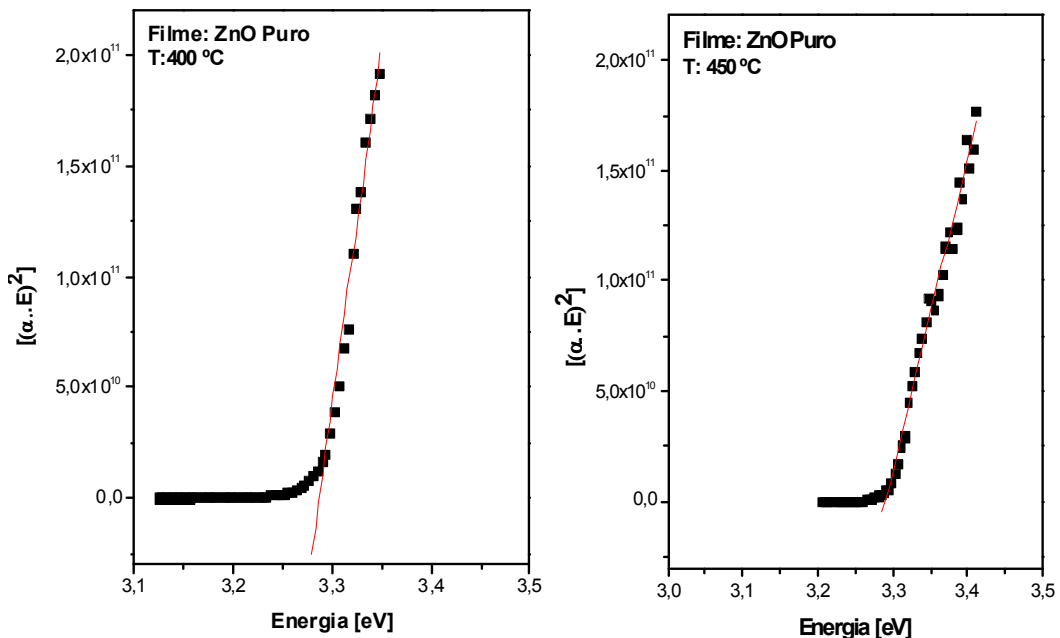


Figura 48. Valores do gap óptico para os filmes de ZnO sem dopar, depositados as temperaturas de 400°C e 450°C.

Ainda na Figura 49 pode ser notado o comportamento semelhante observado na Figura 48 para as mesmas temperaturas de deposição. Deste gráfico

também foi calculado o valor do Gap óptico para todas as amostras estudadas neste trabalho. Os resultados desta avaliação estão na Tabela 4 em função da concentração de dopantes.

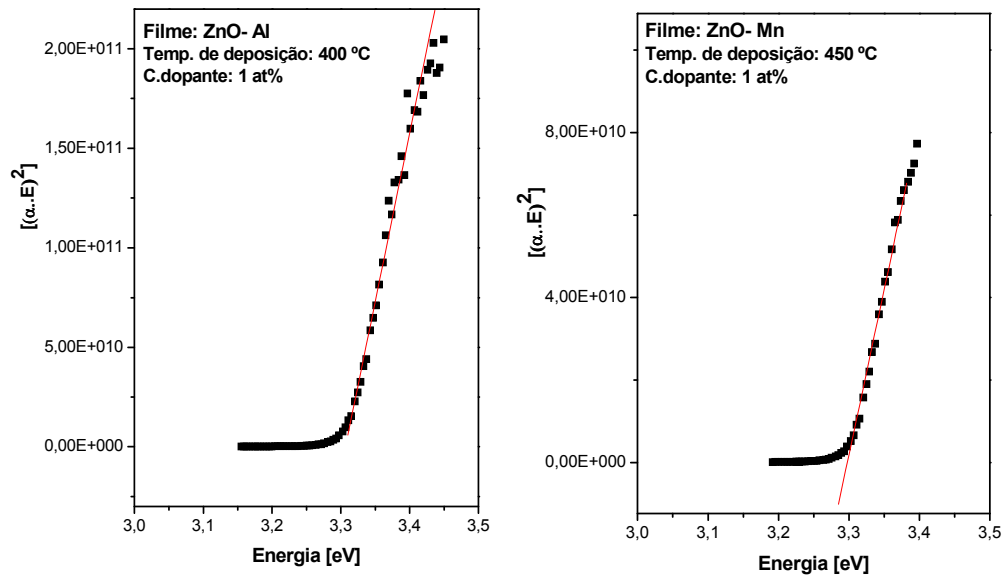


Figura 49. Valores do gap óptico para os filmes de ZnO dopados com Al e Mn, depositados as temperaturas de 400°C e 450°C.

Tabela 4. Valores do gap óptico para os filmes de ZnO sem dopar e dopados com Al e Mn para as temperaturas de deposição de 400°C e 450°C.

Amostra	C.dopante (at%)	Banda Proibida (Ev)	
		400 °C	450 °C
ZnO puro	0	3,29	3,28
Al	1	3,30	3,30
	2	3,30	3,6
	3	3,31	3,29
	4	3,30	3,30
	5	3,31	3,30
Mn	1	3,29	3,29
	2	3,28	3,30
	3	3,30	3,29
	4	3,29	3,40
	5	3,41	3,38

A figura 50 ilustra o comportamento dos valores da banda proibida em função da concentração de dopantes de Al para as duas temperaturas de deposição. Pode-se observar que os valores obtidos estão dentro da faixa para filmes finos semicondutores de ZnO; pode-se notar que o aumento na concentração da dopagem eleva os valores de energia da banda proibida. O comportamento é semelhante para as duas temperaturas de deposição. Este resultado pode ser interpretado devido à maior quantidade de elétrons livres, provenientes do aumento da concentração de Al.

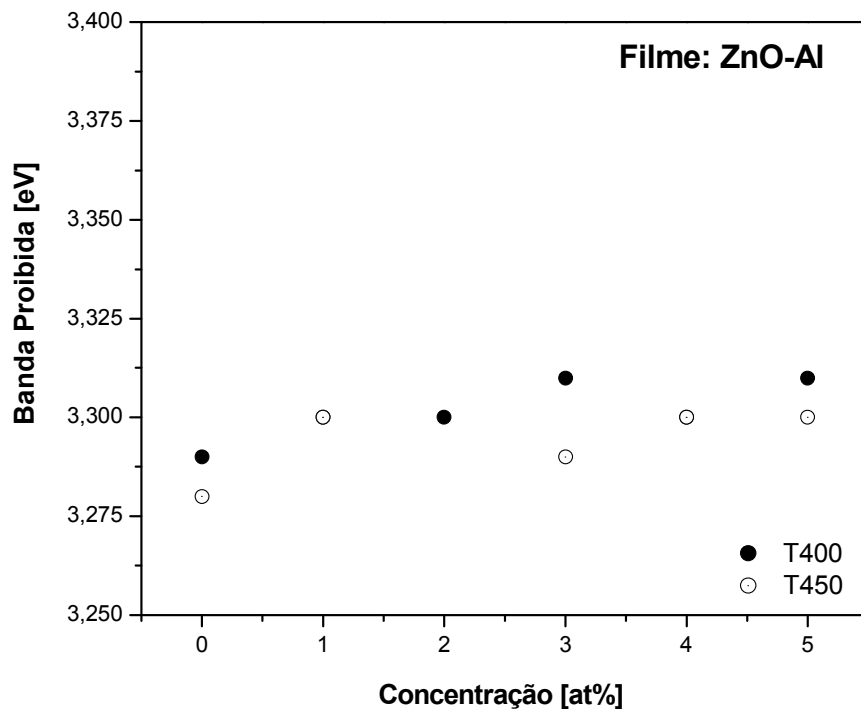


Figura 50. Valores do gap óptico em função da concentração de dopante para o filme ZnO:Al depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.

