

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO

NEILO MARCOS TRINDADE

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
ZnO e ZnO:Al

SOROCABA

2015

NEILO MARCOS TRINDADE

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ZnO E ZnO:Al.

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais Eletrônicos e Fotônicos.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

Coorientador: Prof. Dr. Americo Sheitiro Tabata

Sorocaba

2015

Trindade, Neilo Marcos.

Investigação das Propriedades Ópticas de ZnO e
ZnO:Al / Neilo Marcos Trindade, 2015

126 f. : il.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto
Coorientador: Américo Sheitiro Tabata

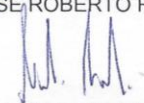
Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

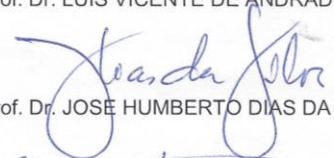
1. RF *magnetron sputtering*. 2. Óxido de zinco. 3.
Propriedades ópticas. 4. Modelagem computacional. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.

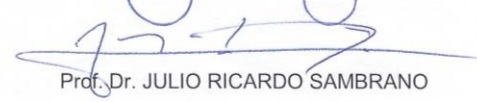
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE NEILO MARCOS TRINDADE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

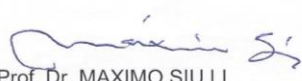
Aos 21 dias do mês de agosto do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MAXIMO SIU LI do(a) Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de NEILO MARCOS TRINDADE, intitulado "Investigação das Propriedades ópticas de ZnO e ZnO:Al". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO


Prof. Dr. MAXIMO SIU LI

Dedico este trabalho
à minha esposa Ana Paula Dígues, à
minha sobrinha Rafaella e ao Dudu.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, pela vida e pela oportunidade de poder realizar este trabalho, a minha esposa Ana Paula Diegues que foi meu grande apoio e que me deu força nesse período tão conturbado, a minha sogra Sílvia Cid Peres Diegues pelas orações, e a minha mãe Levina Trindade pela oportunidade da vida.

A Universidade Estadual Paulista (UNESP) pela oportunidade da formação acadêmica, instituição da qual eu tenho muito carinho e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) pelo apoio na execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto pela orientação desse trabalho e a oportunidade de trabalhar com um material com tanto interesse tecnológico e ao Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata pela discussão nos resultados de fotoluminescência e Raman, além de sua coorientação nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva pela discussão dos resultados de transmitância, refletância e de difração de raios X, além de todo apoio dado para a conclusão desse trabalho; ao Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi, pelo incentivo na realização desse trabalho e as sugestões de correções que foram muito valiosas; ao Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano pelas discussões no modelo teórico

desenvolvido a partir de modelagem computacional; ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela realização das medidas de fotoluminescência no Instituto de Física da USP - São Carlos e ao Prof. Dr. Fernando Iikawa e a Dra. Angela Maria Ortiz de Zavallos Márques pela realização das medidas de fotoluminescência e Raman no Instituto de Física da Unicamp.

A Profa. Dra. Rosa Maria Fernandes Scalvi, minha orientadora de mestrado, e que sempre será minha orientadora pessoal nesse mundo acadêmico, e ao Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda; Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini; Profa. Dra. Elisabete Aparecida Andreello Rubo e ao Prof. Dr. Maycon Motta pela força que me deram no momento em que precisei.

Ao colega de laboratório Michel Chaves pela produção e concessão das amostras utilizadas e discussões sobre o trabalho e aos colegas de laboratório Emanuel Melo e Érica Pereira pelas conversas de descontração.

Ao colega Carlos Guilherme Gonçalves de Oliveira que me auxiliou nas medidas de caracterização óptica e no tratamento dos dados e a colega Naiara Leticia Marana pelo desenvolvimento e discussões das simulações computacionais.

A Profa. Bianca Zanoní que auxiliou nas adaptações das figuras e a Profa. Vílma Lima pelas correções ortográficas.

As secretárias da pós-graduação, Andressa, Denise e Gethiely, que sempre foram muito prestativas.

Ao Magnífico Reitor Sr. Estevão Anganuzzi e ao Diretor de Recursos Humanos Sr. Jaír Barbieri do Centro Universitário Nossa Senhora do Patrocínio (CEUNSP), pela liberação nos momentos em que precisei para o desenvolvimento dessa tese.

Muito Obrigado!

Trindade, N. M. **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ZnO e ZnO:Al.** 126f. Tese (Programa de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2015.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades ópticas de filmes finos de ZnO puro e de ZnO dopado com Al; e um estudo da influência da variação de pressão do gás argônio durante a deposição dos filmes, nas propriedades ópticas e estruturais. Os filmes foram depositados em substrato de vidro e silício pela técnica RF *magnetron sputtering* com alvo de uma liga de Zn-Al com uma concentração de 2% em peso de alumínio. As análises de DRX dos filmes apresentam um pico preferencial no plano (002) - eixo c, que mostra a formação de uma estrutura de wurtzita correspondente ao ZnO, e que há um aumento do tamanho do cristalito com a dopagem de Al, em concordância com resultados de AFM. Medidas Raman mostram o modo de vibração característico do ZnO ao redor de 575 cm^{-1} e a melhora da cristalinidade do material com a dopagem de Al, sem a deterioração com a variação de pressão de argônio. Os filmes apresentam valores de transmitância óptica acima de 70% na faixa do visível do espectro (400 a 700 nm) e correlacionados com o espectro de refletância possibilitaram obter dados como o *gap* óptico na ordem de 3,5 - 3,6 eV, que estão acima dos valores esperados para o ZnO intrínseco (3,3 eV). Os resultados de *gap* óptico foram correlacionados com dados obtidos através de Modelagem Computacional (DFT). As medidas de fotoluminescência mostram uma larga faixa de emissão de luz na região visível e linhas de emissão em 3,32 e 3,37 eV que sugerem efeito de dopagem de Al. Os resultados de medidas ópticas correlacionadas com a modelagem computacional reforçam que o efeito *Burstein-Moss* é dominante para esse material.

Palavras chaves: RF *magnetron sputtering*, óxido de zinco, propriedades ópticas, modelagem computacional.

Trindade, N. M. **INVESTIGATION OF THE OPTICAL PROPERTIES OF ZnO AND ZnO:Al**. 126p. Thesis (PhD. in Material Science and Technology) - UNESP, Sorocaba, 2015.

ABSTRACT

This thesis presents a study of the optical properties of thin films of pure ZnO and ZnO doped with Al; and a study of the influence of argon gas pressure variation during synthesis of films on the optical and structural properties. The films were deposited on glass and silicon substrate by RF magnetron sputtering technique with a target Zn-Al alloy with a concentration of 2% by weight of aluminum. The XRD analysis of the film showed a preferential peak in the (002) - c axis, showing the formation of a wurtzite structure corresponding to the ZnO, and that there is an increase in crystallite size with Al doping, in agreement with results AFM. Measurements showed the characteristic Raman vibration mode ZnO around 575 cm^{-1} and the improvement of crystallinity of the material with the doping of Al, without impairment to the variation of argon pressure. The films exhibited optical transmittance above 70% in the visible spectrum range (400 to 700 nm) and correlated with the reflectance spectrum enabled to obtain data such as the optical band gap in the range 3.5 to 3.6 eV which are above the values obtained for the intrinsic ZnO (3.3 eV). The optical gap results were correlated data obtained through Computational Modeling. The photoluminescence measurements showed a large light emission range in the visible region and emission lines at 3.32 and 3.37 eV suggest that Al doping effect. The optical results correlated with the computational modeling reinforce the *Burstein-Moss* effect is dominant for that material.

Keywords: RF magnetron sputtering, zinc oxide, photoluminescence, optical transmittance.

Índice de Figuras

Figura 1:	Representação esquemática da estrutura wurtzita de ZnO.	20
Figura 2:	O desenvolvimento da estrutura de grão segundo o modelo de Thornton.	25
Figura 3:	Esquema simplificado de representação das bandas de energia para Condutor, Semicondutor e Isolante.	27
Figura 4:	Recombinação direta (a) e indireta (b) em semicondutores.	28
Figura 5:	Estrutura de bandas do ZnO na fase wurtzita.	30
Figura 6:	Ilustração da estrutura de bandas do ZnO hexagonal.	31
Figura 7:	Ilustração dos possíveis defeitos no ZnO com sua respectiva posição energética dentro da banda proibida.	34
Figura 8:	Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do ZnO.	36
Figura 9:	Esquema do processo de <i>sputtering</i> .	40
Figura 10:	(a) Ilustração do processo de <i>magnetron sputtering</i> e (b) a perspectiva da trajetória dos elétrons.	42
Figura 11:	A fotografia (a) mostra o sistema de deposição utilizado para a obtenção dos filmes de ZnO:Al, a imagem a) mostra o sistema de <i>sputtering</i> completo, b) câmara de deposição, c) fluxômetro, d) rádio frequência, e) medidor de pressão e f) bomba de vácuo. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.	45
Figura 12:	Interação reforçada entre raios X e o material cristalino. Esse reforço ocorre entre os ângulos que satisfazem a lei de Bragg.	48
Figura 13:	Diagrama esquemático do difratômetro de raios X.	49
Figura 14:	Esquema do microscópio de varredura.	51
Figura 15:	Supercélula 2 x 4 x 4 - ZnO:Al com 3,124%at; [Al] / [Zn] + [Al]	56
Figura 16:	Representação das reflexões experimentadas por uma onda eletromagnética ao atravessar um filme fino. Nessa figura n_0 , n_1 e n_2 representam, respectivamente, os índices de refração do ar, do filme e do substrato.	58
Figura 17:	Espectro de transmitância de um filme de ZnO não dopado com enfoque nas duas principais regiões de estudo.	61
Figura 18:	Método da extrapolação a partir dos dados oriundos do espectro de transmitância de um filme de ZnO não dopado.	65
Figura 19:	Método E04 a partir dos dados oriundos do espectro de Transmitância de um filme de ZnO não dopado.	66
Figura 20:	Esquema representativo da estrutura de bandas de semicondutores: (a) não dopado, (b) dopado. As áreas cinza denotam os estados ocupados.	67
Figura 21:	Processo de excitação e luminescência em um material hipotético com seu esquema de níveis de energia.	70
Figura 22:	Transições energéticas que podem ser observadas em um espectro de fotoluminescência: (A) transição direta banda-banda; (B) recombinação de um <i>éxciton</i> livre; (C) transição entre um doador e a banda de valência; (D) transição entre um aceitador e um elétron livre; (E) transição entre um doador e um aceitador.	73

Figura 23:	DRX de filmes ZnO e ZnO:Al, depositado em substrato de vidro, correspondendo a variação de pressão entre 10 e 50 mTorr.	78
Figura 24:	Variação da intensidade e FWHM do pico (002) de filmes ZnO e ZnO:Al, depositados sobre substrato de vidro, correspondendo a variação de pressão de argônio entre 10 e 50 mTorr.	82
Figura 25:	Micrografias de AFM realizadas em modo de não-contato com dimensões de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de filmes ZnO:Al sintetizados em função da pressão de argônio. (a) Substrato de vidro, (b) 10 mTorr, (c) 20 mTorr, (d) 30 mTorr, (e) 40 mTorr e (f) 50 mTorr.	84
Figura 26:	Modelo modificado de Thornton para filmes finos de ZnO:Al baseado na micrografia a esquerda	85
Figura 27:	Espectro Raman do ZnO e ZnO:Al correspondente a variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr.	88
Figura 28:	(a) Estruturas de bandas e (b) DOS para a supercélula $2 \times 4 \times 4$ de ZnO puro.	91
Figura 29:	(a) Estruturas de bandas e (b) DOS para a supercélula dopada 3,124%at de Al.	93
Figura 30:	(a) Transmissão óptica do vidro e filmes obtidos com variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr, na região UV-Vis-IR. (b) Refletância óptica do vidro e filmes obtidos com variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr na região UV-Vis.	95
Figura 31:	Energia de <i>gap</i> óptico (eV) em função da variação da pressão do gás argônio.	97
Figura 32:	Fotoluminescência de amostras de ZnO e ZnO:Al depositadas no substrato de silício, correspondente à variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr, realizada na temperatura de 10K, com fonte de excitação $\lambda = 325 \text{ nm}$.	102
Figura 33:	Diagrama esquemático das várias emissões presentes em fotoluminescência devido às transições eletrônicas entre os diferentes níveis de defeitos que ocorrem no ZnO.	106
Figura 34:	Fotoluminescência de amostras de ZnO e ZnO:Al depositadas no substrato de vidro, correspondente à variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr, realizada na temperatura ambiente, com fonte de excitação $\lambda = 350,7 \text{ nm}$.	108
Figura 35:	Fotoluminescência de amostras de ZnO e ZnO:Al depositadas no substrato de silício, correspondente à variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr, realizada na temperatura ambiente, com fonte de excitação $\lambda = 350,7 \text{ nm}$.	110

Índice de Tabelas

Tabela 1 -	Parâmetros cristalográficos encontrados e calculados para o ZnO.	22
Tabela 2 -	Propriedades do ZnO.	24
Tabela 3 -	Posição do pico de difração da referência JCPDS 36-1451 e os encontrados para a amostra de ZnO pura.	79
Tabela 4 -	Posição do pico de difração correspondente à intensidade máxima no plano (002) e parâmetro de rede c para cada amostra.	80
Tabela 5 -	Valores estimados dos tamanhos dos cristalitos para diferentes pressões baseados no plano (002).	83
Tabela 6 -	Valores calculados de rugosidade (R_{rms}) a partir dos dados de AFM.	86
Tabela 7 -	Modos ópticos e acústicos do ZnO.	87
Tabela 8 -	Valores de gap óptico obtidos pelos métodos de extrapolação e E_{04} .	98
Tabela 9 -	Valores de espessura para as amostras calculadas a partir dos dados de transmitância e refletância.	99
Tabela 10 -	Valores do índice de refração e coeficiente de extinção para as amostras, calculada a partir dos dados de transmitância e refletância para $\lambda = 550$ nm	100

Sumário

I.	Relevância do Trabalho	14
II.	Propriedades Estruturais, Físicas e Morfológicas	19
2.1	Estrutura Cristalina	19
2.2	Morfologia	25
2.3	Estrutura de Bandas Eletrônicas e Dinâmicas de Rede.....	26
2.4	Formação de Defeitos e Dopagem no ZnO.....	32
III.	Materiais e Métodos	38
3.1	Filmes Finos	38
3.2	<i>Magnetron Sputtering</i>	39
3.3	Preparação das Amostras	43
3.4	Processo de Deposição.....	44
3.5	Difração de Raios X.....	46
3.6	Microscopia de Força Atômica.....	50
3.7	Espectroscopia Raman.....	52
3.8	Modelo Teórico.....	53
3.9	Transmitância e Refletância Óptica	57
3.10	Fotoluminescência	69
IV.	Resultados e Discussão.....	77
4.1	Caracterização Estrutural	77
4.2	Caracterização Morfológica	84
4.3	Espectroscopia Raman.....	87
4.4	Modelagem Computacional	90
4.5	Espectroscopia UV-Vís-IR	94
4.6	Fotoluminescência	101
V.	Conclusões	112
	Referências	115

I. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Os filmes produzidos a partir de óxidos metálicos dopados apresentam uma excelente combinação de transparência óptica e condutividade elétrica. Devido a estas características, são chamados de óxidos transparentes e condutores (do inglês *Transparent Conducting Oxide* - TCO) (FERREIRA, 2008). Recentemente, os filmes TCOs têm atraído interesse científico e tecnológico devido ao seu potencial de aplicação nas áreas de dispositivos optoeletrônicos, painéis luminosos, células solares, (PARK *et al.*, 2001; ALIA *et al.*, 2005); janelas ópticas em ambientes residenciais, automóveis (SUDARAM & KHAN, 1997) e sensores de gases (SAHU & HUANG, 2006).

Os filmes finos de óxido de índio (In_2O_3), óxido de estanho (SnO_2) e óxido de zinco (ZnO) têm sido os mais investigados (SAHU & HUANG, 2006). De um ponto de vista comercial, o mais utilizado tem sido o óxido de índio e estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), comumente conhecido como ITO, principalmente em aplicações de vários tipos de *displays* de cristais líquidos (*LCD*) (MINAMI *et al.*, 2008). No entanto, devido à escassez de índio, o ITO gera um elevado custo de produção (KLINGSHIRN, 2007).

O ZnO é um material multifuncional que tem sido investigado desde a década de 1930 (KLINGSHIRN, 2007); e um dos candidatos mais promissores para substituir o ITO devido à sua baixa toxicidade, abundância de material e baixo custo de produção, estabilidade em plasmas de hidrogênio e nos ciclos térmicos utilizados na produção de

dispositivos (DAS & RAY, 2003; SAHU & HUANG, 2006; LIN *et al.*, 2011; TOHSOPHON *et al.*, 2011).

Há diversos artigos relatando os avanços na síntese e aplicação de filmes finos semicondutores baseados em ZnO com grande potencial para substituição do ITO; com aplicações na área de optoeletrônica (PLA *et al.*, 2003; ONG *et al.*, 2005), como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores, células fotovoltaicas e memórias não-volátil (SONG *et al.*, 2013). Em especial, a utilização como células solares, tem crescido em áreas de aplicações que promovem o baixo consumo, por exemplo, relacionadas à telecomunicação, sinalização marítima e terrestre, eletrificação rural etc. (LUNAS, 2009). A qualidade das células solares depende fortemente da qualidade dos filmes TCOs, sendo necessária superfície rugosa, resistividade na faixa de $1 - 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ e boas propriedades ópticas (TOHSOPHON *et al.*, 2011).

Outras aplicações do ZnO incluem dispositivos de ondas acústicas (MELLOCH *et al.*, 1983), refletores de calor (DAS & RAY, 2003) e sensores para gases (USHIO *et al.*, 1994). Em sensores para gases, quando ocorre uma alteração na concentração de gás do ambiente há uma variação na condutividade elétrica, sendo os principais gases detectados por este dispositivo o CO₂, H₂, H₂S, álcoois e hidrocarbonetos (LUNAS, 2009). Além disso, os filmes nanoestruturados recentemente estudados possuem grande potencial para uma variedade de aplicações práticas, tais como transdutores piezoelétricos, guias de onda, sensores químicos, dispositivos opto-eletrônicos que emitem luz na faixa do ultravioleta e dispositivos funcionais spintrônicos (DJURISIC & LEUNG, 2006). Além da faixa espectral do ultravioleta, O ZnO também tem sido utilizado como material emissor na faixa azul no visível (BIXIA *et al.*, 2001).

Outras propriedades de ZnO favoráveis para aplicações eletrônicas incluem a sua estabilidade à radiação de alta energia e ao ataque químico úmido (LOOK, 2001). Essa resistência à radiação faz do ZnO um candidato adequado para aplicações espaciais (KUCHEYEV *et al.*, 2003). Ainda exemplos de aplicações industriais podem ser citados como desembaçadores transparentes de vidro de automóveis e avião, e em portas de geladeiras de supermercados que possuem um vidro condutor que se mantém desembaraçado quando sujeito a uma pequena diferença de potencial elétrico (LUNAS, 2009).

Como um óxido transparente condutivo, o ZnO dopado com Al [também descrito na literatura com o termo AZO (*Al-doped ZnO*)] mostra-se uma promessa para aplicações como emissores na faixa UV/azul e fotodetectores, bem como eletrônicos transparentes, sensores químicos e varistores (LU *et al.*, 2007). Em aplicações como células solares, na década de 90 já haviam trabalhos que relatavam o óxido de zinco dopado com alumínio com propriedades superiores ao óxido de zinco dopado com índio em termos de resistividade elétrica e transparência óptica (HARDING *et al.*, 1991; MARTÍNEZ *et al.*, 1997), sendo um grande diferencial a sua estabilidade química (YOO *et al.*, 2005) e térmica durante o processamento (MOSBAH & AIDA, 2012). Outro fator que favorece sua utilização são seus constituintes Zn e Al serem mais abundantes na natureza e menos tóxicos do que os constituintes do ITO (KLINGSHIRN, 2007).

As propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos filmes de ZnO são influenciadas por parâmetros como concentração da dopagem, temperatura do substrato, gás e a pressão na câmara de deposição e a rádio frequência (PARK *et al.*, 1997; IGASAKI & KANMA, 2001; LIN *et al.*, 2004; TOHSOPHON *et al.*, 2011). Ainda de acordo com os autores Igasaki & Kanma (2001) e Kim & Kim (2011); a cristalinidade, a rugosidade superficial, a energia de *gap* óptico são dependentes da pressão do gás

argônio. Diante disso, o objetivo principal foi analisar e comparar as propriedades ópticas de filmes transparentes e condutivos de ZnO e ZnO:Al, e o comportamento dessas propriedades com a variação da pressão do gás argônio durante a deposição, amparadas por análises estruturais e simulações computacionais. Nesse trabalho também procurou identificar o efeito *Burstein-Moss*, presente numa classe de semicondutores dopados.

Os filmes de ZnO:Al foram sintetizados sobre substratos de vidro e silício utilizando a técnica de RF *magnetron sputtering*. A escolha de 2% em peso de Al na dopagem do ZnO se deve a estudos reportados por outros autores como sendo a melhor condição para obter uma baixa resistividade ($\rho \sim 10^{-3}$ a $10^{-4} \Omega\text{cm}$) para esse tipo de filme (DAS & RAY, 2003; KWAK *et al.*, 2004; DAO *et al.*, 2009; MOSBAH & AIDA, 2012). O aumento excessivo do teor de Al faz com que ocorra um acréscimo no valor de resistividade e a redução na concentração de portadores de carga, isso devido ao aumento na desordem na rede de ZnO. Além disso, a excessiva dopagem de Al leva à formação de *clusters* não condutores de Al_2O_3 nos filmes, acionando armadilhas para portadores de carga (SHOROKHOVA *et al.*, 2012).

Para o estudo da morfologia dos filmes de ZnO:Al, foi usada a técnica de microscopia de força atômica. A cristalinidade e a composição química dos filmes foram investigadas através da técnica de difração de raios-X, com auxílio de resultados de espectroscopia Raman. Na caracterização óptica foi utilizada a técnica de transmitância e refletância óptica UV-Vis-NIR e fotoluminescência. Para simular a estrutura de bandas eletrônicas do ZnO e ZnO:Al foi utilizada Modelagem Computacional.

O trabalho está estruturado em 5 capítulos, sendo esse o Capítulo 1 onde se apresenta a relevância do material de estudo. No Capítulo 2, são abordadas as

propriedades estruturais, físicas e morfológicas com foco no ZnO. No Capítulo 3, são apresentadas as técnicas de deposição, caracterização e o modelo teórico adotado. No Capítulo 4, são apresentados os resultados e discussões sobre os dados coletados pelas diferentes técnicas utilizadas. As conclusões são apresentadas no Capítulo 5, seguido das referências.

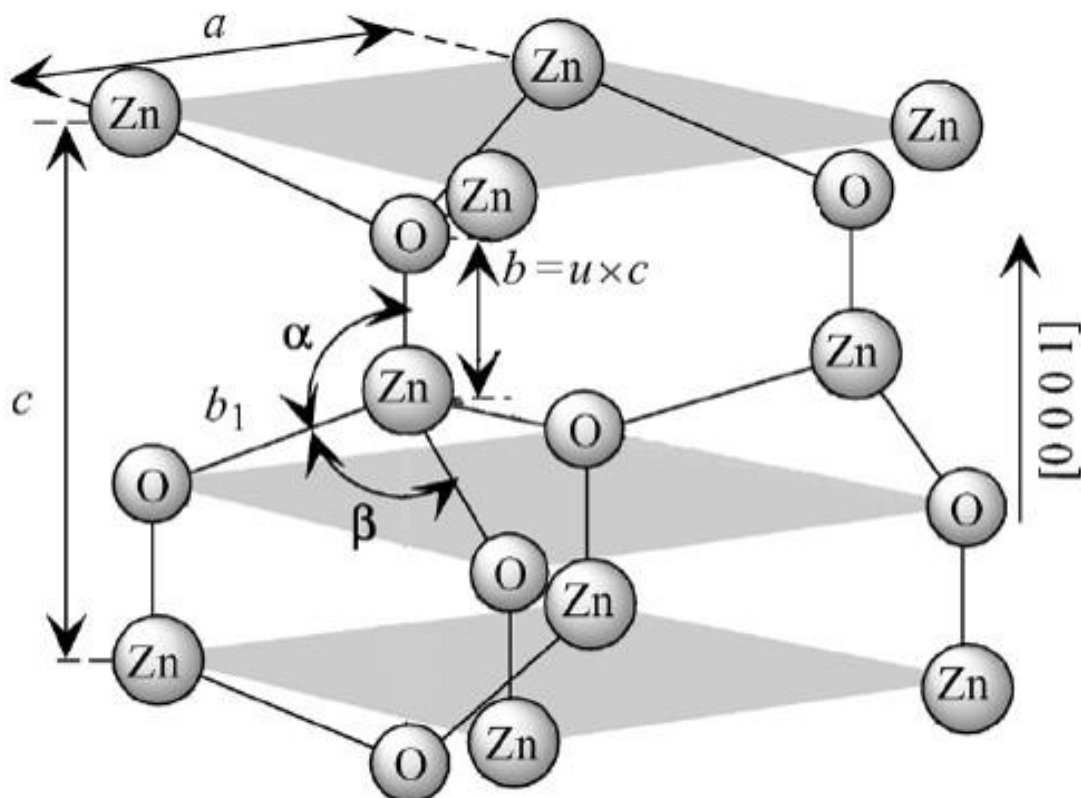
II. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, FÍSICAS E MORFOLÓGICAS

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

A maioria dos semicondutores do grupo II-VI cristaliza na estrutura hexagonal modificada (wurtzita) ou na estrutura cúbica de blenda de zinco. Embora estas estruturas possuam caráter iônico (representado por 55,11% da ligação entre os íons), cada cátion é rodeado por quatro ânions em coordenação tetraédrica típica de ligações covalentes (PERES, 2007). A diferença entre as duas estruturas cristalinas é que a blenda de zinco é cúbica enquanto que a wurtzita possui uma distorção do cubo na direção [111], geralmente considerada como sendo a direção z na wurtzita (LITTON *et al.*, 2011).

Em temperatura ambiente o ZnO é encontrado na forma de estrutura cristalina wurtzita, a qual é a mais estável termodinamicamente (PERES, 2007). Esta estrutura pode ser vista na Figura 1.

Figura 1: Representação esquemática da estrutura wurtzita de ZnO.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte MORKOÇ & OZGUR, 2009.

A célula unitária possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z (JAFPE & HESS, 1993; MARANA, 2009). Os valores encontrados para os parâmetros de rede para o ZnO são $a = 0,3249$ nm e $c = 0,5206$ nm (PERES, 2007). A estrutura wurtzita pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 na notação de Schoenflies e $P6_3mc$ na notação de Hermann-Mauguin, tendo a razão entre $c/a = 1,633$ nm; para o ZnO este valor está próximo de uma célula hexagonal, cujo valor teórico da razão entre c/a é aproximadamente 1,60 (MORKOÇ & OZGUR, 2009).

A constante interna u pode ser expressa em função dos parâmetros externos a e c como segue (MORKOÇ & OZGUR, 2009):

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (1)$$

O comprimento de ligação do vizinho mais próximo ao longo da direção c (expresso por b) e externo ao eixo c (expresso por b_1) podem ser calculados (MORKOÇ & OZGUR, 2009):

$$b = c u \quad (2a)$$

$$b_1 = \sqrt{\frac{1}{3} a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (2b)$$

Os ângulos de ligação são dados por (MORKOÇ & OZGUR, 2009):

$$\alpha = \frac{\pi}{2} + \arccos \left[\left(\sqrt{1 + 3 \left(\frac{c}{a}\right)^2 \left(-u + \frac{1}{2}\right)^2} \right)^{-1} \right] \quad (3a)$$

$$\beta = 2 \arcsin \left[\left(\sqrt{\frac{4}{3} + 4 \left(\frac{c}{a} \right)^2 \left(-u + \frac{1}{2} \right)^2} \right)^{-1} \right] \quad (3b)$$

O volume da célula unitária também pode ser medido em função dos parâmetros a e c , sendo (MARANA *et al.*, 2009):

$$V = \frac{3^{\frac{1}{2}}}{2} a^2 \cdot c \quad (4)$$

Os valores encontrados para os parâmetros de rede e os demais parâmetros que são calculados a partir dos mesmos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos encontrados e calculados para o ZnO.

Parâmetro	Valor encontrado
a	0,3249 nm (PERES, 2007)
c	0,5206 nm (PERES, 2007)
c/a	1,6023
u	0,3798
b	0,1977 nm
b₁	0,1978 nm
α	110,49°
β	122,75°
V	0,0476 nm ³

Fonte: PERES, 2007; O autor.

O eixo [0001] aponta da face do plano O para o plano de Zn e corresponde a direção positiva de z, portanto, a polaridade do cátion para o ânion é designada como – Zn e quando ocorrem do ânion para o cátion a polaridade é – O. Os íons de cargas opostas produzem superfícies positivamente carregadas terminadas em Zn e negativamente carregadas em O. Independentemente dos substratos e métodos de crescimento, os filmes de ZnO tendem a crescer com a direção [0001] de modo a minimizar a energia livre de superfície (PERES, 2007).

Esta estrutura composta por íons de O^{2-} e Zn^{2+} forma um grande número de planos coordenados de maneira tetraédrica e orientados em apenas uma direção de modo alternado (WANG, 2004). Nessas estruturas com ligações químicas covalentes ocorre a hibridização sp^3 , porém, o ZnO tem apresenta uma parcela significativa de ligação iônica (~55%) (KLINGSHIRN, 2007). Muitas das propriedades de ZnO são baseadas em sua polaridade, como por exemplo, crescimento, rugosidade, defeitos, piroeletricidade e piezeletricidade e são importantes para caracterização óptica do material (PERES, 2007). A Tabela 2 apresenta as principais propriedades do ZnO com estrutura wurtzita.

Tabela 2 – Propriedades do ZnO.

Propriedade	Valor encontrado
Densidade	5,606 g/cm ³
Fase estável	wurtzita
Ponto de fusão	1975 °C
Constante dielétrica	8,656
Índice de refração (visível)	2,008; 2,029
Energia do gap	3,4 eV gap (direto)
Energia de ligação do éxciton	60 meV

Fonte: PEARTON *et al.*, 2005; PERES, 2007; KLINGSHIRN, 2007.

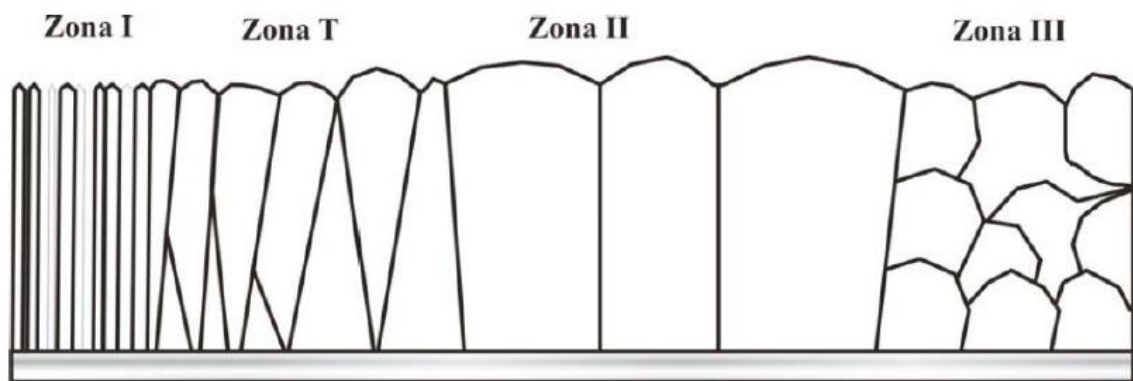
O óxido de zinco é um óxido anfótero, ou seja, de caráter intermediário entre ácido e básico. É praticamente insolúvel em água e álcool, mas é solúvel (degradado) na maioria dos ácidos, como o ácido clorídrico. O ZnO reage lentamente com os ácidos graxos em óleos, para produzir os carboxilatos correspondentes, tais como o oleato ou estearato. Bases também degradam o sólido para dar zincatos solúveis (NICHOLSON & PARKER, 1998). O ZnO se decompõe em vapor de zinco e oxigênio apenas em torno de 1975 ° C, mostrando a sua considerável estabilidade (GREENWOOD, 1997).

O ZnO é um material relativamente macio, com dureza aproximada de 4,5 na escala de Mohs (HERNANDEZBATTEZ *et al.*, 2008); e tem um alto valor de tensor piezelétrico comparável ao de materiais como GaN e AlN. Esta propriedade faz com que seja um material tecnologicamente importante para muitas aplicações piezelétricas (DAL CORSO *et al.*, 1994).

2.2 MORFOLOGIA

Para explicar a morfologia de filmes crescidos pelo método *sputtering* (técnica será demonstrada na seção 3.2) é utilizado o modelo de Thornton, que correlaciona a estrutura de grão com a morfologia desses filmes. O crescimento da estrutura ocorre em quatro zonas diferentes, denominadas Zona I, Zona T, Zona II e Zona III, apresentados na Figura 2 (THORNTON, 1974).

Figura 2: O desenvolvimento da estrutura de grão segundo o modelo de Thornton.



Fonte: FERREIRA, 2008

- Na Zona I ocorre o desenvolvimento de estruturas de grão na forma de estreitas colunas. Ela ocorre em temperaturas baixas ($0 < T_s/T_m < 0,2$), onde os símbolos T_s e T_m correspondem respectivamente à temperatura do substrato e a temperatura do ponto de fusão do material que se quer depositar. A estrutura evolui homogeneamente com a espessura do filme (THORNTON, 1974; SILVA, 2012).
- A Zona T é caracterizada por uma zona de transição, onde são desenvolvidas estruturas de grão como se fossem pequenas ilhas aglomeradas. Os grãos apresentam um perfil lateral próximo a um V. Este tipo de estrutura de grão ocorre devido a um

aumento da difusão na superfície, que está relacionado com o fato da Zona T ocorrer num intervalo de maior temperatura ($0,2 < T_s/T_m < 0,4$) (THORNTON, 1974; SILVA, 2012).

- Na zona II é favorável o crescimento de grãos maiores a custa de grãos menores, a estrutura cresce numa mesma direção na forma de largas colunas. A temperatura do substrato é alta ($T_s/T_m > 0,4$) e conseqüentemente começa a dominar o efeito de migração dos contornos de grãos (THORNTON, 1974; SILVA, 2012).

- Na zona III o crescimento dos grãos é bloqueado devido à alta concentração de impurezas no substrato e o desenvolvimento sucessivo de sítios de nucleação, dando origem aos grãos globulares que são orientados aleatoriamente. É caracterizada por uma região de maior temperatura (THORNTON, 1974; SILVA, 2012).

A morfologia do filme afeta a rugosidade superficial e conseqüentemente o comportamento mecânico, e no caso dos óxidos transparentes condutivos também influencia nas propriedades ópticas e elétricas do material (LIN *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2011; SILVA, 2012).

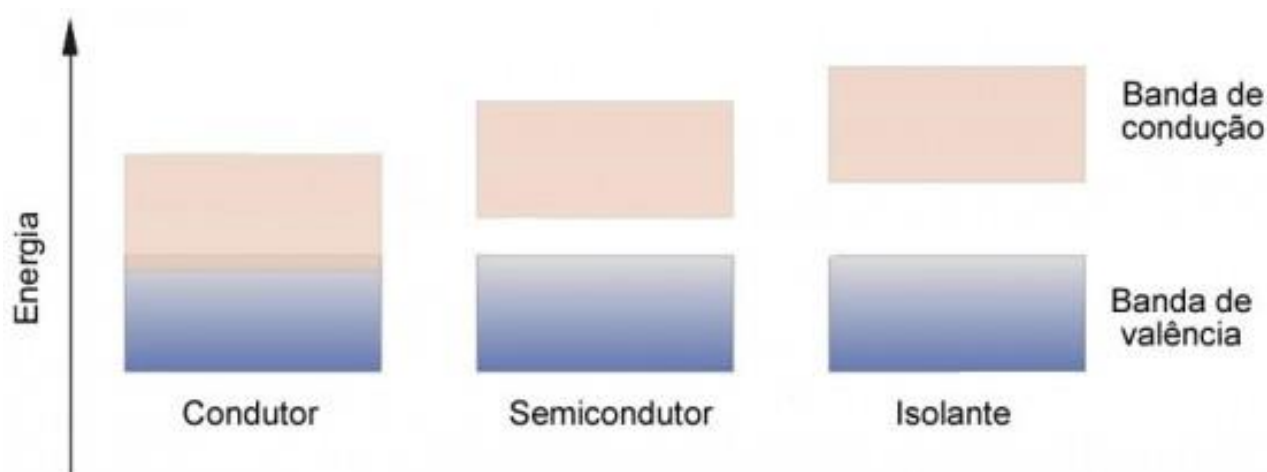
Os TCOs crescidos por *sputtering* apresentam um crescimento dos filmes de forma diferenciada em relação aos metais no qual a teoria de Thornton foi baseada (KLUTH *et al.*, 2003). No caso do ZnO:Al, Kluth *et al.* (2003) propõem um modelo modificado de Thornton que será apresentado e discutido na seção de resultados.

2.3 ESTRUTURA DE BANDAS ELETRÔNICAS E DINÂMICAS DE REDE

Sendo o óxido de zinco um semiconductor, nessa seção é feita uma abordagem qualitativa do modelo de bandas de energia.