Por sua vez, na Figura 51, está demonstrada a variação da banda proibida para os filmes finos de ZnO dopados com Mn em função da concentração de dopantes. Com o aumento da composição de Mn se observa uma elevação dos valores da banda proibida, sendo mais evidente para os filmes dopados na concentração 4at% e 5at%. Esse comportamento é observado principalmente quando as amostras são depositadas em 450°C, onde se observa maior variação.

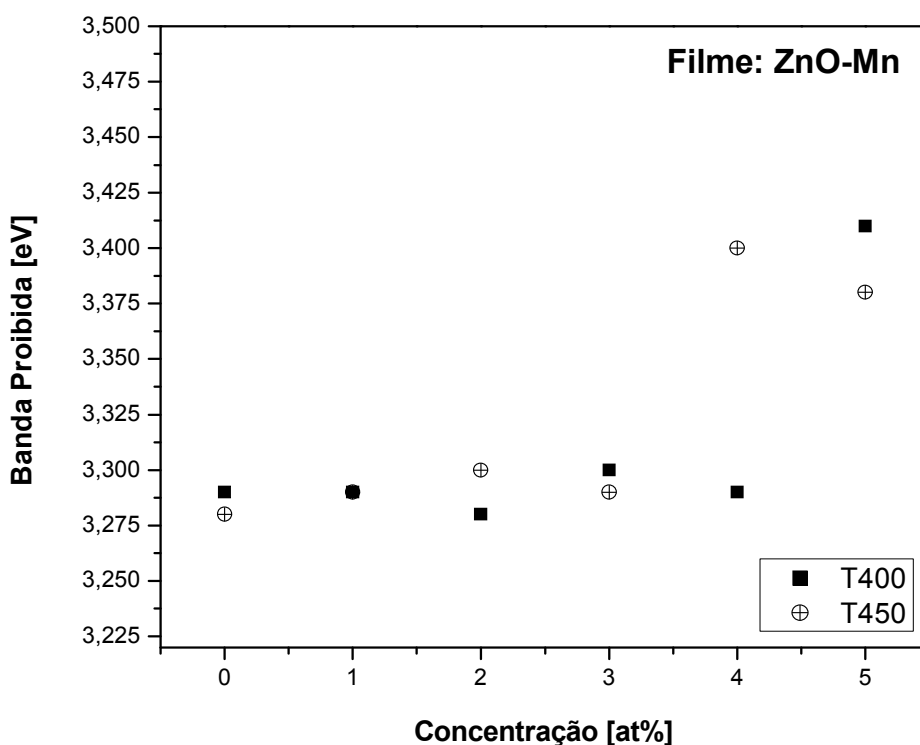


Figura 51. Valores do gap óptico em função da concentração de dopante para o filme ZnO:Mn depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C.

O comportamento da banda proibida dos filmes em função da concentração pode ser explicado pelo efeito de deslocamento de Burstein-Moss ^[52].

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As medidas elétricas dos filmes finos semicondutores têm a sua importância no sentido de estabelecer as suas possíveis aplicações. Filmes finos de ZnO não dopados geralmente apresentam uma alta resistividade devido a sua baixa concentração de portadores de cargas, motivo pelo qual muitos pesquisadores têm realizado o estudo da dopagem com diversos materiais ^[53]. Trabalhos de alguns autores sobre o ZnO, descrevem que a técnica e a temperatura de deposição podem produzir variações nos valores da resistividade do filmes ZnO^[28]. O grande objetivo das medidas elétricas é justamente fazer as medições da resistividade do ZnO das amostras preparadas por spray-pirólise e nas nossas condições de deposição. As medidas pelo método de Van der Pauw, foram realizadas à temperatura ambiente.

4.5.1 Medida de resistividade pelo método de Van der Pauw

A medição experimental da resistividade, utilizando o método de Van der Pauw, envolve uma seqüência de várias medidas, como explicada no Capítulo 3. Essas medidas estão dispostas na Tabela 5, onde cada coluna contém uma seqüência de 8 medidas.

Tabela 5. Dados da tensão obtida pelo multímetro, alterando os contatos para os filmes de (a) ZnO Puro depositado a 400 °C; (b) ZnO Puro depositado a 450 °C e (c) ZnO- Al a 400 °C com concentração de 1 at%.

ZnO_400 °c	ZnO_450 °c	ZnO- Al_400 °C_1 at%
i(1,2) v(3,4) = 0,98 volts	i(1,2) v(3,4) = 1,08 volts	i(1,2) v(3,4) = 1,29 volts
i(2,1) v(4,3) = 1,03 volts	i(2,1) v(4,3) = 1,15 volts	i(2,1) v(4,3) = 1,29 volts
i(2,4) v(1,3) = 1,12 volts	i(2,4) v(1,3) = 1,48 volts	i(2,4) v(1,3) = 2,98 volts
i(4,2) v(3,1) = 1,10 volts	i(4,2) v(3,1) = 1,52 volts	i(4,2) v(3,1) = 2,87 volts
i(4,3) v(2,1) = 0,92 volts	i(4,3) v(2,1) = 1,00 volts	i(4,3) v(2,1) = 1,14 volts
i(3,4) v(1,2) = 0,76 volts	i(3,4) v(1,2) = 1,07 volts	i(3,4) v(1,2) = 1,15 volts
i(3,1) v(4,2) = 1,15 volts	i(3,1) v(4,2) = 1,49 volts	i(3,1) v(4,2) = 3,10 volts
i(1,3) v(2,4) = 1,13 volts	i(1,3) v(2,4) = 1,50 volts	i(1,3) v(2,4) = 3,07 volts
Vmed = 1,02 volts	Vmed = 1,28 volts	Vmed = 2,11 volts

Para a realização dessas medidas os filmes foram cortados na forma de um quadrado e nas quinas foram feitos eletrodos, utilizando tinta prata. A tabela 5 fornece os dados necessários para obtenção da resistência média dos filmes de ZnO puro e dopado com Al depositados à temperatura de 400°C e, ZnO puro depositado a 450°C.

4.5.2 Medidas da densidade de portadores de carga pelo Efeito Hall

Para efetuar estas medidas, utiliza-se a mesma configuração de contatos e porta amostras do método de Van der Pauw. O que difere é a seqüência de medidas entre os contatos. Para determinar corretamente o sinal dos portadores de carga e

minimizar os erros, se fazem-se medidas com o campo na direção N – S, onde as linhas de força se posicionam perpendicularmente à face da amostra. Posteriormente estas linhas são invertidas para a direção S – N. Em cada posição do campo tem-se uma seqüência de 4 medidas. A Tabela 6 mostra esta seqüência para duas amostras com os campos nas duas direções. A tensão Hall é obtida fazendo-se uma média da diferença desses valores, considerando a direção do campo magnético direto e invertido.