No modelo de bandas de energia de um sólido considera-se um grande número de átomos que se encontram inicialmente separados um dos outros, que subsequentemente agrupados e ligados, se ordenam e formam o arranjo atômico que é encontrado no material cristalino. À medida que esses átomos interagem uns com os outros, os elétrons são perturbados pelos elétrons e pelos núcleos dos átomos vizinhos (CALLISTER, 2006). Para uma grande quantidade de átomos interagindo, há uma grande quantidade de níveis de energias distintos de cada átomo próximos uns dos outros, formando uma “banda de energia” (LUNAS, 2009). Normalmente, as energias que estão dentro desses espaçamentos entre bandas não são assumidas pelos elétrons (CALLISTER, 2006); e são chamadas de bandas de energia proibidas (LUNAS, 2009). As propriedades elétricas de um material sólido são consequência da sua estrutura de bandas, classificando os materiais em condutores, isolantes ou semicondutores (CALLISTER, 2006), conforme mostra a Figura 3.

Figura 3: Esquema simplificado de representação das bandas de energia para Condutor, Semicondutor e Isolante.



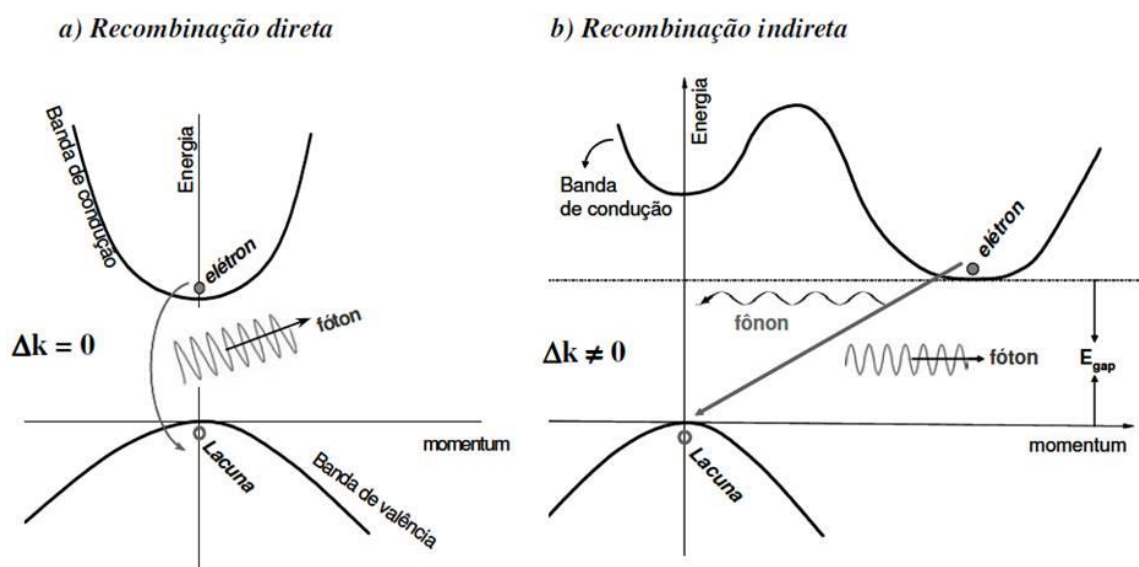
Fonte: LIRA, 2015.

A Banda de Valência (BV) corresponde as bandas de energia permitidas completamente ocupadas por elétrons e a Banda de Condução (BC) são as bandas permitidas parcialmente preenchidas por elétrons; e a banda proibida é determinada pelo espaçamento mínimo de energia entre a banda de valência e a banda de condução (LUNAS, 2009).

Os elétrons para se tornarem livres devem ser promovidos além do espaçamento entre as bandas de energia, para estados vazios na parte inferior da banda de condução (CALLISTER, 2006); para que isso ocorra é necessário uma fonte de excitação que forneça a mesma energia que esse espaçamento de bandas e que essa energia seja maior que a energia de Fermi (LUNAS, 2009). A diferença entre semicondutores e isolantes está na magnitude do espaçamento entre as bandas de valência e condução, como pode ser observada na Figura 3 (LUNAS, 2009).

Os semicondutores podem ser classificados em semicondutores de *gap* direto e *gap* indireto. A Figura 4 representa esses esquemas de recombinação em semicondutores.

Figura 4: Recombinação direta (a) e indireta (b) em semicondutores.

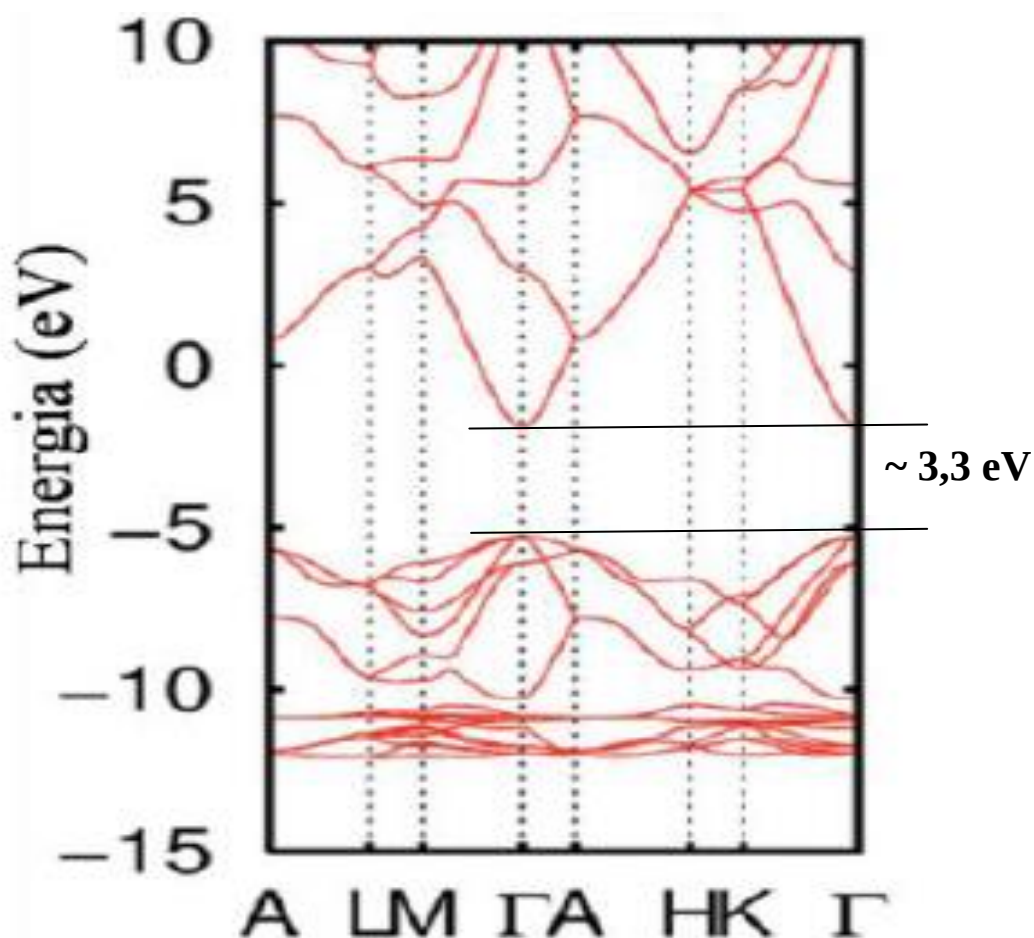


Fonte: SIAS, 2006.

O semicondutor de *gap* direto tem o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrendo no mesmo ponto de alta simetria da Zona de Brillouin (eixo k), e quando elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, os mesmos podem retornar para banda de valência promovendo a emissão de um fóton. O semicondutor de *gap* indireto tem o mínimo da banda de condução em posição diferente no eixo k em relação ao máximo da banda de valência, o que faz necessário que seja emitido um fóton conjuntamente com um fônon e, portanto a probabilidade de emissão diminui (GIROTTI, 2012).

O ZnO é um forte candidato de semicondutor para aplicações optoeletrônicas que operem na região do ultravioleta porque trata-se de um *gap* direto e largo para um mesmo ponto na Zona de Brillouin, isto é ponto Γ no espaço de momentos, região de principal interesse nesse trabalho (KLINGSHIRN, 2007; PERES, 2007). O ZnO possui um intervalo de energia entre a base da banda de condução e o topo da banda de valência (*band gap*) na ordem de 3,3 eV (DIAS, 2005). A Figura 5 representa essa estrutura de bandas para o ZnO na forma wurtzita.

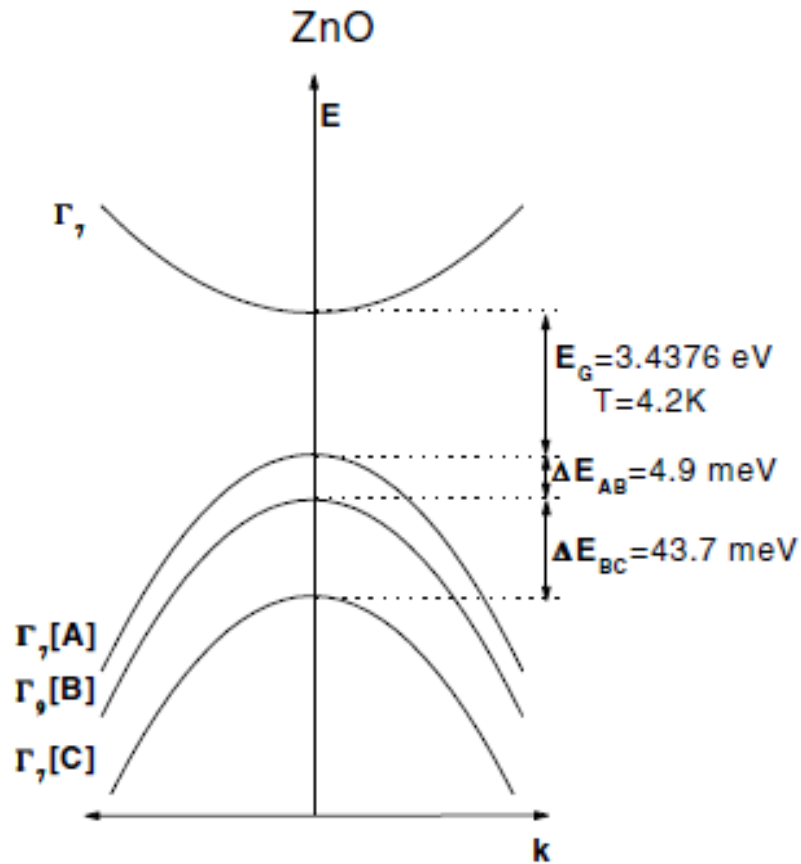
Figura 5: Estrutura de bandas do ZnO na fase wurtzita.



Fonte: MARTINS, 2008.

A banda de condução é formada pelos estados 4s dos átomos de Zn^{2+} ou estados antiligantes hibridizados sp^3 e a banda de valência é originada a partir dos orbitais 2p ocupados de átomos de O^{2-} ou orbitais ligantes sp^3 (KLINGSHIRN, 2007). A banda de valência, por ação do campo cristalino e da interação spin-órbita, desdobra-se em três estados denominados A (Γ_7^v); B (Γ_9^c) e C (Γ_7^v) construída a partir dos estados 2p dos átomos de O e 3d dos átomos de Zn. A banda de condução que é construída a partir dos estados 4s dos átomos possui simetria Γ_7^c (MEYER, 2004; WAGNER, 2005). A Figura 6 ilustra o desdobramento da estrutura de bandas eletrônicas do ZnO no ponto Γ .

Figura 6: Ilustração da estrutura de bandas do ZnO hexagonal.



Fonte: MEYER, 2004.

Quando fótons com energia superior ao *gap* incidem sobre o semiconductor, os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Os portadores podem atrair-se mutuamente, constituindo os chamados éxcitons (PERES, 2007).

Posteriormente a excitação óptica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, o processo de relaxação mais simples consiste no aniquilamento do éxciton (PERES, 2007). Essa recombinação ocorre em energias inferiores ao *gap*, e os valores experimentais para a energia de ligação para os éxcitons no ZnO correspondem a 60 meV, um dos valores mais altos para semicondutores, assegurando emissões excitônicas mais eficientes em temperaturas mais altas (LEE et

al., 2005) e que conduzem a pesquisas sobre laser e em temperaturas superiores a temperatura ambiente (PERES, 2007). O estudo dessa recombinação de éxcitons no ZnO tem sido bastante investigado utilizando a técnica de fotoluminescência.

2.4 FORMAÇÃO DE DEFEITOS E DOPAGEM NO ZnO.

Por possuir uma estrutura relativamente aberta, o óxido de zinco na forma wurtzita apresenta facilidade em incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, o que acaba gerando defeitos na rede cristalina. Estes também podem ser formados por processo de migração de átomos do próprio composto para os interstícios do reticulado cristalino, sendo desta maneira, denominados de defeitos intrínsecos. Estes defeitos intrínsecos presentes na estrutura cristalina do óxido de zinco caracterizam-no como um semicondutor do tipo-n (FERREIRA, 2008). O ZnO absorve radiação ultravioleta devido a transições eletrônicas entre as bandas. Por outro lado, ele está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCOs), uma vez que é transparente à luz visível e eletricamente condutivo quando dopado (HARTNAGEL *et al.*, 1995; HIRAMATSU *et al.*, 1998; YAMAGUCHI *et al.*, 2002).

A presença de impurezas na rede cristalina pode produzir diferentes tipos de defeitos. Há defeitos intersticiais, vacâncias, antisítios, substitucionais e pares de defeitos Frenkel, apresentados a seguir e extraídos da referência Wagner (2005).

- **Intersticiais.**

A impureza (átomo A) ocupa posições entre os sítios da rede, denotados por A_i (exemplos, Zn_i , O_i).

- **Vacâncias.**

A saída de um átomo da rede resulta numa vacância, denotados por V_A (exemplos, V_{Zn} , V_o).

- **Substitucionais.**

Um átomo da rede A é substituído por uma impureza C . Essa impureza pode formar um aceitador ou doador. São denotados por C_A (exemplo, Ga_{Zn}).

- **Antisítios.**

Um átomo A ocupa a posição de outro átomo B na rede. Antisítios são denotados por A_B (exemplos, Zn_o , O_{Zn}).

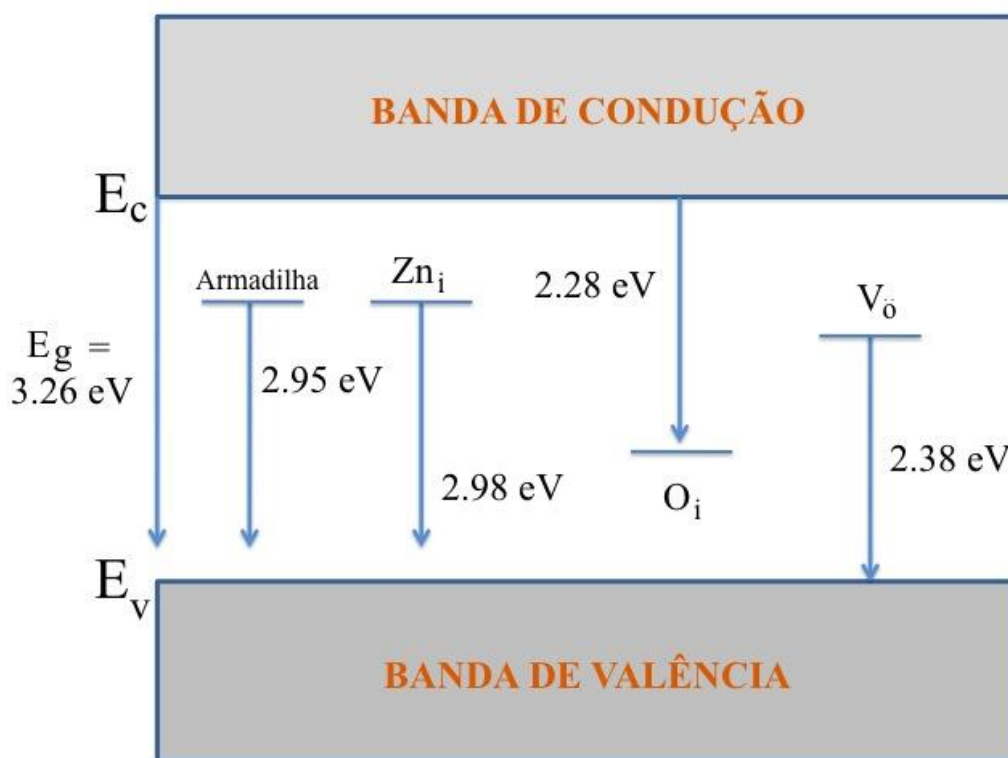
- **Pares de defeitos Frenkel.**

O átomo A é deslocado de um sítio na rede para um local intersticial formando um complexo nas proximidades. Os pares de defeitos são denotados por $V_A - I_A$ (exemplo, $V_{Zn} - I_{Zn}$).

Tradicionalmente são reportados na literatura dois defeitos principais para o ZnO; os defeitos intrínsecos causados pela perda de oxigênio originando vacância de oxigênio (V_o) ou através da migração de átomos de zinco (Zn_i) para o interstício do retículo cristalino, originando uma vacância de zinco (V_{Zn}) (SONG, 2008). Contudo, não há uma discussão na literatura sobre qual defeito é predominante (CHAVES, 2014). Park *et al.* (2012) sugerem, por exemplo, que a baixa resistividade elétrica deve ser atribuída ao aumento das vacâncias de oxigênio.

A Figura 7 representa, de acordo Kuriakose *et al.* (2009), uma proposta de posições energéticas de alguns tipos de defeitos que ocorrem no ZnO dentro da banda de energia proibida.

Figura 7: Ilustração de defeitos presentes no ZnO com sua respectiva posição energética dentro da banda proibida.



Fonte: KURIAKOSE *et al.*, 2009.

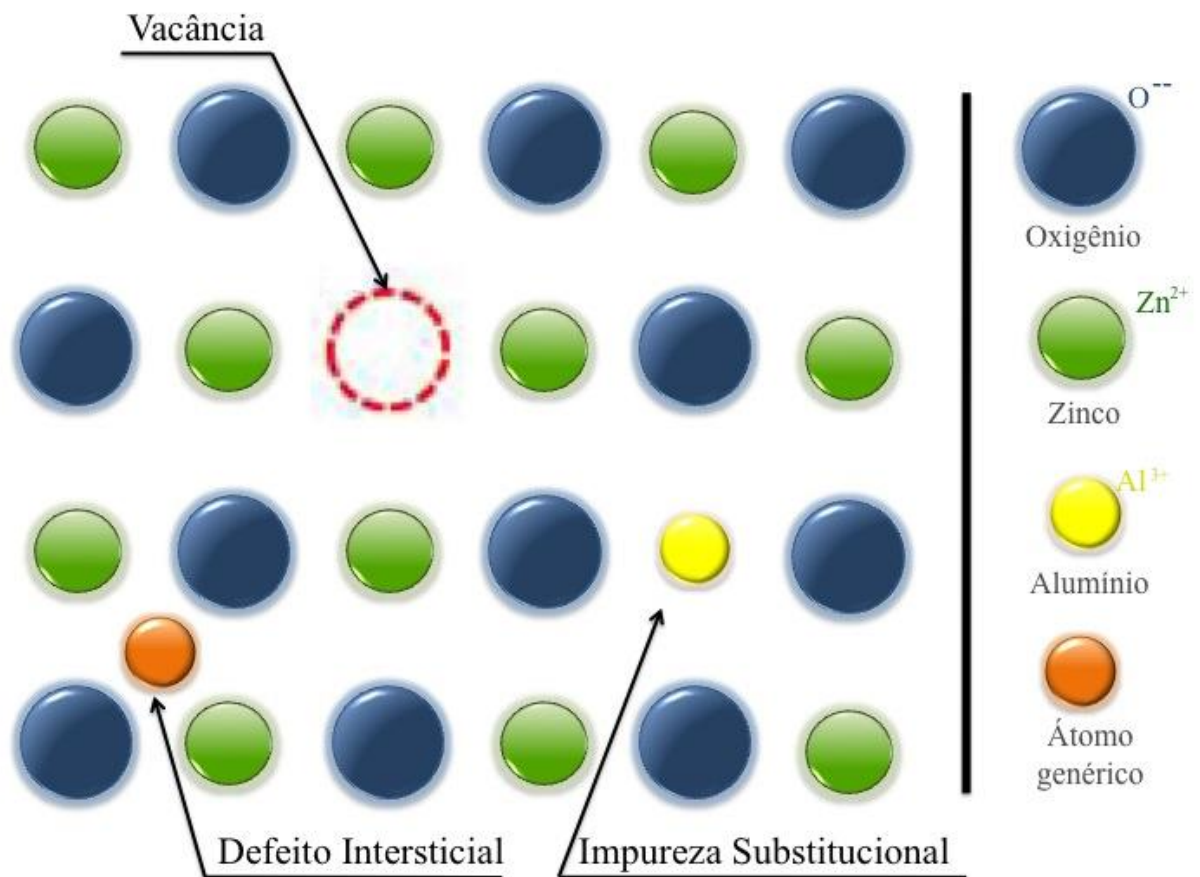
Muitas das propriedades dos materiais são profundamente influenciadas pela presença de impurezas. Consequentemente, é importante ter conhecimento sobre os papéis que elas representam ao afetar o comportamento dos materiais. Podem ser mencionados exemplos como ligas metálicas, dispositivos eletrônicos ou ainda materiais dielétricos, que podem ter aplicação como meio ativo para laser, somente quando são sintetizados com determinada impureza intencional. Alguns desses fenômenos inerentes ao meio, mais tipicamente relacionados com transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais que o material possui, podem ser provenientes de impurezas ou do meio hospedeiro (SIU LI, 2000).

Por exemplo, com intuito de diminuir a resistividade elétrica dos filmes de ZnO, tem-se usado diferentes tipos de dopantes dos grupos III e IV, tais como: B, Ge, Ti, Al, Ga, In. Os tamanhos destes átomos podem gerar torção e/ou formar lacunas na rede matricial e a grande variedade de propriedades eletrônicas podem trazer uma tendência de situações inusitadas para as propriedades semicondutoras como um todo, bem como outras dopagens de elementos com flutuação de valência tais como Fe, Co e Mn (FERREIRA, 2008; CAMPOS, 2010).

Os íons de Al^{3+} (0,54 Å) e Ga^{3+} (0,62 Å) são considerados os melhores dopantes por possuírem raios iônicos próximos ao raio do íon Zn^{2+} (0,74 Å) (FERREIRA, 2008). As proporções (em átomos) de metais dopantes para o metal matricial é de 1% a 5% (FERREIRA, 2008; CAMPOS, 2010).

A dopagem do ZnO por átomos de Al se dá pela substituição entre um átomo de Al por um átomo de Zn em sua rede hexagonal ou pela migração para uma região não cristalina do contorno de grão, formando ligações entre Al-O. Grande parte destes átomos é capaz de substituir o Zn^{2+} ao se ionizar até Al^{3+} . Assim, os átomos de alumínio tem uma grande participação na rede cristalina atuando como íons substitutivos. Desta forma há origem de um elétron livre para cada átomo de Al (YU *et al*, 2005; CHAVES, 2014). A formação de defeitos em ZnO e o processo de dopagem por átomos de Al está ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do ZnO.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte CHAVES, 2014.

As impurezas intrínsecas e extrínsecas formam níveis de defeitos que podem acionar doadores e aceitadores e determinar se o material é um semiconductor do tipo n ou tipo p (WAGNER, 2005). Para uma dopagem tipo- n deve-se escolher substituir os átomos de Zn ou O com átomos que possuem um elétron a mais em sua última camada em relação aos átomos que substituem. Consequentemente os elementos do grupo III como Al, Ga e In estão entre os doadores eficientes na substituição dos cátions de Zn de acordo com a relação (KLINGSHIRN, 2007):

$$D^0 \Leftrightarrow D^+ + e \quad (5)$$

Onde D^0 e D^+ são os doadores neutros e ionizados, respectivamente. São obtidos em ZnO:Al ou ZnO:Ga concentrações de elétrons superiores a 10^{20} cm^{-3} mesmo à temperatura ambiente, em um gás de elétrons degenerado na banda de condução. O gás de portadores degenerados é caracterizado pelo fato de a energia de Fermi estar localizada na banda e não mais no intervalo entre as bandas (KLINGSHIRN, 2007). Os filmes de ZnO dopados com Al apresentam uma condutividade tipo-n devido essa contribuição extra de portadores livres via a substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Al^{3+} (SONG, 2008). A outra possibilidade dopagem tipo n é de elementos grupo VII no sítio do ânion. Embora esta combinação seja conhecida por ser muito eficiente, tem sido menos investigada para o ZnO (KLINGSHIRN, 2007).

III. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FILMES FINOS

Materiais crescidos com espessura que chegam até aproximadamente 1 μm , sobre um substrato, através de um conjunto de técnicas de deposição, recebem o nome de filmes finos. Cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e desvantagens, levando-se em consideração o material a ser depositado (metal, semi-metal, óxidos etc) e o substrato de interesse (vidro, silício monocristalino, safira, etc) (BIMBERG *et al.*, 1999).

Quanto aos métodos de síntese, os filmes finos de ZnO têm sido fabricados através de diversos tipos de técnicas, tais como evaporação térmica (NAKANISHI *et al.*, 1999) ablação a laser (JIN *et al.*, 2001), MOCVD (do inglês *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) (YAMAGUCHI *et al.*, 2002; DJURISIC & LEUNG, 2006), CVD térmico (SOULETIE & WESSELS, 1988; OGAWA *et al.*, 1990), epitaxia por feixe molecular (SIAH, 2000; IWATA *et al.*, 2000), *sputtering* por RF (HINZE & ELLMER, 2000; KUMAR, 2006), e em menor escala, o PECVD (LI *et al.*, 2003; ROBBINS *et al.*, 2004).

Por exemplo, os filmes finos obtidos para serem aplicados como diodos de emissão de luz orgânicos (chamados de OLEDs) requerem eletrodos transparentes e condutivos, tanto para a injeção de portadores de carga quanto para não bloquear a

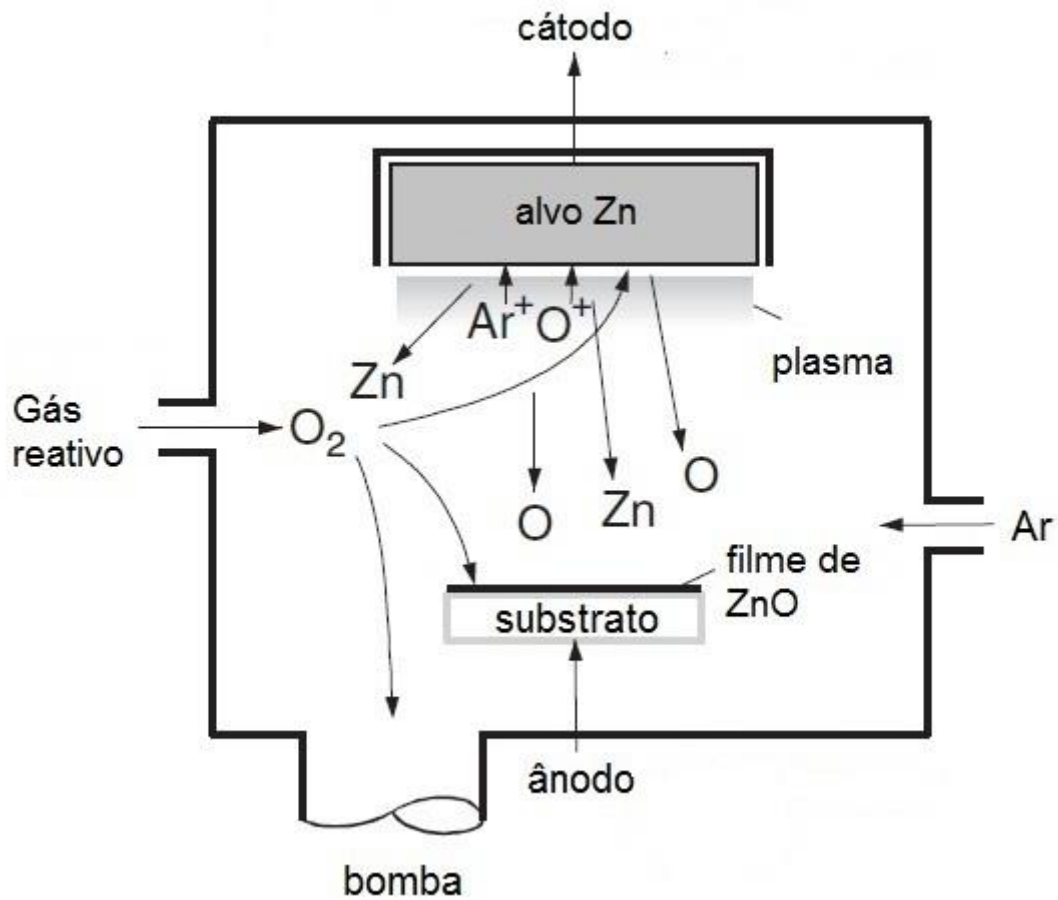
saída da luz emitida. Nesse caso, técnicas de deposição e tratamento com temperaturas baixas, nas quais se acentua as diversas técnicas a plasma, se tornam essenciais para o progresso tecnológico nesta área da optoeletrônica (ONG *et al.*, 2005).

3.2 MAGNETRON SPUTTERING

O *sputtering* é uma das técnicas mais utilizadas para obtenção de filmes metálicos e semicondutores, por se tratar de um método simples, versátil, de baixo custo e que pode operar em baixas temperaturas, sendo o método preferido em relação a outras técnicas como sol-gel e deposição química (OZGUR, 2005; LEITE, 2011). O *sputtering* é considerado o método mais favorável entre os outros meios de deposição por obter filmes finos de TCOs de forma uniforme e com alta taxa de deposição (SAHU & HUANG, 2006). De acordo com Nsinama & Samiji (2012) apud Dao *et al.* (2009) filmes finos de ZnO: Al têm sido preparados por *magnetron sputtering*, pois comparado com outros métodos de deposição, têm apresentado vantagens tais como baixas temperaturas do substrato, boa adesão do filme ao substrato, densidade elevada, boa controlabilidade e estabilidade do processo.

A técnica de *sputtering* é um processo físico. O processo ocorre dentro de uma câmara ultravácuo que em seu interior consiste de dois eletrodos dispostos paralelamente (PEREIRA, 2012). Na Figura 9 pode ser visto o esquema do sistema de vácuo onde ocorre o processo.

Figura 9: Esquema do processo de *sputtering*.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte SZYSZKA, 2010.

De forma geral, o cátodo é composto do material a ser corroído (alvo); o ânodo compreende o porta-substrato; e as paredes da câmara de deposição permanecem aterradas (PEREIRA, 2012). A técnica consiste em aplicar uma descarga elétrica em um gás inerte, geralmente o argônio, gerando o processo de ionização do gás e consequentemente uma descarga luminescente (plasma) (ROSA, 2013). Esse plasma contém íons positivos, elétrons e espécies neutras (PEREIRA, 2012). Durante o processo, íons positivos energéticos são formados e acelerados pelo potencial elétrico em direção à superfície do material a ser depositado (alvo) (ROSA, 2013). Os átomos ejetados da superfície são arrancados através da transferência de momento linear na

colisão do íon positivo com os átomos da superfície do alvo, que ao ganharem energia conseguem se desprender da superfície (CHAVES, 2014). Assim, as partículas ejetadas vão para todas as direções e, parte dessas chegam ao substrato onde se condensam formando o filme (ROSA, 2013).

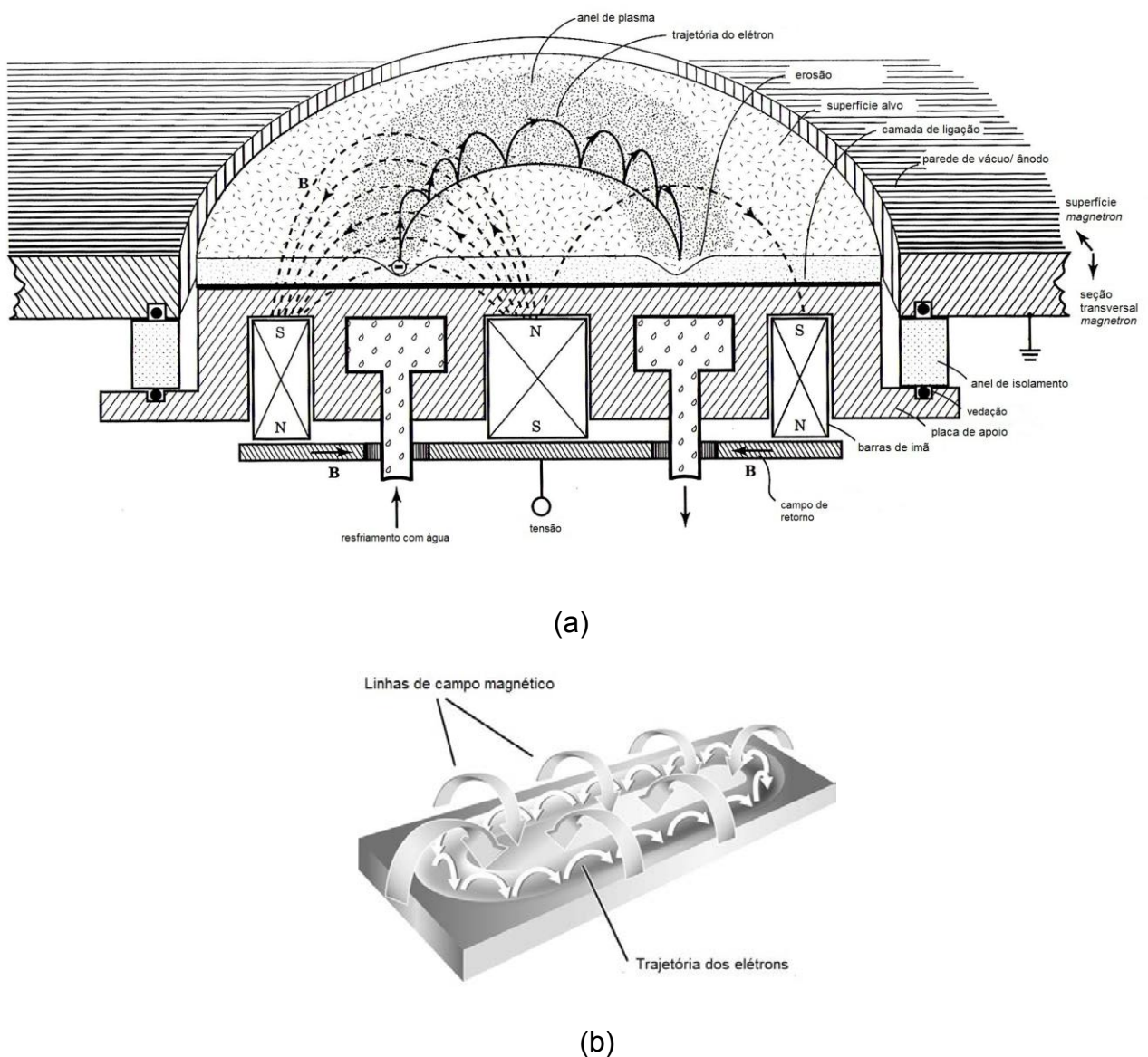
O processo de *sputtering* apresenta vantagens como a possibilidade de diversos tipos e tamanhos de substrato; utilização tanto de alvos sólidos quanto líquidos, temperaturas coerentes com aplicações tecnológicas, e facilidade de incorporar elementos gasosos desejáveis, conhecido como *sputtering* reativo (LEITE, 2011; PEREIRA, 2012). Nessa técnica normalmente se utiliza uma fonte DC (corrente contínua) ou AC (corrente alternada) para a geração do campo elétrico (SILVA, 2012). As implementações mais significativas foram à aplicação de campos magnéticos e a de fontes de radiofrequência (RF), tendo a finalidade de aumentar a ionização no processo (FERREIRA, 2008).

No processo *sputtering* utilizando de radiofrequência (*RF sputtering*), o cátodo é conectado a uma fonte de corrente alternada em alta frequência, normalmente 13,56 MHz, fazendo com que a polarização do alvo seja alternada (CHAVES, 2014), ou seja, não há um carregamento do alvo devido à contínua retirada de elétrons e, portanto, o alvo recebe constantemente uma descarga de elétrons e retorna a assumir o papel de cátodo durante o processo (LEITE, 2011; PEREIRA, 2012).

Ainda com o objetivo de aumentar a eficiência de ionização e consequentemente o bombardeamento do alvo, utiliza-se de uma configuração denominada *magnetron sputtering* no qual se faz o uso de um campo magnético gerados por ímãs permanentes ou eletroímãs colocados estrategicamente no cátodo (ROSA, 2012), conforme a Figura 10 (a). Os elétrons deixam o alvo e são acelerados pelo campo elétrico perpendicular. Sua velocidade é inicialmente perpendicular ao alvo, mas pela

ação da força magnética adquirem uma componente paralela ao plano xy (plano da página), aumentando sua trajetória nas proximidades da superfície do alvo (PEREIRA, 2012). Portanto, os elétrons ficam confinados nessa região de plasma e são defletidos em trajetórias helicoidais devido às linhas de campo (ROSA, 2012), conforme a Figura 10 (b).

Figura 10: (a) Ilustração do processo de *magnetron sputtering* e (b) a perspectiva da trajetória dos elétrons.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte a) ELLMER, 2008 e b) BRAUER, 2010.

Esse percurso espiralado realizado pelo elétron aumenta seu livre caminho médio, e a probabilidade de colisões entre os elétrons e os átomos do gás aumentam significativamente, ocorrendo assim, um aumento na eficiência de ionização (CHAVES, 2014). Durante estas colisões, os elétrons perdem velocidade, porém, a ação do campo elétrico acelera-os novamente antes de atingir a superfície do alvo, fazendo com que os elétrons voltem a descrever novamente o percurso helicoidal, resultando em um bombardeamento eficaz e localizado (ELEUTÉRIO FILHO, 1991; CHAVES, 2014).