Tabela 6. Dados das medidas da Tensão na presença de um campo magnético direto e invertido, para os filmes (a) ZnO Puro e (b) ZnO dopado com Al.

ZnO Puro depositado a 400 °C		ZnO dopado com 1at% de Al a 400 °C	
Campo Magnético		Campo Magnético	
Direção N - S	Direção S –N	Direção N-S	Direção S – N
I(1,4) V(2,3) = 0,900	I(1,4) V(2,3) = 0,910	I(1,4) V(2,3) = 0,950	I(1,4) V(2,3) = 2,88
I(4,1) V(3,2) = 0,840	I(4,1) V(3,2) = 0,815	I(4,1) V(3,2) = 0,890	I(4,1) V(3,2) = 2,89
I(2,3) V(1,4) = 0,953	I(2,3) V(1,4) = 0,924	I(2,3) V(1,4) = 0,920	I(2,3) V(1,4) = 2,16
I(3,2) V(4,1) = 0,830	I(3,2) V(4,1) = 0,805	I(3,2) V(4,1) = 0,800	I(3,2) V(4,1) = 2,17

4.5.3 Resistividade dos filmes de ZnO dopados com Alumínio

Os efeitos da dopagem em função da concentração de Alumínio para as temperaturas de deposição de 400 °C e 450 °C estão dispostos na Tabela 7 e ilustrados na Figura 52, assim como a variação da resistividade com a espessura dos filmes. A condutividade do ZnO é diretamente relacionada com a quantidade de elétrons que podem se formar, a partir da ionização dos sítios intersticiais entre os átomos de zinco e vacâncias de oxigênio. Os resultados obtidos da resistividade dos filmes finos são indicados na Tabela 7. Com o método spray – pirólise utilizado neste trabalho, foi possível obter filmes finos com baixos valores de resistividade na ordem de grandeza de 10^{-3} Ω-cm. Na Figura 52 pode ser observado que a

resistividade eleva-se com o aumento da concentração de dopantes, isto ocorre para as duas temperaturas de deposição.

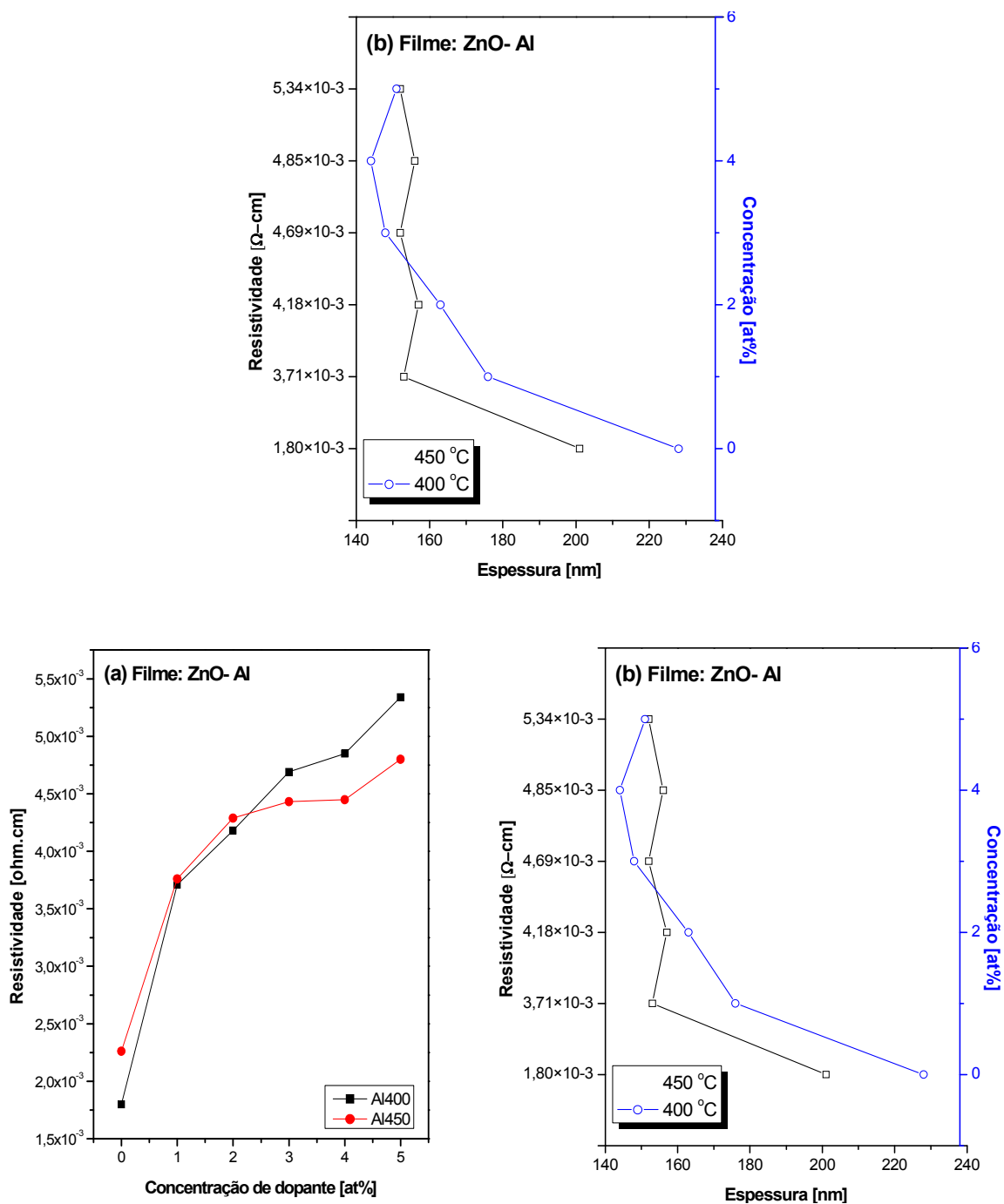


Figura 52. (a) Resistividade em função da concentração de dopantes e (b) resistividade em função da espessura e da concentração de dopantes, para os filmes de ZnO dopados com Al as temperaturas de 400 e 450 °C.

Tabela 7. Valores da resistividade e espessura para os filmes de ZnO sem dopar e dopados com Al depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C .

Amostra	C.dopante (at%)	400 °C		450 °C	
		ρ (Ω -cm)	d (nm)	ρ (Ω -cm)	d (nm)
ZnO	0	$1,80 \times 10^{-3}$	230	$2,26 \times 10^{-3}$	201
ZnO-Al	1	$3,71 \times 10^{-3}$	178	$3,76 \times 10^{-3}$	153
	2	$4,18 \times 10^{-3}$	165	$4,29 \times 10^{-3}$	157
	3	$4,69 \times 10^{-3}$	150	$4,43 \times 10^{-3}$	152
	4	$4,85 \times 10^{-3}$	146	$4,45 \times 10^{-3}$	156
	5	$5,34 \times 10^{-3}$	153	$4,80 \times 10^{-3}$	152

O aumento da resistividade é evidenciada nas amostras não dopadas em relação às dopadas com 1 at% de Al, sendo mínima a diferença entre elas. Isto sugere que as estruturas dos filmes dopados podem ser muito próximas em comparação com aquelas não dopadas. Quando se compara os valores das amostras depositadas em 400 °C com as depositadas em 450 °C, nota-se que os valores das amostras depositadas a 450°C são ligeiramente menores, com exceção da amostra com concentração de 4 at% de Al.

A Figura 52a ilustra o comportamento da resistividade da amostra ZnO:Al em função da concentração de dopante depositado nas temperaturas de 400°C e 450°C. Observa-se no gráfico que a resistividade aumenta de acordo com o aumento da concentração do dopante e decresce com a temperatura de deposição em 450°C. Este comportamento tem sido observado em outros trabalhos relacionados aos filmes finos de ZnO^[54]. Na Figura 52b demonstra a dependência da resistividade em função da espessura e da concentração de dopantes. Observa-se que a resistividade decresce com aumento da espessura, isto é um indicativo que quanto maior a espessura do filme, os contornos de grãos e os defeitos da rede do ZnO, podem ser diminuídos.

4.5.4 Densidade de Portadores de carga e Mobilidade para ZnO-Al

A avaliação dos parâmetros após as medidas pelo efeito Hall está na Tabela 8 e Tabela 9 para as amostras depositadas em 400°C e 450°C respectivamente. É possível notar que as densidades de portadores de carga são do tipo n , isto é, o processo de condução ocorre devido aos elétrons.

A densidade de portadores calculada é da ordem de 10^{18} elétrons/cm³ para todas as amostras, mas, temos variações nesta ordem de grandeza. Os gráficos da densidade de portadores e mobilidade para os filmes depositados em 400 C estão na Figura 53 (a) e (b). Constata-se que a densidade de portadores sofre variações quando se aumenta a quantidade de dopantes, interferindo assim na mobilidade com a variação da composição.

Tabela 8. Valores da Tensão Hall média, R_h , n e μ para 400°C.

Amostra T: 400 °C	C.dopante (at%)	Vh (volts)	R_h (cm ³ /C)	n (elec/cm ³)	μ (cm ² /V.s)
ZnO puro		$-1,7 \times 10^{-2}$	$-1,56 \times 10^{-1}$	$40,0 \times 10^{18}$	$0,869 \times 10^2$
Al	1	$-163,5 \times 10^{-2}$	-148×10^{-1}	$0,422 \times 10^{18}$	$39,9 \times 10^2$
	2	$-1,4 \times 10^{-2}$	$-1,22 \times 10^{-1}$	$51,1 \times 10^{18}$	$0,292 \times 10^2$
	3	$-16,35 \times 10^{-2}$	$-1,48 \times 10^{-1}$	$0,422 \times 10^{18}$	$31,6 \times 10^2$
	4	$-12,4 \times 10^{-2}$	$-11,2 \times 10^{-1}$	$5,56 \times 10^{18}$	$2,32 \times 10^2$
	5	$-2,0 \times 10^{-2}$	$-1,83 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{18}$	$0,343 \times 10^2$

Tabela 9. Valores da Tensão Hall média, R_h , n e μ para 450°C.

Amostra T: 450 °C	C.dopante (at%)	Vh (volts)	R_h (cm ³ /C)	n (elec/cm ³)	μ (cm ² /V.s)
ZnO		-0,033	$-2,99 \times 10^{-1}$	$20,9 \times 10^{18}$	$3,49 \times 10^2$
Al	1	-0,151	1,36	$4,58 \times 10^{18}$	$3,62 \times 10^2$
	2	-0,003	$2,94 \times 10^{-2}$	$21,2 \times 10^{18}$	$0,066 \times 10^2$
	3	-0,179	1,62	$3,86 \times 10^{18}$	$3,65 \times 10^2$
	4	-0,165	1,49	$4,19 \times 10^{18}$	$3,34 \times 10^2$
	5	-0,062	$5,61 \times 10^{-1}$	$11,1 \times 10^{18}$	$1,17 \times 10^2$

Os gráficos da densidade de portadores e mobilidade para os filmes depositados em 450°C estão representados na Figura 54 (a) e (b). Em relação ao comportamento da densidade de portadores de carga com a composição, os valores estão muito próximos em exceção para aquele dopado com 2 at%. O comportamento da mobilidade tende a diminuir conforme o aumento da quantidade de dopante, observando-se um decréscimo na concentração de 2 at% de Al.

Na comparação dos resultados da densidade de portadores de carga e da mobilidade em relação à temperatura de deposição, observa-se que as amostras depositadas em 400°C possuem quantidade de portadores de carga menor que as amostras depositadas em 450°C, porém as diferenças não são muito expressivas. Ligeiras diferenças podem ser notadas em relação à mobilidade. As amostras de ZnO sem dopar possuem mobilidade da ordem de 350 cm²/V.s depositado em 450°C e 100 cm²/V.s para aquelas depositado em 400°C. Já as amostras dopadas com 2 at% de Al, e suas respectivas mobilidades para as duas temperaturas de deposição, são menores. Aparentemente nesta composição ocorre uma diferença na configuração estrutural ou na morfologia dos contornos dos grãos proporcionando uma diminuição da mobilidade.

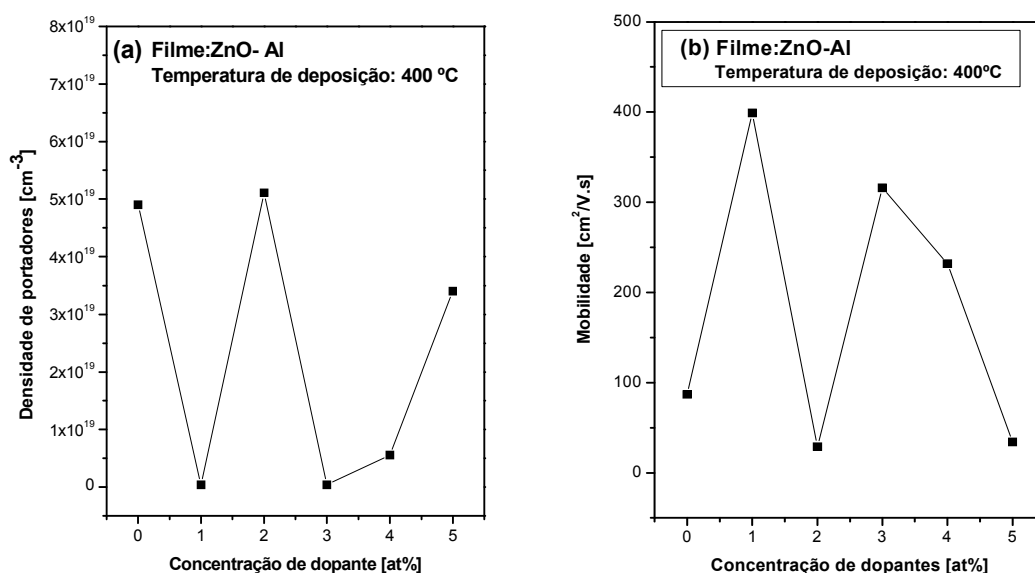


Figura 53. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Al depositados na temperatura de 400°C.