A técnica de *magnetron sputtering* apresenta algumas vantagens em relação ao método convencional. No método convencional a ionização é prejudicada porque muitos elétrons energéticos são perdidos devido a choques com substrato, com a parede da câmara, recombinações químicas e com contato com o ânodo, portanto, prejudicando a deposição do filme. No método *magnetron sputtering* ocorre uma elevada taxa de deposição, podendo ser de 1000 a 10000 vezes superior ao método convencional, além de uma boa aderência do filme depositado sobre o substrato e a densidade do filme equivalente à densidade do alvo (ELEUTÉRIO FILHO, 1991; ROSA, 2012; SILVA, 2012; CHAVES, 2014).

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho os filmes finos de ZnO:Al foram depositados sobre a superfície de lâminas de vidro e de silício. No caso do substrato de vidro, foram utilizadas lâminas de microscopia da marca *Precision* com dimensões de 26 x 76 mm² e 1 mm de espessura, as quais foram recortadas em dimensões de 26 x 38 mm² para facilitar a caracterização. O procedimento de limpeza foi realizado em uma cuba ultrassônica

(Ultrasonic clear CBU-100). Por fim, os substratos foram secos individualmente através de um soprador térmico (HL 1500 Steinell) e acondicionado em placas de Petri (CHAVES, 2014).

No caso do substrato de silício, foram utilizadas placas de 100 mm de diâmetro, embaladas a vácuo, posteriormente recortadas em aproximadamente 5 mm x 5 mm, e sem o processo de limpeza.

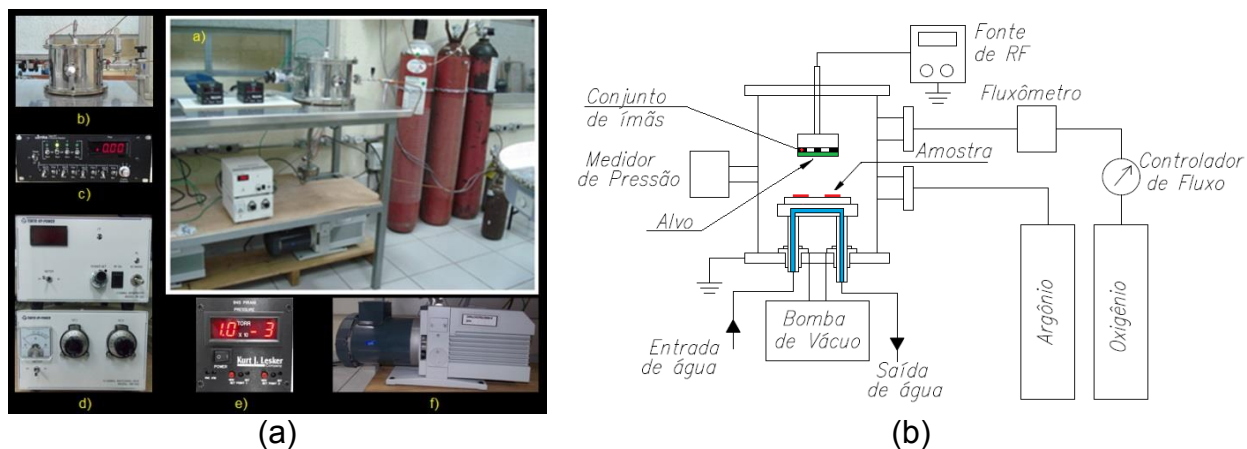
3.4 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Para a síntese dos filmes finos de ZnO e ZnO:Al foi utilizado um sistema de RF *magnetron sputtering*, utilizando de um alvo metálico em formato de disco com dimensões de 75 mm de diâmetro e 2 mm de espessura fornecido pela empresa *Votorantim Metais*. A sua composição é constituída de 100% de zinco para o ZnO e 98% de zinco e 2% de alumínio em peso atômico para o ZnO:Al (CHAVES, 2014).

O sistema de deposição é composto por uma câmara cilíndrica de aço inox 304, com proporções de 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Internamente este reator é constituído de dois eletrodos paralelos entre si, sendo o eletrodo superior o porta alvo com dimensões de 75 mm de diâmetro e o eletrodo inferior o porta amostra com dimensões de 100 mm de diâmetro, separados por uma distância de 20 mm. No processo foi utilizado gás argônio como gás do processo e gás oxigênio para formação do óxido (CHAVES, 2014).

Este sistema pode ser visto na Figura 11(a). Para uma melhor compreensão e entendimento do sistema foi proposto um desenho para ilustrar a área interna do reator e seus componentes, o qual pode ser visto na Figura 11(b).

Figura 11: A fotografia (a) mostra o sistema de deposição utilizado para a obtenção dos filmes de ZnO:Al, a imagem a) mostra o sistema de sputtering completo, b) câmara de deposição, c) fluxômetro, d) rádio frequência, e) medidor de pressão e f) bomba de vácuo. O desenho (b) ilustra a parte interna do reator e a localização de cada componente do sistema.



Fonte: SILVA, 2012; ROSA, 2013; CHAVES, 2014.

Para aumentar a eficiência de bombardeamento e o confinamento do plasma foi utilizado um conjunto de ímãs de Samário-Cobalto (SmCo) com formato circular. Este foi montado no eletrodo superior juntamente com o alvo de zinco alumínio, o qual foi conectado a fonte de RF. Já no eletrodo inferior foram colocados os substratos (CHAVES, 2014).

Para evacuar o sistema de síntese foi utilizada uma bomba mecânica de palhetas rotativas (*Leybold – D25B*) para atingir pressões adequadas para formação do plasma, assim retirando todas as partículas indesejadas e resíduos gasosos contidos dentro da câmara. Já para a entrada de gases como argônio e oxigênio o controle foi feito por válvulas agulhas (*Edwards, LV-10k*). No caso do oxigênio para ter um controle melhor foi utilizado um fluxômetro (*MKS 1179A, 10 sccm*) devido ao baixo fluxo. Para o monitoramento da pressão na câmara foi usado um medidor tipo Pirani (modelo *Kurt J. Lesker*) (CHAVES, 2014).

Como fonte de excitação do plasma foi utilizada uma fonte de potência RF, com frequência de 13,56 MHz e potência máxima de 300 W, acoplado a um casador de

impedância (*Tokyo Hy-Power*, MB-300). Esta fonte de RF é conectada ao eletrodo do alvo, como pode ser visto na Figura 11(b) (CHAVES, 2014).

O plasma foi ativado por uma fonte de RF com uma potência regulada na faixa de 50 a 100 W com fluxo de oxigênio entre 0,08 e 0,10 sccm (do inglês, *standard cubic centimeters per minute*). A exposição ao plasma foi mantida em 20 min e taxa de *sputtering* (I_{Zn}/I_{Ar}) foi aproximadamente 0,5 para todas as amostras, variando apenas a pressão de argônio de 10 a 50 mTorr (CHAVES, 2014). As amostras seguiram a nomenclatura de ZnO_10mTorr para amostra não dopada que foi depositada a uma pressão de 10mTorr de gás argônio, e ZnO_Al_XmTorr para amostras dopadas com Al variando a pressão de deposição em X= 10, 20, 30, 40 e 50mTorr. Na deposição das amostras foi utilizado o equipamento de RF *magnetron sputtering* do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC) da Unesp – Sorocaba, sendo a deposição feita com a colaboração do aluno Me. Michel Chaves e sob a supervisão do Prof. Dr. José Roberto R. Bortoleto.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma técnica experimental, não destrutiva e importante na caracterização cristalográfica de sólidos.

Os chamados raios X são ondas eletromagnéticas cuja faixa de frequência varia entre 3×10^{16} Hz e 3×10^{23} Hz. Em termos de comprimento de onda, a faixa compreende de 10^{-15} m (10^{-5} Å) a 10^{-8} m (100 Å). Em difração de raios X, a faixa de comprimento de onda mais utilizada é de 0,5 Å a 2,5 Å (RODRIGUES, 2005).

O princípio da difração de raios X (BLEICHER & SASAKI, 2000) é basicamente o resultado de um processo em que há espalhamento de raios X por elétrons. Esse

espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase e nem energia. A colisão é inelástica.

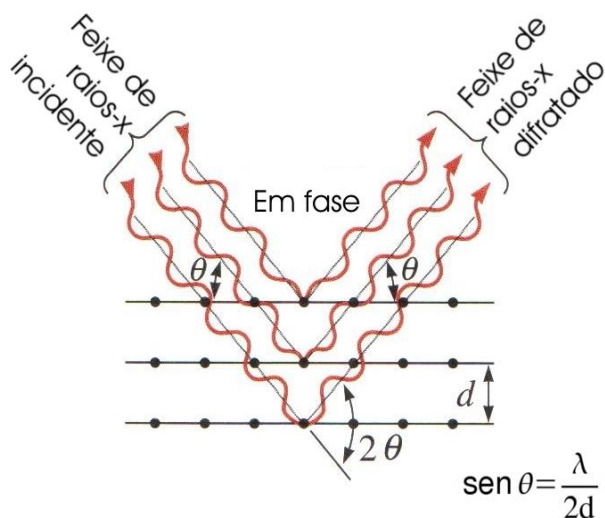
Na formulação de Bragg para a difração em um cristal, supõe-se que esse seja formado por planos atômicos paralelos entre si e que sejam separados por uma distância d constante. Então, para que haja um feixe intenso refletido pelo cristal é necessário que um plano cristalino reflita parcialmente e especularmente a radiação incidente e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente (PUREUR, 2001).

Quando os raios X difratados satisfazem à Lei de Bragg;

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (6)$$

onde θ é o ângulo entre a direção do feixe difratado e o feixe incidente, λ é o comprimento de onda de raios X, e d é o espaçamento interplanar, ocorre a interferência construtiva descrita anteriormente (ASKELAND & PHULÉ, 2006), conforme visualizado na Figura 12.

Figura 12: Interação reforçada entre raios X e o material cristalino. Esse reforço ocorre entre os ângulos que satisfazem a lei de Bragg.

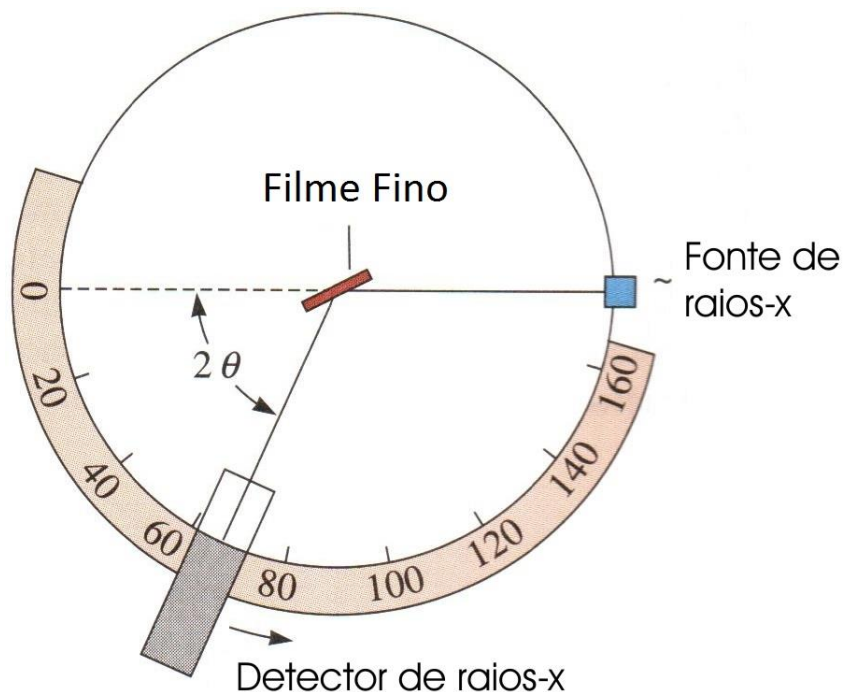


Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte ASKELAND & PHULÉ, 2006.

Quando a condição de Bragg é satisfeita, são obtidos picos de intensidade que fornecem informações como a estrutura atômica do material e a formação de fases cristalinas (PUREUR, 2001).

As medições de difração de raios X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro de raios X (*PANalytical X'Pert pó*) com comprimento de onda da radiação igual a 1,5405 Å, com tubo de cobre (45 kV, 40 mA) CuK α , permitindo a identificação da estrutura, a orientação de cristal e tamanho de grão médio. A geometria utilizada foi 2 theta (rasante), com varredura de 20 a 90°, com ângulo de feixe incidente de 2°, com passo de 0,01° em 1 s. O esquema de medidas está apresentado na figura 13.

Figura 13: Diagrama esquemático do difratômetro de raios X.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte ASKELAND & PHULÉ, 2006.

O difratômetro utilizado está presente no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC) da Unesp – Sorocaba, e as medidas foram realizadas com o auxílio do técnico Rafael Parra Ribeiro.

A distância interplanar foi calculada com base nos parâmetros da célula unitária e do índice de Miller do plano cristalográfico para uma estrutura hexagonal por meio da equação 7 (LOPES, 2015):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

Ainda a partir dos dados de DRX, foi estimado o valor do tamanho do cristalito pela fórmula de Scherrer (JIANG *et al.*, 2009).

$$\chi = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

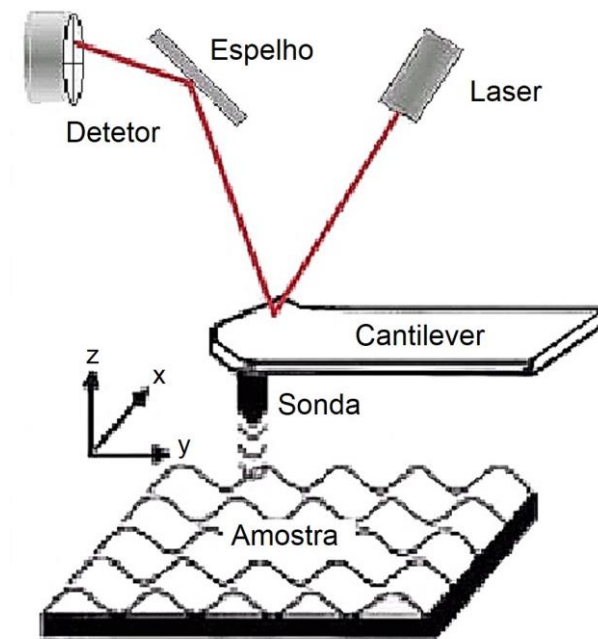
Onde λ , θ e β são, respectivamente, o comprimento de onda dos raios X, ângulo de Bragg referente ao pico de difração estudado e a largura a meia altura desse pico.

3.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Desde sua invenção em 1986, o Microscópio de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy* - AFM) é utilizado para estudar superfícies em nível atômico, sendo uma técnica com visualização tridimensional que pode fornecer informações como a morfologia superficial e rugosidade (HUMPHRIS, 2005).

O AFM está intimamente relacionado com o microscópio de tunelamento com seus principais componentes, com exceção da ponta da sonda. A Figura 14 mostra a configuração geral de um microscópio de força atômica. A ponta de prova (sonda) é montada sobre um dispositivo de varredura que permite o posicionamento tridimensional em direções x, y, e z com precisão subatômica. A sonda é tipicamente um fio que foi preparado por ataque químico ou mecanicamente (GIESSIBL, 2003).

Figura 14: Esquema do microscópio de varredura.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte NÚÑES, 2003.

Na ponteira do AFM é fixado um elemento pizoelétrico que conduz um feixe de laser, produzindo resultados de variações de posição e de intensidade de luz quando a ponteira sofre deflexões. As deflexões são geradas por interações atrativas ou repulsivas que ocorrem entre a ponta do microscópio e os átomos da superfície. Esses movimentos geram sinais elétricos que são processados por um computador e convertidos em imagens topográficas (GIESSIBL, 2003).

As imagens topográficas foram feitas pelo modo não-contato, ou seja, a ponteira não entra em contato com a amostra, com ponteira de silício com raio nominal de 5 nm. As amostras foram varridas numa área de $4\ \mu\text{m}^2$ com 512 x 512 pontos.

Essas medidas foram realizadas pelo Microscópio de Força Atômica da marca *Park Systems* modelo XE-100, presente no do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC) da Unesp – Sorocaba, sob a supervisão do Prof. Dr. José Roberto R. Bortoleto.

A medida de rugosidade foi calculada a partir das imagens de AFM tratada de rugosidade média quadrática (R_{rms}) (SILVA, 2010; CHAVES, 2014). O cálculo da R_{rms} é o desvio-padrão da distribuição das alturas encontradas na superfície do filme dado pela fórmula:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2} \quad (9)$$

onde (h) é a altura média na região calculada e (N) é o número total de pontos que formam a imagem de AFM.

3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é importante para se obter informações sobre as propriedades vibracionais de moléculas e cristais (SALIS *et al.*, 2009).

A técnica baseia-se no espalhamento de luz quando um feixe monocromático interage com uma amostra. Quando essa luz gerada tem a mesma energia da luz incidente, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, porém, quando a luz gerada tem uma energia diferente da incidente, o espalhamento é chamado de inelástico. A partir dessa diferença de energia possibilita obter informações sobre como os átomos estão ligados e interagem entre si, sendo feito o registro de uma frequência de vibração nessa análise (FARIA *et al.*, 1997).

Experimentalmente um feixe de radiação laser de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e no caso de um microscópio óptico

convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman, a qual permite o estudo de áreas de até 1 μm (10^{-6} m) de diâmetro (FARIA *et al.*, 1997).

Medidas de espalhamento Raman não polarizado foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um sistema de micro-Raman *Jobin-Yvon-64000* na geometria retroespalhamento. Utilizou-se de um laser de estado sólido Nd:YAG com linha de 532 nm como fonte de excitação, focada por uma objetiva de ampliação 100X, o que proporciona um tamanho da ponta do laser de 1 mm de diâmetro. A potência do laser usado nas medições foi de 400 mW. O sinal de Raman foi detectado usando um dispositivo de carga acoplada ou CCD (“Charge-Coupled-Device”). A faixa investigada foi de 200 a 800 nm. As medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW-UNICAMP, sob a supervisão do Prof. Dr. Fernando Iikawa.

3.8 MODELO TEÓRICO

Estudos computacionais, baseados em cálculos de primeiros princípios são importantes para elucidar as propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais (MARANA *et al.*, 2009). A Teoria do Funcional de Densidade (do inglês *Density Functional Theory – DFT*) é um dos métodos de cálculo “ab initio” mais utilizados para o cálculo de estruturas de átomos, moléculas, cristais, superfícies e suas interações. Na solução desses sistemas, o *DFT* fornece resultados mais compatíveis com o observado experimentalmente do que outros métodos de aproximação, e também é computacionalmente mais simples (ARGAMAN, 2000; PEREIRA, 2012). Esta teoria, introduzida por Hohenberg e Kohn, utiliza a densidade eletrônica como fator

fundamental para resolver a equação de Schroedinger (MARANA, 2013). Atualmente esta teoria é a mais utilizada juntamente com seus funcionais de densidade e seus funcionais híbridos, sendo o *B3LYP* um dos funcionais mais utilizados (MARANA, 2013).