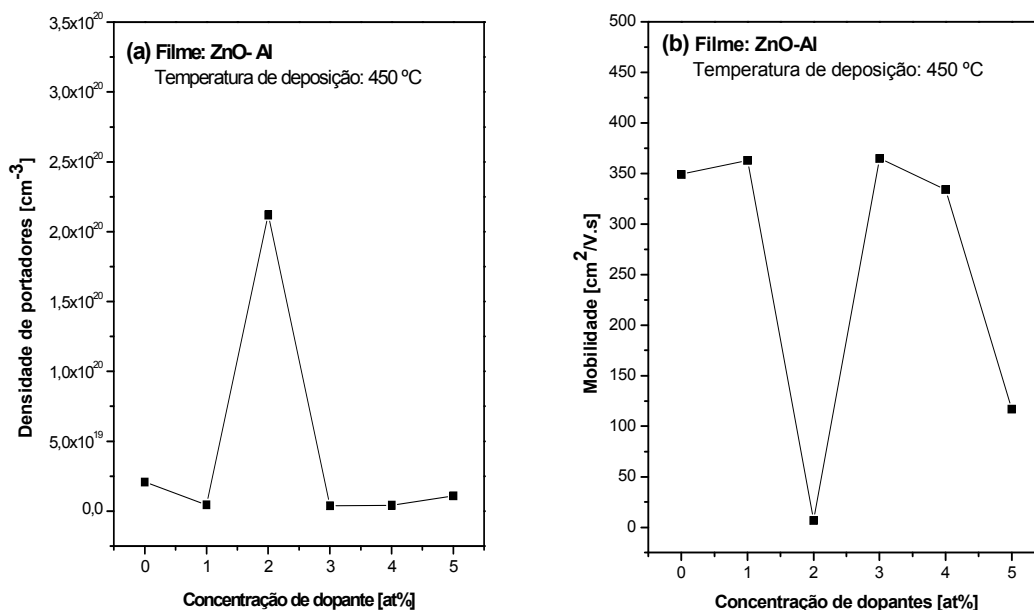


Figura 54. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO- Al depositados na temperatura de 450°C.

Tomando em conta que se tem um aumento da resistividade quando eleva-se a concentração de dopantes, espera-se um decréscimo da mobilidade dos portadores pela segregação dos dopantes nos contornos de grãos dos filmes, mas isto não ocorre, conforme observado nas figuras. Aparentemente este fato é expressivo para o filme com concentração de 2 at%, na qual a mobilidade diminui de forma significativa em relação as demais amostras. Este comportamento pode ser interpretado devido ao decréscimo da quantidade efetiva dos íons que atuam como impurezas aprisionadas nos contornos de grãos.

4.5.5 Resistividade dos filmes de ZnO dopados com Mangânes

O estudo dos filmes de ZnO dopados com Mn torna-se importante por esse material apresentar propriedades magnéticas e eletro ópticas. Ao introduzir o Mn no ZnO os filmes podem ter propriedades ferromagnéticas e apresentarem uma temperatura de Curie T_C acima da temperatura ambiente ^[10].

Para o caso dos filmes de ZnO dopados com Mn, os valores das medidas estão na Tabela 10 para as duas temperaturas de deposição nas diferentes concentrações de Mn. A dopagem com Al difere das amostras dopadas com Mn, em

relação a resistividade, sendo para o Mn da ordem de $10^3 \Omega\text{-cm}$. Fazendo uma comparação da amostra de ZnO sem dopar com a amostra dopada na concentração de 1 at% de Mn, constata-se ZnO puro é $\sim 10^{-3} \Omega\text{-cm}$. Indicando que o manganês nas amostras depositadas nessas temperaturas apresenta alta resistividade em comparação com a dopagem de ZnO puro e com Al.

Uma possível explicação para este fato é que o Mn possui íons di-valentes do tipo Mn^{2+} que podem se comportar como aceitadores de elétrons. Como o ZnO possui condutividade do tipo n que provém dos defeitos da rede cristalina, quando se introduz o manganês no filme produz-se a interação deste com os íons Mn^{2+} ocasionando o aumento da resistividade.

Esta hipótese é reforçada pelo fato de que o raio iônico do Mn^{+2} é da ordem de 0,66 Å que é relativamente próximo ao do Zn que é de 0,6 Å, sugerindo que pode ocorrer uma moderada solubilidade dos íons de manganês na rede do ZnO sem que ocorra a segregação^[55].

Tabela 10. Resistividade ZnO- Mn.

Amostra	C.dopante (at%)	400 °C		450 °C	
		ρ ($\Omega\text{-cm}$)	d (nm)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	d (nm)
ZnO	0	$1,80 \times 10^{-3}$	230	$2,26 \times 10^{-3}$	201
ZnO-Mn	1	$1,71 \times 10^3$	150	$1,62 \times 10^3$	145
	2	$1,93 \times 10^3$	145	$1,72 \times 10^3$	146
	3	$1,93 \times 10^3$	143	$1,76 \times 10^3$	147
	4	$1,96 \times 10^3$	142	$2,05 \times 10^3$	138
	5	$2,10 \times 10^3$	140	$1,71 \times 10^3$	141

Na Figura 55 observa-se que o aumento da resistividade com o aumento da concentração de Mn para as duas temperaturas de deposição, indica que há grande quantidade de íons Mn^{+2} difundindo-se substitucionalmente na rede do ZnO. Quanto à influência da temperatura de deposição, esta se apresenta de forma pouco expressiva.

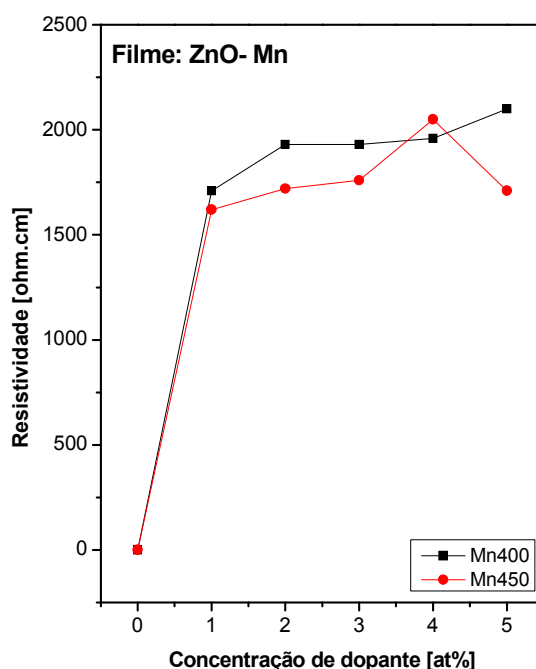


Figura 55. Resistividade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Mn depositados as temperaturas de 400°C e 450°C.

Os valores das espessuras encontradas para os filmes de ZnO-Mn variam entre 138 nm a 150 nm. Este fato é correlacionado com o aumento da dopagem que leva a obtenção de filmes com espessuras menores, porém com resistividade maior. Por outro lado, a relação da resistividade das amostras depositadas em 450°C em função espessura apresenta comportamento variável.

4.5.6 Densidade de Portadores e Mobilidade para ZnO - Mn

Os valores da densidade de portadores de carga para os filmes dopados com Mn nas duas temperaturas de deposição são da ordem de 10^{23} elétrons/cm³ e estão dispostos nas Tabela 11 e Tabela 12 para as temperaturas de deposição de 400°C e 450°C, respectivamente.