Os estudos das propriedades estruturais e eletrônicas foram realizados com o programa *CRYSTAL14* (DOVESI *et al.*, 2014). O código *CRYSTAL* foi elaborado em 1989 para o tratamento *ab initio* de sistemas periódicos utilizando funções de base locais do tipo gaussiana e Hamiltoniano Hartree-Fock (*HF*), e sua última versão comercial (*CRYSTAL-14*) trata de sistemas 0D (moléculas e clusters) e periódicos em 1D (polímeros, hélices e nanotubos), 2D (*slabs*) e 3D (cristais) com Hamiltonianos HF e DFT (ALBUQUERQUE, 2014).

No programa *CRYSTAL* primeiramente são inseridas as informações estruturais do sistema que se quer estudar, tais como simetria espacial, tipo de estrutura, parâmetros de rede e posições atômicas. Posteriormente, são adicionadas as informações sobre as funções locais que definem cada um dos átomos do sistema, também chamadas de bases, que são combinações lineares de funções Gaussianas. Finalmente são escolhidas opções computacionais como o método que será utilizado (os mais comuns são o Hartree-Fock, *DFT* e os híbridos) (PEREIRA, 2012).

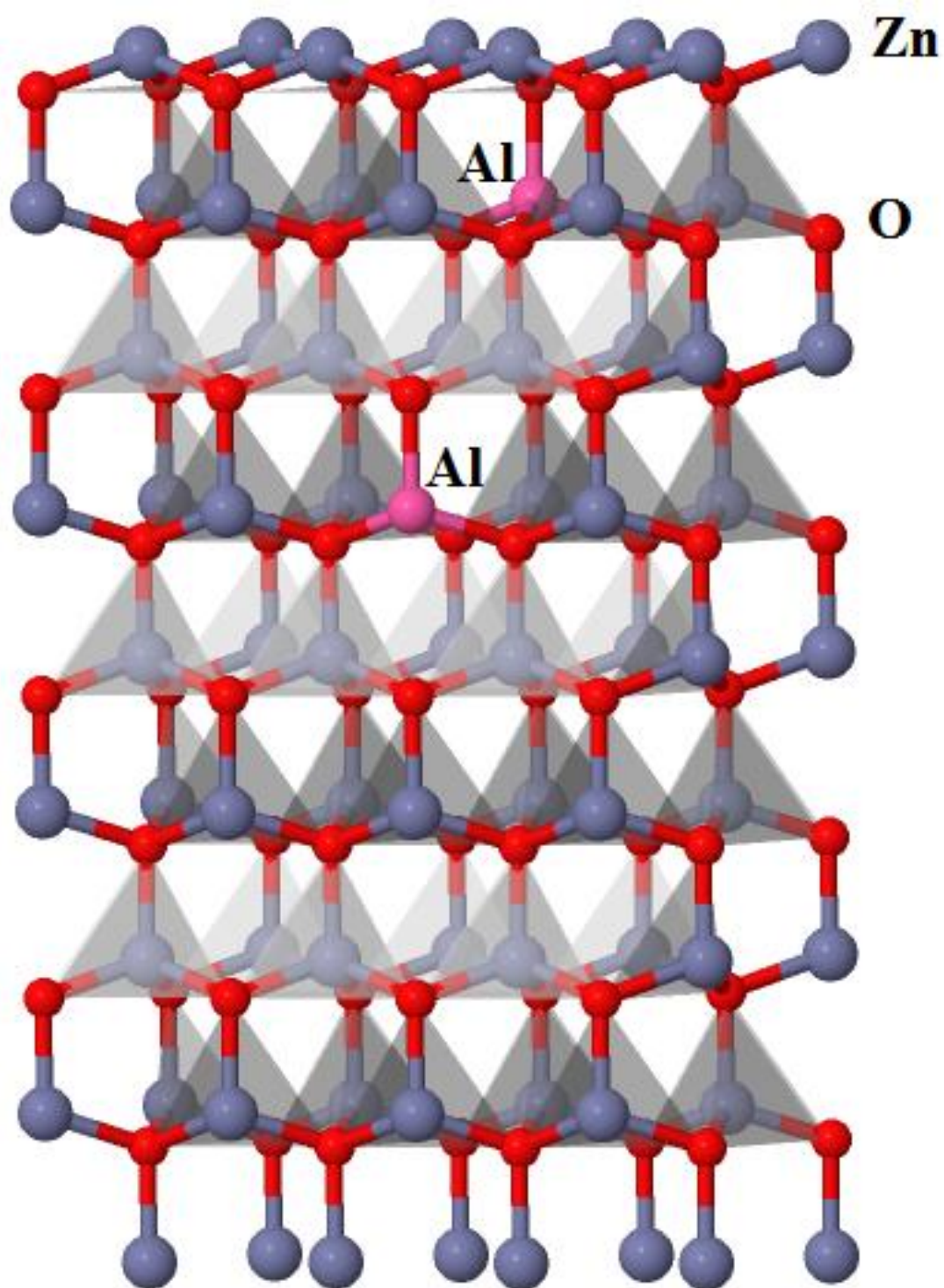
Neste trabalho aplicou-se a Teoria do Funcional de Densidade, DFT, com o funcional *B3LYP*, associado ao conjunto de funções de base Zn_86-411d31G_jaffe_1993, que descreve os átomos de zinco e O_8-411d1_bredow_2006, que descreve os átomos de oxigênio. O funcional *B3LYP* é conhecido por simular as propriedades geométricas e eletrônicas com grande exatidão (MARANA *et al.*, 2008). Esse funcional tem sido empregado com sucesso para estudos das propriedades

eletrônicas e estruturais de diversos compostos (ALBURQUERQUE, 2014; FLORIANO *et al.*, 2014).

Todos os cálculos foram efetuados através da adoção de modelos periódicos como descritos no programa *Crystal*. O programa *ORIGINPRO2015* foi utilizado para a visualização e determinação dos diagramas das estruturas de bandas. A densidade de estados (do inglês *Density of States* – DOS) e estrutura de bandas baseiam-se nos diagramas de energia de uma molécula isolada (MARANA *et al.*, 2010).

Inicialmente, minimizou-se a energia total da célula unitária em relação aos parâmetros de rede a e c e a coordenada interna u . Os valores encontrados foram $a = 0,325$ nm; $c = 0,519$ nm; $u = 0,381$ e $c/a = 1,597$; valores muito próximos aos encontrados na literatura (KLINGSHIRN, 2007). Posteriormente, uma supercélula $2 \times 4 \times 4$ (128 átomos; 64 átomos de Zn e 64 átomos de O) foi construída como modelo para estudar os efeitos de dopante em ZnO:Al com 1,562at% do total de átomos (Figura 15), ou seja, 3,124at% de dopagem de Al em relação a quantidade de átomos de zinco. Portanto, valor com baixo custo computacional em que se aproxima do valor calculado de 4,7at% (2% em peso de Al) para os filmes obtidos experimentalmente. Cálculos de densidade de *spin* foram realizados e constataram que a configuração antiferromagnética foi a mais estável.

Figura 15: Supercélula 2 x 4 x 4 - ZnO:Al com 3,124%at; $[Al] / [Zn] + [Al]$.



Fonte: o autor.

Após a construção do modelo, foi calculado o *bandgap* e comparado com os dados obtidos experimentalmente. As densidades de estados (DOS) também foram analisadas.

Esses cálculos teóricos consideram o cristal de ZnO como um cristal perfeito, sem nenhum tipo de defeito, ou seja, como não considera variáveis que podem interferir no valor obtido experimentalmente, como por exemplo, defeitos de rede, policristalinidade, morfologia, contornos de grão, etc. (MARANA *et al.*, 2010). Portanto, a simulação proposta é uma aproximação das propriedades estruturais e eletrônicas em materiais óxidos.

A simulação foi realizada no Laboratório de Modelagem e Simulação Molecular da Unesp – Bauru, sendo os cálculos feitos em colaboração com a aluna Me. Naiara Letícia Marana e sob a supervisão do Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano.

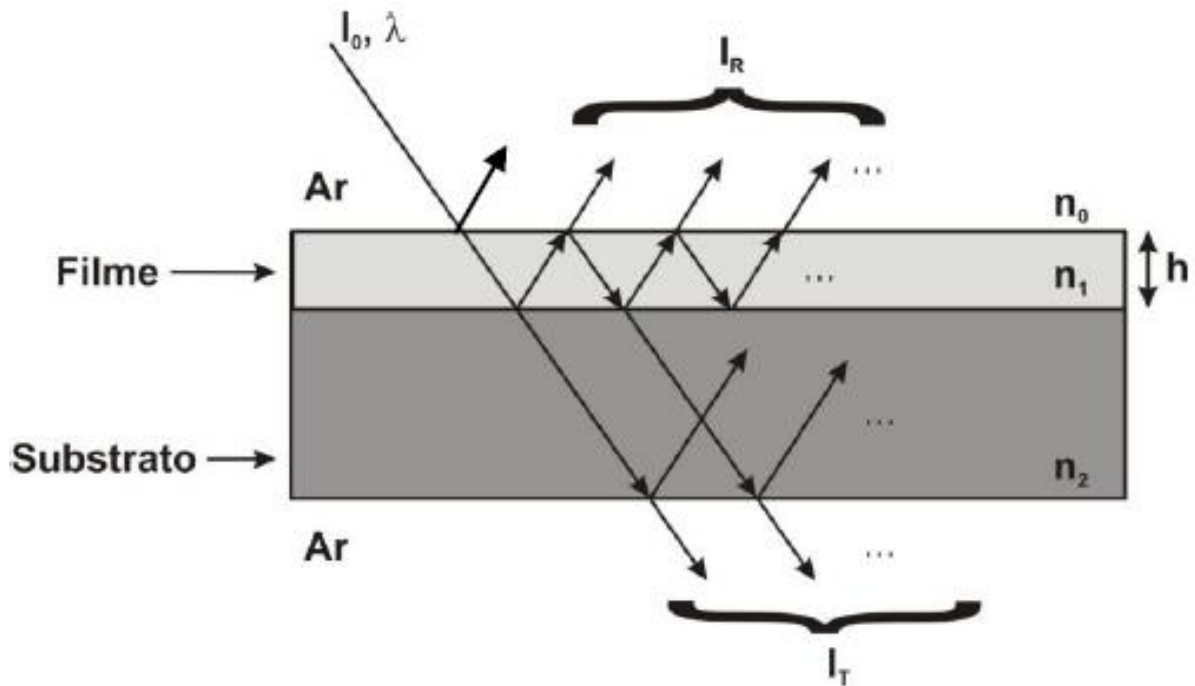
3.9 TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA ÓPTICA

Quando a luz incide sobre um material, parte da radiação da luz pode ser transmitida através do meio, uma parte pode ser absorvida e uma parte refletida na interface entre os dois meios (ASKELAND & PHULÉ, 2006; CALLISTER, 2006), portanto, é um dos conceitos utilizados para determinar as propriedades ópticas de um filme fino. Neste trabalho utilizou-se de técnicas de transmitância e refletância na faixa do ultravioleta – visível – infravermelho (UV-Visível-IR).

A partir de um filme fino sobre um substrato e a onda eletromagnética incidente propagando-se no ar, observa-se que ao atravessar o filme fino a onda eletromagnética é refletida nas interfaces ar-filme e filme-substrato conforme mostra a Figura 16. Essas múltiplas reflexões no interior do filme resultam em um padrão de interferência que

pode ser observado em uma curva de transmitância para esse tipo de material (CISNEROS, 1998).

Figura 16: Representação das reflexões experimentadas por uma onda eletromagnética ao atravessar um filme fino. Nessa figura n_0 , n_1 e n_2 representam, respectivamente, os índices de refração do ar, do filme e do substrato.



Fonte: PEREIRA, 2012.

A intensidade I_0 do feixe incidente à superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletidos, denotadas como I_T , I_A e I_R , respectivamente (ASKELAND & PHULÉ, 2006; CALLISTER, 2006).

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (10)$$

O filme apresenta uma espessura h e um índice de refração complexo $n^* = n - ik$, onde n é o índice de refração usual e k o coeficiente de extinção que está relacionado ao coeficiente de absorção α . O substrato transparente tem um valor

de espessura de maior magnitude do que à espessura h , um índice de refração n_2 e coeficiente de absorção $\alpha_s = 0$. O índice de refração do ar é aproximadamente $n_0 = 1$ (SWANEPOEL, 1983).

Considerando apenas o substrato na ausência do filme a transmitância é dada pela expressão (SWANEPOEL, 1983):

$$T_s = \frac{(1 - R^2)}{1 - R_2} \quad (11)$$

Onde:

$$R = \left[(n_2 - 1) / (n_2 + 1) \right]^2 \quad (12)$$

Se a espessura h é uniforme, aparecem efeitos de interferência no espectro de transmitância, e as franjas que são visualizadas podem ser usadas para calcular constantes ópticas dos filmes (SWANEPOEL, 1983). Os raios ao atravessarem a amostra podem se combinar de forma construtiva (com mesma fase) ou de forma destrutiva (com 180° de deslocamento entre as fases), causando no espectro de transmissão um máximo ou um mínimo respectivamente. Essas múltiplas reflexões dependem de fatores como: comprimento de onda (λ) do feixe incidente, índice de refração (n_1) do filme, índice de refração do substrato (n_2) e espessura (h) do filme. É conveniente que o substrato utilizado possua uma espessura adequada de tal modo a se minimizar os efeitos das múltiplas reflexões em seu interior (PEREIRA, 2012).

A transmitância T para a região espectral é uma função complexa que depende de algumas variáveis como o comprimento de onda, índices de refração do substrato e do filme, espessura e coeficiente de absorção. No caso se considerarmos na região transparente onde o $k = 0$ a transmitância pode ser aproximada para (SWANEPOEL, 1983):

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (13)$$

Onde:

$$A = 16n_1^2 n_2 \quad (14a)$$

$$B = (n_1 + 1)^3 (n_1 + n_2^2) \quad (14b)$$

$$C = 2(n_1^2 - 1)(n_1^2 - n_2^2) \quad (14c)$$

$$D = (n_1 + 1)^3 (n_1 + n_2^2) \quad (14d)$$

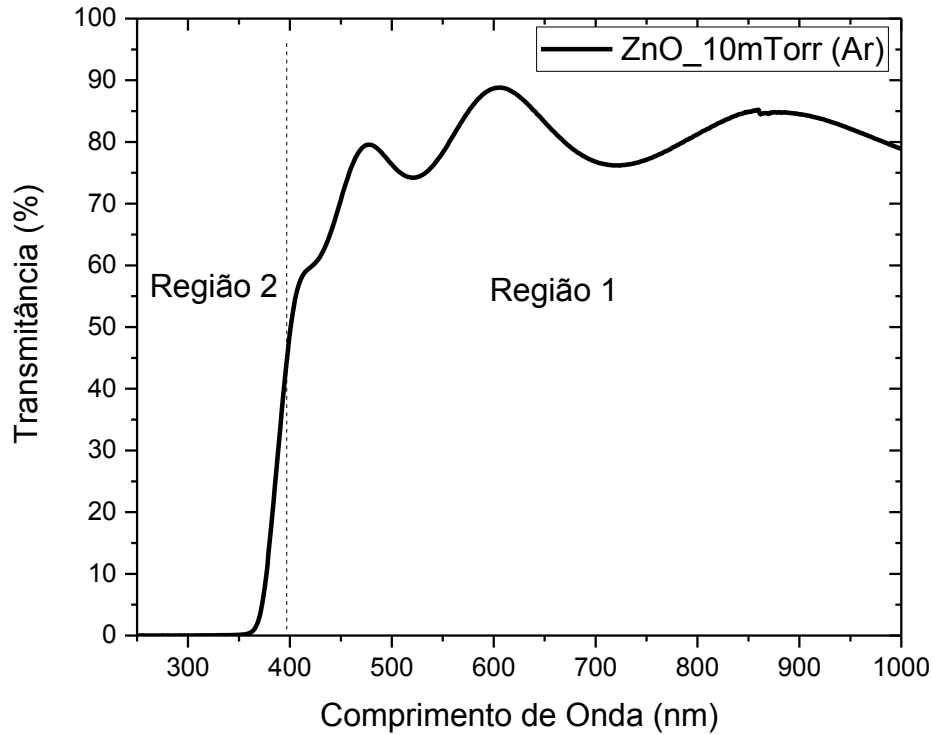
$$\varphi = 4\pi h / \lambda \quad (14e)$$

$$x = \exp(-\alpha h) \quad (14f)$$

Na Figura 17 é apresentado um espectro de transmitância para o ZnO não dopado. Na região 1 ocorre as franjas de interferência sendo possível determinar a parte real do índice de refração, a espessura dos filmes e o coeficiente de extinção; a

região 2 é denominada borda de absorção e é utilizada para calcular o coeficiente de absorção e o *gap* óptico (CISNEROS, 1998; PEREIRA, 2012).

Figura 17: Espectro de transmitância de um filme de ZnO não dopado com enfoque nas duas principais regiões de estudo.



Fonte: O autor.

Referente à região 1; o cálculo do índice de refração e de espessura de filmes finos transparentes por meio de franjas de interferências estão bem consolidados na literatura (CISNEROS, 1998; LEITE, 2007). Diante da radiação incidente com comprimento de onda variando linearmente no tempo, surgem máximos e mínimos no sinal refletido que obedece à relação (PASA, 2014):

$$m \pi = \frac{4 \pi n_1 h}{\lambda_m} \quad (15)$$

Onde m são números inteiros que representam as ordens de interferência e n_1 representa o índice de refração do filme, e pode ser determinada tanto pelos máximos como pelos mínimos (PEREIRA, 2012; PASA, 2014):

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \quad (16)$$

Onde λ_{m+1} e λ_m são os dois extremos consecutivos de comprimento de onda que aparecem nas franjas de interferência.

Nos extremos com m par e ímpar a transmitância tem respectivamente os seguintes valores (PEREIRA, 2012):

$$T_{par} = \frac{2n_0 n_2}{n_0^2 + n_2^2} \quad (17)$$

$$T_{impar} = \frac{4n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2)} \quad (18)$$

Da equação 17, utilizando-se de $n_0 = 1$ (ar), e o valor de T_{par} obtido experimentalmente, é possível calcular o valor do índice de refração (n_2) do substrato, posteriormente substituindo na equação 18, e utilizando do valor de T_{impar} também obtido experimentalmente, calcula-se o valor do índice de refração (n_1) do filme.

O índice de refração é calculado nos mínimos de interferência e interpolado para os outros valores de energia. A partir dos valores de n e das distâncias entre os máximos e mínimos de interferência, a espessura pode então ser calculada (LEITE, 2007). Rearranjando a equação 15, a espessura é expressa por:

$$h = \frac{m \lambda_m}{4 n_1} \quad (19)$$

Ao determinar os valores experimentais do índice de refração nos pontos de máximo e mínimo, é possível determinar uma função de dispersão do índice de refração ($n_{WD}(\hbar\nu)$) com a energia do fóton ($\hbar\nu$) de acordo com o modelo de Wemple e DiDomenico (LEITE, 2007).

$$n_{WD} = \sqrt{1 + \frac{E_M + E_D}{E_M^2 - (\hbar\nu)^2}} \quad (20)$$

A determinação desta função se dá através do ajuste da Equação 19 aos pontos experimentais de n , obtendo-se os parâmetros E_m , parâmetro ligado a distância média entre a BV e BC; e E_d , parâmetro que está relacionado com a dispersão dos estados da BV e BC (LEITE, 2007).

O coeficiente de extinção (k) é calculado para os pontos de máximos de interferência utilizando um valor de n , próximo do esperado para tal material, posteriormente interpolado para os pontos de mínimo de interferência, onde é calculado um novo valor para n e esses novos valores são interpolados para os pontos de máximos, onde novos valores de k são obtidos com uma convergência eficaz para valores de n e k (LEITE, 2007).

Referente à região 2; o cálculo do coeficiente de absorção (α) é baseado em valores conhecidos de n_0, n_1, n_2 e h . Para encontrar esse coeficiente, para cada λ escolhido tem-se um valor de T_{exp} , de acordo com a relação 21 (PEREIRA, 2012):

$$e^{\alpha h} = \frac{1}{2B} \left[\left(\frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right) + \sqrt{\left(\frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right)^2 - 4BD} \right] \quad (21)$$

Onde A , B , C e D são funções algébricas que dependem de todos os parâmetros dos filmes, inclusive do coeficiente de absorção. Não podendo explicitar diretamente, utiliza-se do método iterativo, ou seja, para cada valor de α encontrado, cada termo é recalculado até que o valor converge para o valor real de α (CISNEROS, 1998; PEREIRA, 2012).

O valor do *gap* direto em semicondutores monocristalinos é identificado pela posição em que ocorre um aumento abrupto de sua absorção óptica. Porém, em materiais policristalinos ou amorfos, este aumento da absorção óptica não é tão abrupto devido às imperfeições presentes nestes materiais que causam alargamento das bandas de valência e de condução além de criarem estados internos ao *gap*, o que suaviza o degrau de absorção da região do *gap* (LEITE, 2007). Para se calcular o *gap* óptico do material, recorre-se a duas maneiras:

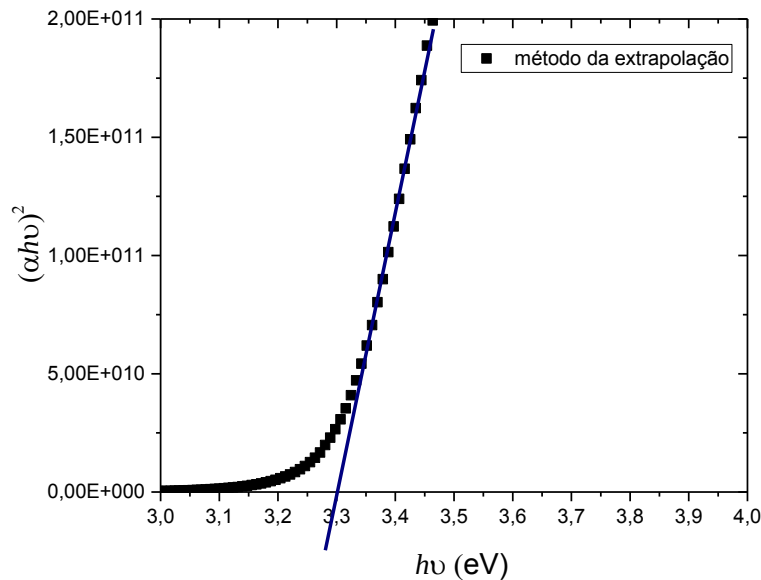
1. Baseado na relação entre o coeficiente de absorção e a energia da radiação incidente $h\nu$ para um semicondutor de *gap* direto dado por (PASA, 2014):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (22)$$

onde A é uma constante que reflete a qualidade cristalográfica do material, ν a frequência da onda eletromagnética incidente e E_g é o gap de energia do semiconductor (PASA, 2014).

Construindo-se o gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$, pode-se determinar a E_g no ponto de extrapolação $\alpha h\nu = 0$ através de um ajuste linear (SILVA, 2012). Esse método é chamado de modelo de TAUC (CISNEROS, 1998). A Figura 18 apresenta esse método a partir do espectro de transmitância para o ZnO não dopado.

Figura 18: Método da extrapolação a partir dos dados oriundos do espectro de transmitância de um filme de ZnO não dopado.

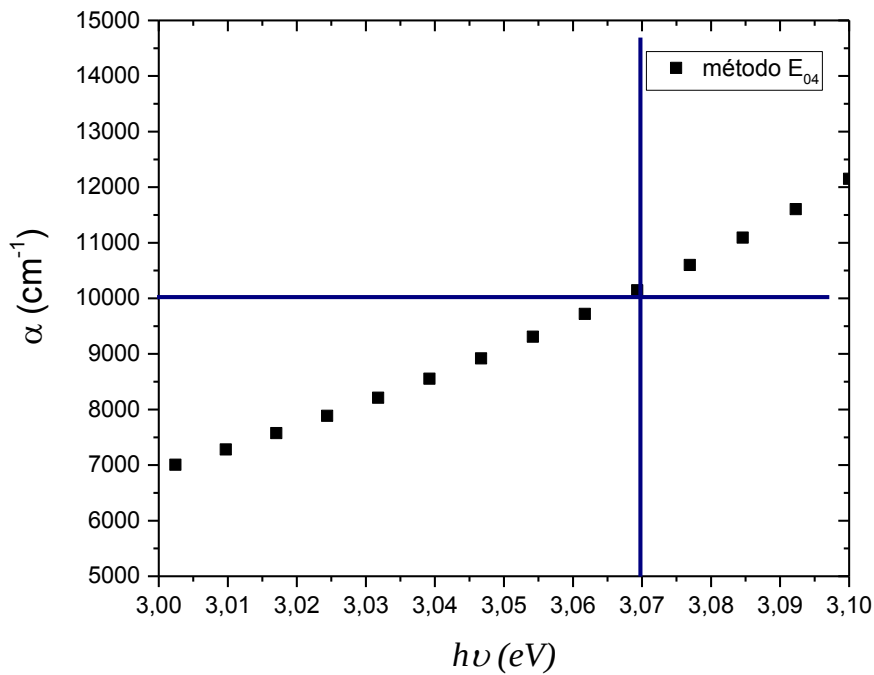


Fonte: O autor.

A estimativa do gap utilizando desse método tem apresentado resultados mais coerentes com o esperado e também tem sido o mais utilizado em artigos científicos.

2. Outro método utilizado é verificar em que energia o coeficiente de absorção óptica atinge o valor de 10^4 cm^{-1} , chamado de E_{04} (LEITE, 2007). A Figura 19 apresenta esse método a partir do espectro de transmitância para o ZnO não dopado.

Figura 19: Método E_{04} a partir dos dados oriundos do espectro de Transmitância de um filme de ZnO não dopado.

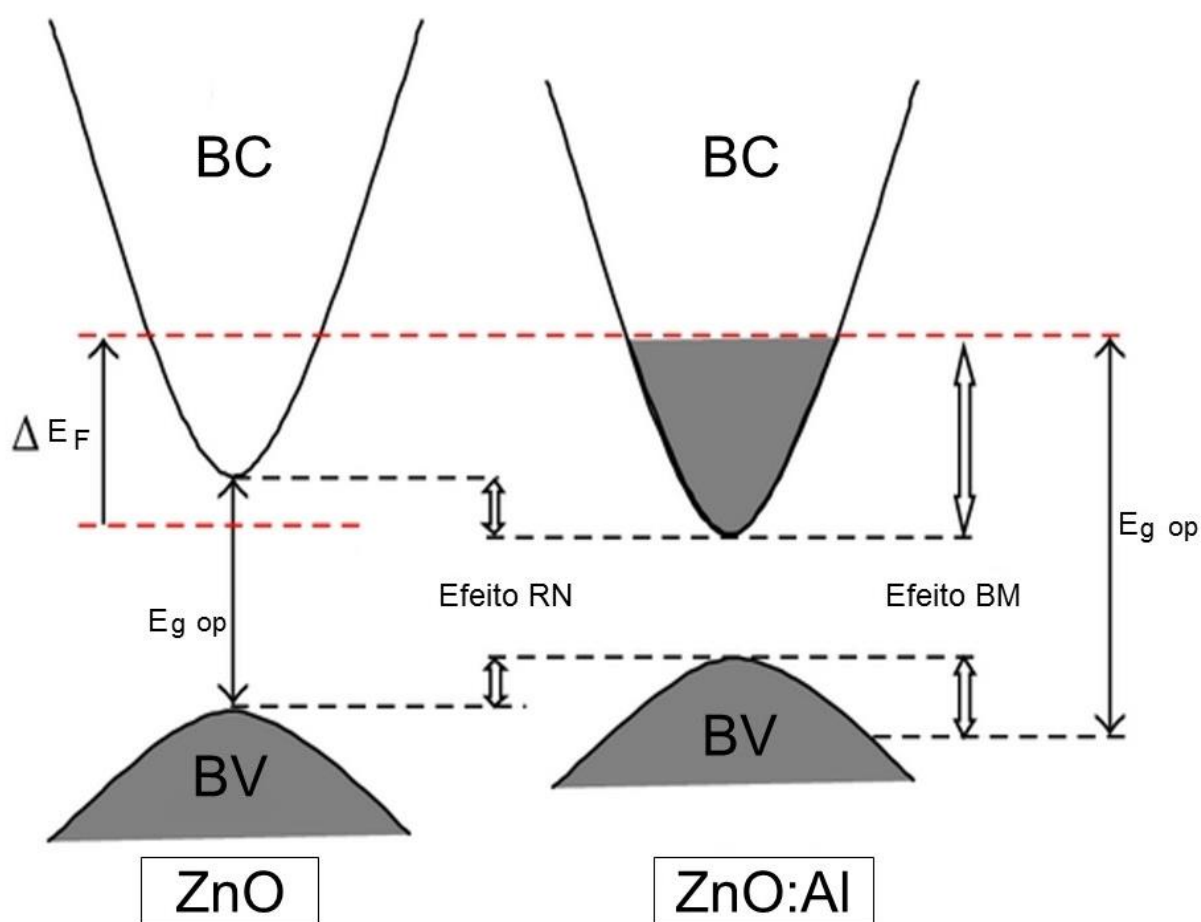


Fonte: O autor.

A Energia de gap para semicondutores altamente dopados apresenta uma mudança no *gap* óptico (E_{gap}) devido a contribuição de dois efeitos competitivos, efeito

Burstein-Moss apresentado por Burstein (1954) e o efeito de estreitamento do *gap*, também chamado de renormalização de bandas. Os efeitos são apresentados na Figura 20.

Figura 20: Esquema representativo da estrutura de banda de semicondutores: (a) não dopado, (b) dopado. As áreas cinza denotam os estados ocupados.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte LIU *et al.*, 2013.

No cristal puro o gap óptico é igual à separação de energia entre banda de valência e banda de condução. Em semicondutores do tipo-n fortemente dopados, os elétrons doadores ocupam estados na parte inferior da banda de condução (LU *et al.*, 2007). Nesses semicondutores a energia de Fermi move-se para dentro da banda de condução formando uma “cauda da banda” que resulta na ocupação completa dos estados abaixo da banda de condução (FERREIRA, 2008). Devido à exclusão de

Fermi, as transições ópticas só podem ocorrer para fótons de altas energias que conseguem fazer transições verticais da banda de valência para um estado acima da energia de Fermi na banda de condução (LU *et al.*, 2007). Portanto, podem ocorrer transições somente para esses estados superiores e consequentemente a energia de *gap* aumenta. O deslocamento da banda de energia é descrito em função da concentração de dopante, da densidade de estados e da massa efetiva do elétron na banda de condução ou valência (FERREIRA, 2008; SILVA, 2012). Esse bloqueio a transições de baixa energia é conhecido como Efeito *Burstein-Moss* (BM) (LU *et al.*, 2007).

O efeito de renormalização de bandas (RN) é causado pelas interações no gás de elétrons livres e interações eletrostáticas entre elétrons livres e impurezas ionizadas, isto é, efeito de muitos corpos. Esse efeito RN é largamente compensado pelo efeito BM, sendo a temperatura ou a concentração de dopantes dois fatores que influenciam o comportamento do *gap* óptico dificultando a separação dos dois efeitos por meios experimentais (LU *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2013).

Muitos grupos de pesquisa têm estudado o deslocamento da energia de Fermi e a renormalização de bandas em semicondutores do grupo IV, ex. Si, Ge e SiC; e grupo III-V, ex. GaAs, InP e GaN. Entretanto, há poucos estudos sobre os efeitos nos materiais de grupo II-IV, como exemplo o semicondutor ZnO aqui estudado (LU *et al.*, 2007).

As medidas de transmitância e refletância foram realizadas nas amostras com substrato de vidro. Os espectros de transmitância e refletância óptica foram obtidos a partir de equipamento Lambda 1050 da *Perkin Elmer*. A faixa investigada foi de 200 nm a 3300 nm, com uma resolução de 0,05 nm na região do visível e ultravioleta e 0,2 nm na região infravermelha. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário da

Unesp – Bauru com a colaboração do aluno Carlos Guilherme Gonçalves de Azevedo, sob a supervisão do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Diante dos espectros de transmitância e refletância, os dados foram tratados em uma rotina computacional baseada no método de Cisneros (1998) e que foi desenvolvida pelo Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva. Essa planilha efetua cálculos como índice de refração em função da energia, coeficiente de absorção, espessura da amostra e coeficiente de extinção.

3.10 FOTOLUMINESCÊNCIA

O fenômeno físico de luminescência trata de ativar elétrons para níveis de energia mais altos; e quando o elétron retorna à sua posição de energia mais baixa, há liberação de energia, geralmente na forma de outro fóton, produzindo luminescência (VLACK, 2007).

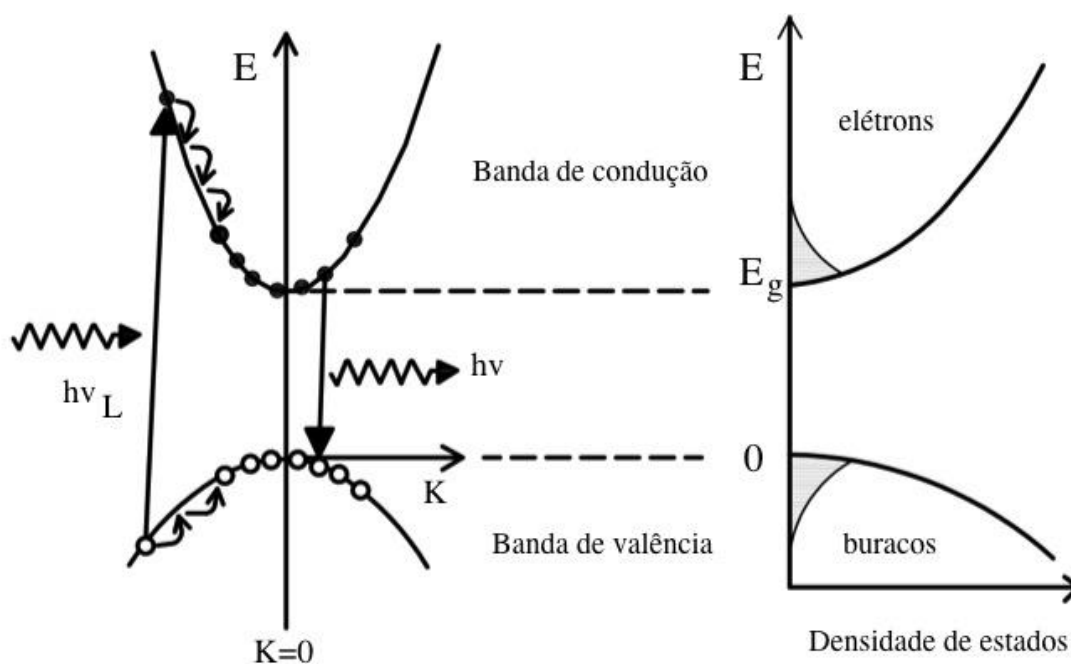
De um modo geral, quando os elétrons do estado fundamental de um sólido são excitados, por absorção de radiação eletromagnética ou por outro processo qualquer, não permanecem por muito tempo nos respectivos níveis mais altos, decaindo por vários processos competitivos (VLACK, 2007). Porém, a radiação luminescente não é instantânea devido ao tempo em que o elétron fica ativado no nível de energia mais alto. Essa radiação ocorre de forma estatística, estando a intensidade da luminescência, I_t , para certo tempo t , relacionada com a intensidade inicial I_0 :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-t/\tau} \quad (23)$$

Onde τ é denominado de tempo de relaxação para irradiar novamente (VLACK, 2007).

Os semicondutores podem apresentar emissão de luz quando são excitados opticamente. Essa emissão de fóton resulta da diferença de energia entre os estados ocupados por elétrons e buracos antes da recombinação (PERES, 2007). O processo fundamental de excitação e emissão está ilustrado no diagrama de coordenadas na Figura 21 para um material semiconductor hipotético, com a representação dos níveis de energia.

Figura 21: Processo de excitação e luminescência em um material hipotético com seu esquema de níveis de energia (FOX, 2010).



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte FOX, 2010.

Em óxidos, a fotoluminescência é um fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução (LUCENA, 2004). Se impurezas ou outros defeitos eletricamente ativos estiverem presentes, níveis de

elétrons dentro da lacuna de banda podem ser introduzidos, tais como os níveis doadores e aceitadores. Por excitações a partir da banda de valência para dentro da banda de condução, a dissipação de energia pode ocorrer via recombinação direta de elétron e buraco, e há também a possibilidade da emissão de dois fótons; um é emitido quando o elétron cai a partir de um estado na banda de condução para o nível impureza, o outro é emitido quando ele decai de volta para dentro da banda de valência. Ou, alternativamente, umas das transições podem envolver a geração de um fóton onde a energia associada é dissipada na forma de calor (CALLISTER, 2006). O elétron pode perder energia por emissão de fóton de luz, de acordo com a relação (AZAROFF & BROPHY, 1963):

$$h \nu = E_{excitado} - E_{fundamental} \quad (24)$$

A classificação da fotoluminescência em sólidos é feita em termos das transições eletrônicas produzidas (SHIONOYA, 1998). O material pode apresentar uma luminescência intrínseca ou a luminescência ser causada por impurezas incorporadas intencionalmente, impurezas metálicas em muitos casos, sendo denominada de luminescência extrínseca.