Tabela 11. Valores da Tensão Hall média, Rh, n e μ para 400°.

Amostra T: 400 °C	C.dopante (at%)	Vh (volts)	Rh (cm³/C)	n (elec/cm³)	μ (cm²/V.s)
ZnO puro	0	$-1,7 \times 10^{-2}$	$-1,560 \times 10^{-1}$	$40,0 \times 10^{18}$	$0,869 \times 10^2$
Mn	1	$-0,0306 \times 10^{-7}$	$-0,323 \times 10^{-5}$	$19,4 \times 10^{23}$	$0,0682 \times 10^{-2}$
	2	$-0,472 \times 10^{-7}$	$4,97 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{23}$	$1,14 \times 10^{-2}$
	3	$-1,01 \times 10^{-7}$	$-9,16 \times 10^{-5}$	$0,618 \times 10^{23}$	$2,45 \times 10^{-2}$
	4	$-0,0307 \times 10^{-7}$	$-0,278 \times 10^{-5}$	$22,5 \times 10^{23}$	$0,0741 \times 10^{-2}$
	5	$-0,214 \times 10^{-7}$	$-1,94 \times 10^{-5}$	$3,21 \times 10^{23}$	$0,519 \times 10^{-2}$

Pelos cálculos efetuados, os portadores de carga são de tipo *n*. Uma hipótese para estes altos valores de portadores de carga pode ser atribuído ao processo de injeção de corrente devido à alta resistência destes filmes. Pois este processo pode criar cargas de polarização superficiais de forma que ocorre uma elevação no valor da densidade de portadores de cargas. A existência das cargas superficiais pode ser entendida e correlacionada com os dados da mobilidade mostrado na tabela 12.

A interação dos íons de manganês com o campo magnético aplicado é uma outra possibilidade. Não está claro ainda qual é o papel da interação magnética com os íons Mn. Estudos nesta direção deverão ser realizados posteriormente.

Tabela 12. Valores da Tensão Hall média, Rh, n e μ para 450°C.

Amostra T: 450 °C	C.dopante (at%)	Vh (volts)	Rh (cm³/C)	n (elec/cm³)	μ (cm²/V.s)
ZnO	0	-0,033	$-2,99 \times 10^{-1}$	$20,9 \times 10^{18}$	$3,49 \times 10^2$
Mn	1	$-2,45 \times 10^{-8}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$0,281 \times 10^{23}$	$5,93 \times 10^{-3}$
	2	$-0,920 \times 10^{-8}$	$8,33 \times 10^{-6}$	$7,49 \times 10^{23}$	$2,22 \times 10^{-3}$
	3	$-3,37 \times 10^{-8}$	$-3,05 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{23}$	$8,15 \times 10^{-3}$
	4	$-1,22 \times 10^{-8}$	$-1,11 \times 10^{-5}$	$5,62 \times 10^{23}$	$2,96 \times 10^{-3}$
	5	$-1,22 \times 10^{-8}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$4,84 \times 10^{23}$	$2,73 \times 10^{-3}$

As Figura 56 (a) e (b) ilustram o comportamento da densidade de portadores de carga e da mobilidade para os filmes depositados em 400°C. A densidade de

portadores de carga sofre elevadas variações em 1 at% e 4at% de Mn, enquanto que para as outras proporções observam-se valores menores. Por sua vez, a amostra sem dopagem apresenta uma mobilidade na ordem de $87 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, e quando dopadas a mobilidade é da ordem de $0,0682 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, indicando que a configuração estrutural dos contornos de grãos é modificada pela introdução dos dopantes de Mn na rede do ZnO.

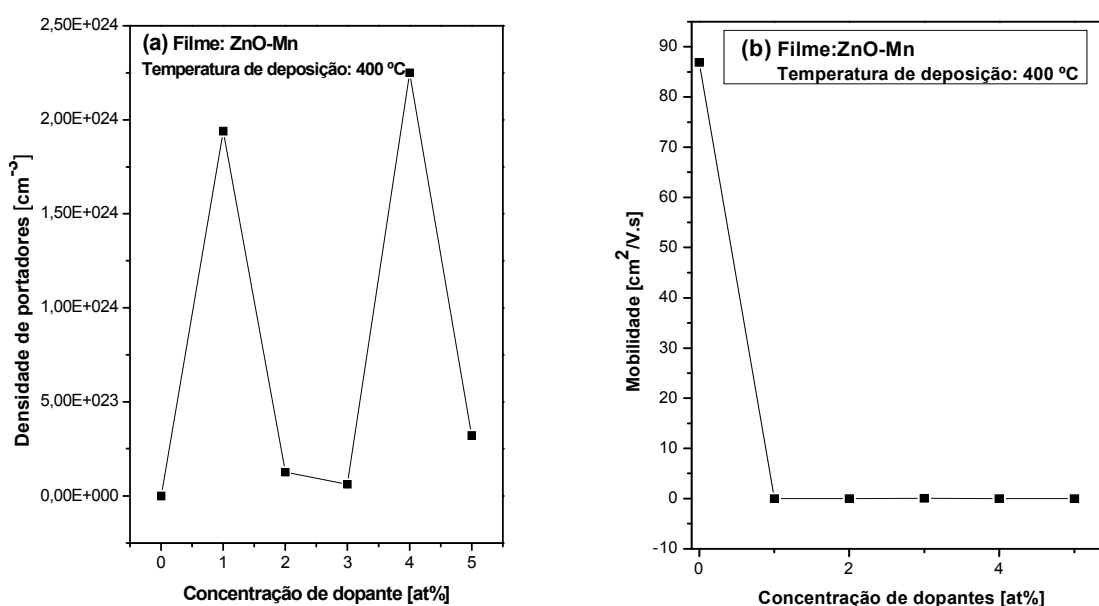


Figura 56. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Mn depositados à temperatura de 400°C.

A Figura 57 (a) e (b) ilustra o comportamento da densidade e da mobilidade em função da concentração de dopantes para os filmes de ZnO:Mn depositados a 450°C. Pode-se constatar a partir do gráfico que as amostras apresentam comportamento semelhante às amostras depositadas em 400 °C (Figura 57 (a) e (b)).

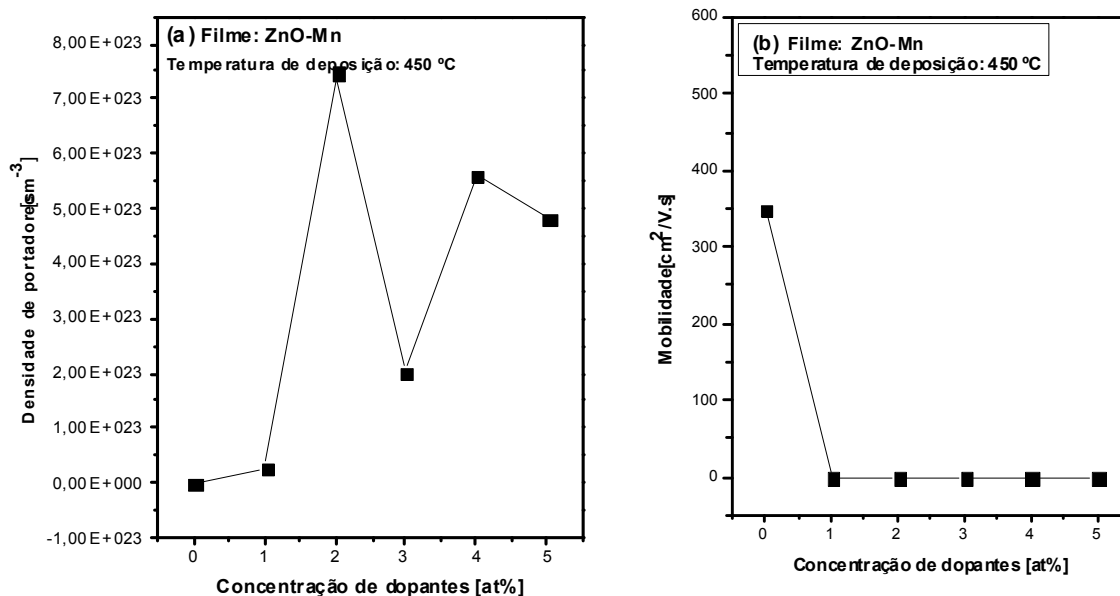


Figura 57. (a) Densidade de portadores de carga em função da concentração, (b) mobilidade em função da concentração de dopante para os filmes de ZnO-Mn depositados na temperatura de 450°C.

Em geral, pode-se dizer que para as amostras dopadas com Mn, considera-se o fato de que a mobilidade depende principalmente do espalhamento dos portadores de carga pelos contornos de grão e pelos defeitos da rede cristalina.

A alta densidade de portadores de carga avaliados pode ser explicada em amostras que apresentam alta resistividade. Esse fenômeno é observado nos filmes de ZnO, devido à existência de uma grande densidade de armadilhas extrínsecas existentes nos contornos de grãos. As armadilhas ou defeitos resultam em grandes barreiras para os portadores de carga. Este efeito pode ser muito relevante para pequenos grãos.

As armadilhas e defeitos nos contornos de grãos formam uma grande densidade de defeitos, onde os portadores de cargas livres são fortemente espalhados, diminuindo a sua mobilidade. Portanto, o baixo valor obtido para a mobilidade dos filmes de ZnO- Mn pode ser explicado através deste conceito, logo, a influência da temperatura de deposição se manifesta devido a alteração da quantidade de defeitos criados nos contornos de grãos.

Finalmente, pode-se dizer que devido a alta resistência dos filmes de ZnO-Mn a avaliação da densidade de portadores de carga, e mobilidade determinadas pelo efeito Hall, podem não ser totalmente corretas. O sistema de medição utilizado foi útil e se apresentou bem, em relação ao sinal para o caso dos filmes

ZnO-Al, entretanto, vale ressaltar sobre a dificuldade que houve quanto à leitura dos sinais para as amostras de ZnO-Mn.

Capítulo 5

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo, desenvolver a técnica de deposição de filmes finos pelo método de Spray-pirólise. Com esta técnica foram preparados filmes finos semicondutores de ZnO dopados com Al e Mn e depositados nas temperaturas de 400°C e 450°C nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5 at% respectivamente. Para atingir esta meta, esforços foram empenhados desde a preparação das soluções precursoras baseadas no acetato de zinco e cloretos de alumínio e manganês. Os filmes apresentaram-se bem uniformes, podendo ser notada a existência de franjas de interferência.

Pela análise dos difratogramas de raios-X, observou-se que os picos de difração são típicos de uma estrutura policristalina tipo wurtzita como esperado para o ZnO. Estes picos apresentaram orientação cristalográfica preferencial na direção dos planos (002) e (101), também se constatou que para concentrações maiores de dopante a intensidade dos picos de difração nessas direções preferenciais diminui com o aumento da concentração de dopantes.

As medidas de refletância especular com incidência quase normal por FTIR mostraram pouca variação nos espectros de absorção. Foi possível identificar ligações de estiramento do Zn-O na região de 450 cm^{-1} .

Por meio da técnica do ângulo de Brewster foi possível avaliar o índice de refração e a espessura dos filmes finos depositados sobre o substrato. Pelo tratamento matemático do modelo físico obteve-se com confiabilidade a espessura e o índice de refração. Para os filmes finos de ZnO dopados os valores variam entre 240 nm a 150 nm, por esta técnica constatou-se que a menor espessura encontrada foi para as amostras dopadas com maiores concentrações. Isto indica, que a taxa de deposição pela técnica spray pirólise sofre mudanças devido à dopagem.

As medidas na região UV-Vis dos filmes finos se apresentaram semelhantes para todas as composições e na grande maioria é evidenciada franjas de

interferência. A transmitância dos filmes finos na região visível foi estimada em torno de 85%.

A combinação das medidas UV-Vis, com os valores da espessura obtidas pelo ângulo de Brewster calculou-se o coeficiente de absorção na região de forte absorção do espectro. A partir desses resultados foi possível aplicar o modelo para transição direta e calcular os valores da banda de energia proibida de todas as amostras, as quais se encontram na faixa de 3,2 eV, sendo este o valor para o semicondutor ZnO. Os resultados revelam que com o aumento da concentração de dopantes os valores da banda proibida aumentam indicando a existência do efeito Burstein-Moss.

As medidas de resistividade elétrica pelo método de Van der Pauw realizado a temperatura ambiente, mostraram que a resistividade dos filmes finos de ZnO- Al estão na faixa de 10^{-3} Ω -m, enquanto que, os filmes finos de ZnO- Mn apresentam valores na faixa de 10^3 Ω -m. Para as amostras dopadas com Al e Mn observa-se uma elevação na resistividade com o aumento da concentração de dopante.

A avaliação dos portadores de carga e a mobilidade pelo efeito Hall realizado em temperatura ambiente indica que os filmes finos de ZnO puros e dopados são semicondutores do tipo *n*. Os filmes de ZnO- Al apresentam densidade de carga da ordem de 10^{18} elétrons/cm³ e mobilidade abaixo de 85 cm²/V.s variando em função do aumento da concentração do Al.

Já as amostras ZnO- Mn apresentam densidade de portadores de carga da ordem de 10^{23} elétrons/cm³, sendo relacionado com aumento da energia da banda proibida. O deslocamento da banda de energia para energias maiores pressupõe um aumento da concentração de portadores de carga, devido ao efeito Burstein-Moss. A mobilidade destes filmes foi muito baixa, da ordem de 10^{-3} cm²/V.s indicando que estes possuem uma grande quantidade de defeitos nos contornos de grãos. Estes defeitos aumentam a resistividade dos filmes, devido a diminuição da mobilidade dos portadores de carga.

REFERÊNCIAS

- ¹ TATSCH, P. J. Deposição de filmes finos. In: OFICINA DE MICROELETRÔNICA, 5., 2002, Campinas. **Anais...** Campinas: [s.n.], 2002. p. 22.
- ² ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; GALEMBECK A. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 69-77, 2002.
- ³ CHENG, X. L. et al. ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. **Sensor and Actuators B**, Oxford, v. 102, p. 248-252, 2004.
- ⁴ MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. **Semiconductor Science and Technology**, Bristol, v. 20, p. 35-44, 2005.
- ⁵ NUNES P. et al. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 337, p. 176-179, 1999.
- ⁶ YOSHINO K., FUKUSHIMA T., YONETA M. Structural, optical and electrical characterization on ZnO film grown by a spray pyrolysis method. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 16, p. 403-408, 2005.
- ⁷ CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase de vapor**, 2006, 106 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- ⁸ FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**, 2008, 89 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ⁹ BENDER M. et al. Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 418, p. 45-50, 2002.

- ¹⁰ YOSHINO, K. et al. Structural and magnetic characterization of Mn-doped ZnO films grown by spray pyrolysis method. **Materials Science and Engineering**, Oxford, v. 148, p. 234-236, 2008.
- ¹¹ AYOUCI R. et al. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 426, p. 68-77, 2003.
- ¹² CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVA BRITO – CRESESB. **Energia solar: princípios e aplicações**. Rio de Janeiro, [200-].
- ¹³ FREITAS, E. F. **Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por “spray”-pirólise ativada com corante orgânico**. 2006. 105 f. Dissertação (mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- ¹⁴ KOBAYASHI, H. et al. Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 77, p. 1301-1307, 1995.
- ¹⁵ BASU, S.; DUTTA, A. Modified heterojunction based on zinc oxide thin film for hydrogen gas-sensor application. **Sensor and Actuators**, Oxford, v. 22, p. 83-87, 1994.
- ¹⁶ CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors: a status review. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 102, p. 1-46, 1983.
- ¹⁷ ZHANG, H. et al. Fabrication of ZnO nanostructure within the AAO template by electrochemical deposition. **Journal of Materials Science**, New York, 29 nov. 2009. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/f6375851n0060147/>>. Acesso em: 14 abr. 2009. DOI 10.1007/s10854-009-0023-0.
- ¹⁸ NAGATA, T. et al. Electro-optic effect in ZnO:Mn thin films. **Journal Alloys and Compounds**, Oxford, v. 371, p. 157-159, 2004.
- ¹⁹ NUNES, P. et al. Influence of the doping and annealing atmosphere on zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. **Vacuum**, Oxford, v. 52, p. 45-49, 1999.
- ²⁰ SHALÍMOVA, K.V. **Física de los semiconductors**. Moscow: Mir Moscú, 1975.

- ²¹ CALLISTER JUNIOR, W. C. **Ciência e engenharia de materiais: a estrutura de sólidos cristalinos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- ²² COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum mechanics**. Chichester: J. Wiley, 1977.
- ²³ HEILAND, G.; MOLLWPO, E.; STOCKAMNN, F. **Solid state physics series**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1958.
- ²⁴ CANTO, E. L. **Minerais, minérios, metais: de onde vêm? Para onde vão?** São Paulo: Moderna, 1996.
- ²⁵ WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics-Condensed Matter**, Bristol, v. 16, p. 829-858, 2004.
- ²⁶ VANDEPOL, F. C. M. Thin-Film ZnO - Properties and Applications. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 69, p.1959-1965, 1990.
- ²⁷ NÓBREGA, M. C. S. **Relação entre os aspectos microestruturais e propriedades elétricas de cerâmicas para varistores**. 1990. Tese (doutorado) - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.
- ²⁸ DIAS, C. A. C. M. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro**. 2005, 128 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos de Goytacazes, 2005.
- ²⁹ SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização**. 2001, 127 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.
- ³⁰ SOUZA T. M. **Simulação de propriedades magnéticas de filmes de ZnO:Mn e ZnO:Co**. 2008, 76 f. Dissertação (Mestrado) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

- ³¹ MARTINEZ, M. A.; HERRERO, J.; GUTIÉRREZ M. T. Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Oxford, v. 45, p. 75-86, 1997.
- ³² HAYASHI, Y. et al. Photoluminescence of Eu-doped ZnO phosphors. **Japanese Journal of Applied Physics**, Kyoto, v. 34, p. 1878-1882, 1995.
- ³³ YU, X. H. et al. Effects of sputtering power on the properties of ZnO: Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature. **Journal of Crystal Growth**, Oxford, v. 274, p. 474-479, 2005.
- ³⁴ SHINDE, V.R. et al. Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study. **Materials Chemistry and Physics**, Oxford, v. 96, p. 326-330, 2006.
- ³⁵ OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, Virginia, v. 98, p. 1-102, 2005.
- ³⁶ OHRING, M. **The material science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1991.
- ³⁷ ASHOUR A. et al. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. **Applied Surface Science**, Oxford, v. 252, p. 7844-7848, 2006.
- ³⁸ PEREDNIS, D., GAUCKLER, L. J. Thin film deposition using spray pyrolysis. **Journal of Electroceramics**, New York, v. 14, p. 103-111, 2005.
- ³⁹ SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Ed. da UNESP, 1996.
- ⁴⁰ STUART, B. **Modern infrared spectroscopy**. 2. ed. Chichester: J. Wiley, 1996.
- ⁴¹ SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E-Scientific Instruments**, Bristol, v. 16, n. 12, p. 1214-1222, 1983.

- ⁴² VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. **Philips Technical review**, Eindhoven, v. 20, p. 220-225, 1958.
- ⁴³ SEEBER, W. T., ET AL. Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Oxford, v. 2, p. 45-55, 1999.
- ⁴⁴ PARAGUAY, F.D. ET AL. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. **Thin Solids Films**, Oxford, v. 350, p. 192-202, 1999.
- ⁴⁵ SUCHEA, M. ET AL. Influence of thickness and growth temperature on the optical and electrical properties of ZnO thin films. **Thin Solids Films**, Oxford, v. 517, p. 4303-4306, 2009.
- ⁴⁶ ELANCHEZHIAN, J. ET AL. Investigation on Mn doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering. **Materials Letters**, Oxford, v. 62, p. 3379-3381, 2008.
- ⁴⁷ GONZALEZ E. J., URUETA J. A. S., PARRA, R. S. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique. **Journal of Crystal Growth**, Oxford, v. 192, p. 430-438, 1998.
- ⁴⁸ LEWERENZ, H. J., DIETZ, N. Defect Identification in semiconductor by Brewster angle spectroscopy. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 73, ed. 10, p. 4975- 4987, 1993.
- ⁴⁹ SUBRAMANYAM, T. K, NAIDU, B. S. UTHANNA, S. Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at Different Sputtering Pressures. **Crystal Research and Crystal Technology**, Berlin, v. 35, p. 1193-1202, 2000.
- ⁵⁰ FORTUNATO, E. et al. High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 451, p. 443-447, 2004.
- ⁵¹ PURICA, M., BUDIANU, E., RUSU, E. ZnO thin films on semiconductors substrate for larger area photodetector applications. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 383, p. 284-286, 2001.

⁵² NUNES, P. et al. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. **Vacuum**, Oxford, v. 64, p. 281-285, 2002.

⁵³ SATOH, K., ET AL. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO-SnO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 516, p. 5814-5817, 2008.

⁵⁴ ZHOU H. M., YI, D. G., YU, Z. M., XIAO, L. R., LI, J. Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties. **Thin Solid Films**, Oxford, v. 515, p. 6909–6914, 2007.

⁵⁵ SHINDE, V.R., GUJAR, T.P., LOKHANDE, C.D., MANE, R. S., HAN, S. W. Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural optical and electrical properties study. **Materials Chemistry and Physics**, Oxford, v.96, p. 326-330, 2006.