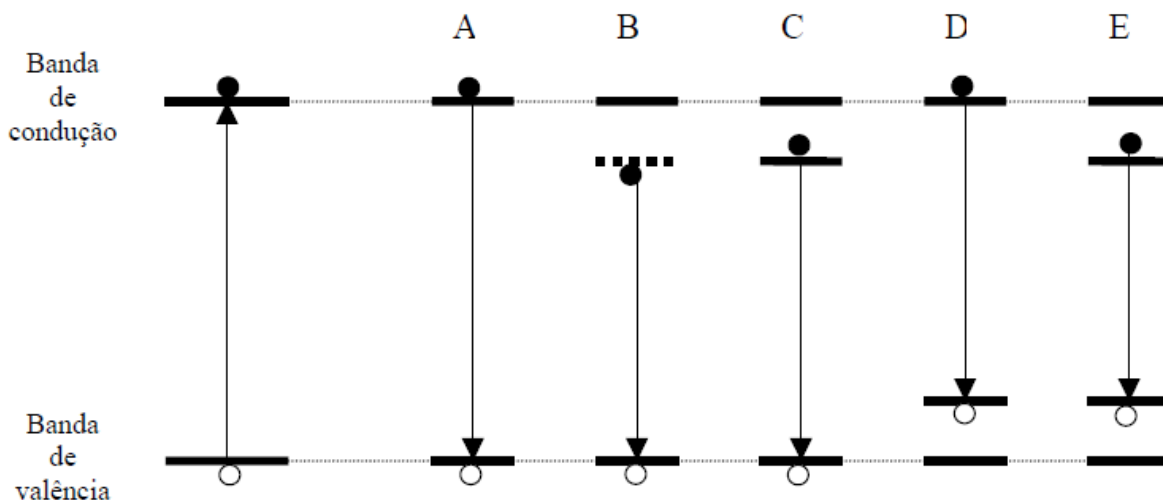
Luminescência extrínseca em cristais iônicos e semicondutores é classificada em dois tipos: não localizada e localizada. No tipo não localizada, os elétrons livres na banda de condução e os buracos livres na banda de valência, participam do processo luminescente. No tipo localizada, a excitação e o processo de emissão são confinados num centro localizado de luminescência. Os centros do tipo localizada são classificados em transições permitidas e transições proibidas, quando consideram-se as transições do tipo dipolo elétrico. Quando átomos e íons são incorporados aos cristais, a

característica de transição proibida do dipolo é alterada por uma perturbação no campo elétrico cristalino, de modo que a transição torna-se permitida para alguns níveis (SHIONOYA, 1998).

Nos semicondutores dopados, as impurezas que causam os defeitos na estrutura cristalina são divididas em três tipos de categorias: doadoras, aceitadoras e isoeletrônicas. Impurezas doadoras são substâncias que podem doar um de seus elétrons para a banda de condução; impurezas aceitadoras são capazes de retirar um elétron da banda de valência de um semicondutor e deixar um buraco na mesma; e impurezas isoeletrônicas são substâncias que não contribuem para a condutividade elétrica de um semicondutor, mas podem influenciar nas propriedades luminescentes do material, atuando como centros de recombinação de elétrons excitados e buracos (LUCENA, 2004).

Essas recombinações em semicondutores são oriundas de processos ópticos. Esses processos são fontes essenciais para entender o espectro de fotoluminescência do ZnO. A Figura 22 ilustra as transições energéticas mais comuns para semicondutores citadas nessa seção.

Figura 22: Transições energéticas que podem ser observadas em um espectro de fotoluminescência: (A) transição direta banda-banda; (B) recombinação de um *éxciton* livre; (C) transição entre um doador e a banda de valência; (D) transição entre um aceitador e um elétron livre; (E) transição entre um doador e um aceitador.



Fonte: SILVA, 2000.

A seguir é apresentado um resumo dos processos segundo Wagner (2005).

- **Transições banda-banda.**

Envolvem recombinação de elétrons livres e buracos livres que são excitados da banda de condução e de valência, respectivamente, geralmente em altas temperaturas.

- **Éxcitons.**

São elétrons livres e buracos, com pares de cargas opostas, sujeitos a atração de Coulomb. Quando há uma interação forte entre o elétron-buraco e ambos se mantêm a uma distância constante, esses são chamados de *éxcitons Frenkel*, e aparecem frequentemente em cristais iônicos. Quando há pares de elétron-buraco fracamente ligados são

chamados de éxcitons *Wannier*, se estendendo por todas as células unitárias, e ocorrendo comumente em semicondutores.

Distinguem-se entre éxcitons livres aqueles que podem se mover relativamente sem qualquer distúrbio dentro do cristal e éxcitons ligados aqueles que são atraídos pelas impurezas.

Devido a larga energia de ligação do éxciton livre no ZnO de 60 meV, o éxciton livre é altamente estável e as recombinações podem ser observadas no espectro de fotoluminescência mesmo em temperatura ambiente ou até acima. Além disso, o espectro de emissão próximo ao *gap* no ZnO é dominado por recombinações luminescentes originadas de éxcitons ligados localizados próximo ao sítio de defeito ou impureza.

Os éxcitons podem ser ligados a um centro ou defeito, como doadores ionizados ou neutralizados (D^+ , D^0) ou aceptadores neutros (A^0) formando complexos ligados D^+X , D^0X e A^0X (KLINGSHIRN, 2007).

- **Par doador-aceitador (DAP).**

Ocorrem em semicondutores que possuem concentração de doadores e aceptadores que exibem recombinações radiativas.

Abaixo das condições de equilíbrio, alguns elétrons de doadores podem ser compensados por aceptadores e, portanto formam doadores ionizados (D^+) e aceptadores (A^-). Elétrons e buracos criados por excitação óptica na banda de condução e de valência podem ficar presos na impureza ionizada para produzirem centros neutralizados D^0 e A^0 . Alguns

elétrons e buracos ligados aos doadores e aceitadores neutros podem recombinar emitindo fótons.

- **Dois Elétrons – Dois buracos satélites (TES, THS).**

Um forte indicador de éxcitons ligados ao doador está relacionado ao aparecimento de dois elétrons satélites (do inglês *Two Electron Sattelites* - TES) no espectro de emissão em baixas energias. Eles ocorrem quando o elétron do doador neutro D^0 é excitado para o estado $n = 2$ durante a recombinação. Recombinações de aceitadores ligados ao éxciton também pode ocorrer em baixas energias no espectro de emissão, originados de dois buracos satélites (do inglês *Two Hole Satellites* - THS).

As propriedades ópticas de filmes finos de ZnO são dependentes de efeitos intrínsecos e extrínsecos e as medidas de fotoluminescência possibilitam determinar a presença dessas impurezas, assim como as estruturas dos éxcitons e a qualidade da cristalinidade das amostras (ZAWADZKA *et al.*, 2014).

A espectroscopia de fotoluminescência foi realizada em dois sistemas. No primeiro sistema, as medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW-UNICAMP, sob a supervisão do Prof. Dr. Fernando Iikawa. As medidas foram realizadas a temperatura de 10 K nas amostras de ZnO e ZnO:Al no substrato de silício, utilizando um criostato resfriado por fluxo de hélio. A fonte de excitação das amostras foi realizada por um laser de Helio-Cadmio *Kimmon* com linha de 325 nm como fonte de excitação. Um monocromador *Spex 1780* (controlado por um PC) com grau de difração de 600 graus/mm e saída de brilho de 1,0 um foi usado para coletar o sinal de PL. Utilizou-se de um fotomultiplicador *RCA GaAs*

resfriado por efeito de *Peltier* e montado na saída do monocromador para detectar o sinal após a dispersão óptica. Posteriormente, um eletrômetro digital *Keithley 617* lê e envia o sinal para um PC. Nessa configuração o laser é focado nas amostras por espelhos e lentes que trabalham na região do UV. A emissão da fotoluminescência é recolhida e focalizada através de uma lente na entrada do monocromador.

No segundo sistema, as medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Fotônica do IFSC-USP, sob a supervisão do Prof. Dr. Máximo Siu Li. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente nas amostras de ZnO e ZnO:Al no substrato de silício e de vidro. Foi utilizado um laser de Kr^+ Innova 200 da *Coherent* na linha de 350,7 nm com potência de saída de aproximadamente 500 mW, sendo que a potência que atinge a amostra fica em torno de 14 mW após passagem do feixe por diversos componentes ópticos (1 prisma, 4 espelhos, 2 lentes, chopper 138 Hz e uma íris). A aquisição de dados é feita utilizando um PC com interface para comandar o motor de passo do monocromador e receber sinal do Lock-in SR530 da *Stanford Research Systems*. O monocromador utilizado foi da *Thermo Jarrell Ash* de 27 cms com torre de 3 grades de difração e o detector para a região visível é uma fotomultiplicadora (PMT) modelo R955 da *Hamamatsu*.

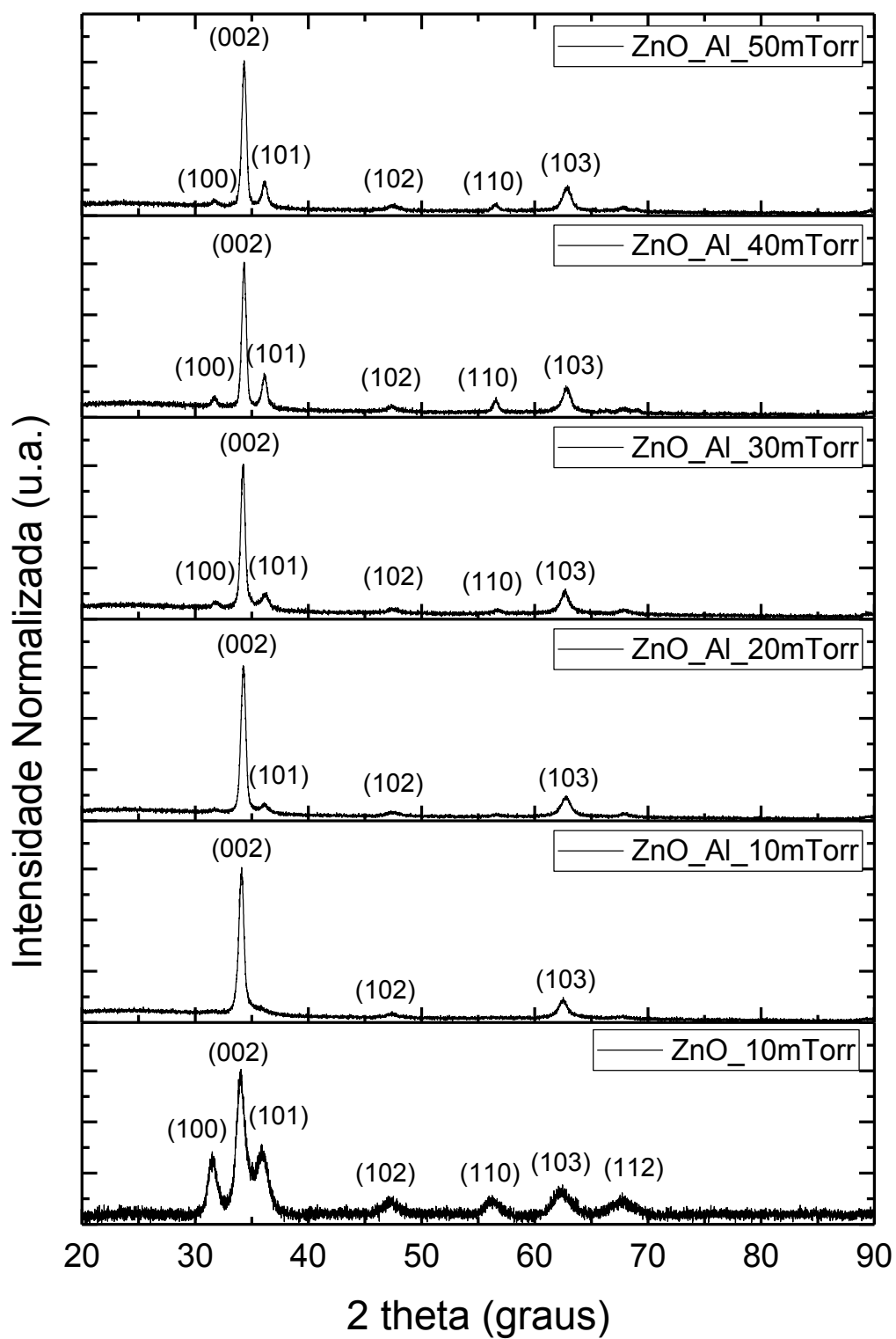
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os filmes finos de ZnO e ZnO:Al apresentam picos característicos da estrutura de wurtzita hexagonal. Os resultados são apresentados na Figura 23.

Os filmes são policristalinos com uma orientação cristalográfica preferencial no plano (002). Isso indica que ocorre crescimento de grãos ao longo do eixo c, na direção [001] e é perpendicular à superfície do substrato (ZHANG *et al.*, 2002; KUCHIYAMA *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2013). Esta característica de crescimento ao longo do eixo-c está associada com a menor energia livre previsto para o plano (002) (FUJIMURA *et al.*, 1993). No primeiro estágio de crescimento do filme, certos grãos com orientação particular iniciam o crescimento; e por coalescência termodinâmica a orientação do eixo-c é alcançada (PARK *et al.*, 1997).

Figura 23: DRX de filmes ZnO e ZnO:Al, depositado em substrato de vidro, correspondendo a variação de pressão entre 10 e 50 mTorr.



Fonte: O autor.

Os resultados de DRX mostram que a dopagem de Al no ZnO não altera as características estruturais, uma vez que os picos mais intensos das amostras dopadas são percebidos nas mesmas posições da amostra não dopada.

A Tabela 3 apresenta o comparativo entre os picos apresentados na referência JCPDS 36-1451 (Centro Internacional de Dados de Difração, 1990) com os obtidos para a amostra não dopada.

Tabela 3 – Posição do pico de difração da referência JCPDS 36-1451e os encontrados para a amostra de ZnO pura.

JCPDS 36-1451			ZnO_10mTorr	
hkl	2 theta	Intensidade	2 theta	Intensidade
100	31,76	57	31,45	41
002	34,42	44	34,05	100
101	36,25	100	35,98	50
102	47,53	23	47,27	17
110	56,60	32	56,07	17
103	62,86	29	62,37	24
200	66,37	4	-	-
112	67,96	23	67,84	21
201	69,09	11	-	-

Fonte: O autor.

De acordo com Sundaram & Khan (1997), além de apresentar um pico preferencial no plano (002), o ZnO exibe também a presença dos planos (100), (101), (102), (110) e (103) indicando a formação de um ZnO tipo hexagonal e que existe uma formação de estrutura cristalina em outras direções cristalográficas de ZnO. De acordo com Chen *et al.* (2011), há ainda o plano (112). Ambos os trabalhos utilizaram o arquivo JCPDS 36-1451 (Centro Internacional de Dados de Difração, 1990) para identificação dos picos.

Na Tabela 4 é possível observar a posição dos ângulos de difração correspondente à intensidade máxima corresponde ao plano (002) e o cálculo do parâmetro de rede *c* (equação 7) para esse plano.

Tabela 4 – Posição do pico de difração correspondente à intensidade máxima no plano (002) e o parâmetro de rede *c* para cada amostra.

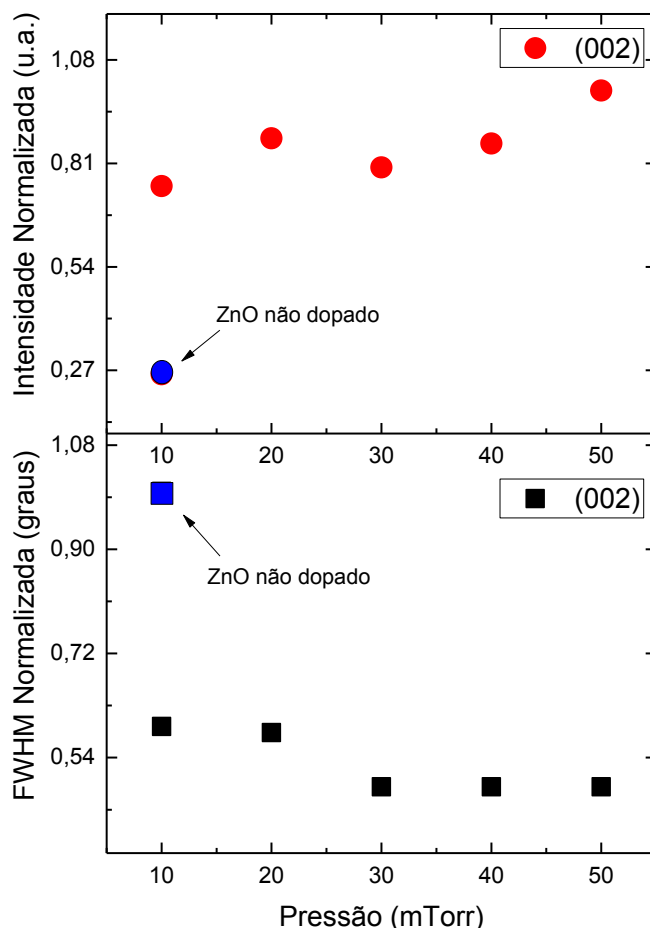
<i>Amostra</i>	<i>Ângulo (graus)</i>	<i>Parâmetro de rede (nm)</i>
		<i>c</i>
ZnO_10mTorr	34,02	0,5835
ZnO_Al_10mTorr	34,10	0,5821
ZnO_Al_20mTorr	34,24	0,5798
ZnO_Al_30mTorr	34,26	0,5795
ZnO_Al_40mTorr	34,32	0,5785
ZnO_Al_50mTorr	34,33	0,5783

Fonte: O autor.

Os resultados da Tabela 4 mostram que há uma variação de $\sim 0,8^\circ$ na posição do pico (002) entre a amostra não dopada e a amostra dopada com Al, consequentemente, os valores do parâmetro de rede c diminuem. Essa variação na posição é devido a diferença entre o raio iônico do Zn^{2+} (72 pm) e Al^{3+} (53 pm), provocando tensões que por consequência alteram os parâmetros de rede, e indicando que os átomos de Al substituem os sítios de Zn (PARK *et al.*, 1997; JIANG *et al.*, 2009; LIN & WU, 2010). De acordo com Liu *et al.* (2009) quando dopado os interstícios de zinco são reduzidos por compensação de carga, sugerindo a incorporação de Al em ZnO. Também é notável que conforme aumenta pressão do gás argônio na deposição, aumenta o deslocamento da posição do pico (002). Essa variação está relacionada com a distorção na rede e tensão residual nos filmes (JIANG *et al.*, 2009).

Na Figura 24 é possível observar a largura a meia altura (do inglês *Full Width at Half Maximum* - FWHM) e a intensidade máxima do pico (002), característico do ZnO.

Figura 24: Variação da intensidade e FWHM do pico (002) de filmes ZnO e ZnO:Al, depositados sobre substrato de vidro, correspondendo a variação de pressão de argônio entre 10 e 50 mTorr.



Fonte: O autor.

As amostras dopadas com Al exibem o pico (002) mais intenso e o FWHM com um valor mais baixo quando se compara com a amostra de ZnO não dopada. Portanto, isso indica uma melhora na cristalinidade e que, para as mesmas condições de preparação, o tamanho de cristalito do ZnO:Al é maior do que para o ZnO (MA *et al.*, 1996).

O FWHM do pico (002) foi utilizado para estimar o tamanho médio dos cristalitos ao longo do eixo-c pela equação de Scherrer (equação 8). A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5 – Valores estimados dos tamanhos dos cristalitos para diferentes pressões baseados no plano (002).

<i>Amostra</i>	<i>Tamanho Cristalito (nm)</i>
ZnO_10mTorr	9,0
ZnO_Al_10mTorr	15,2
ZnO_Al_20mTorr	15,5
ZnO_Al_30mTorr	18,5
ZnO_Al_40mTorr	18,5
ZnO_Al_50mTorr	18,5

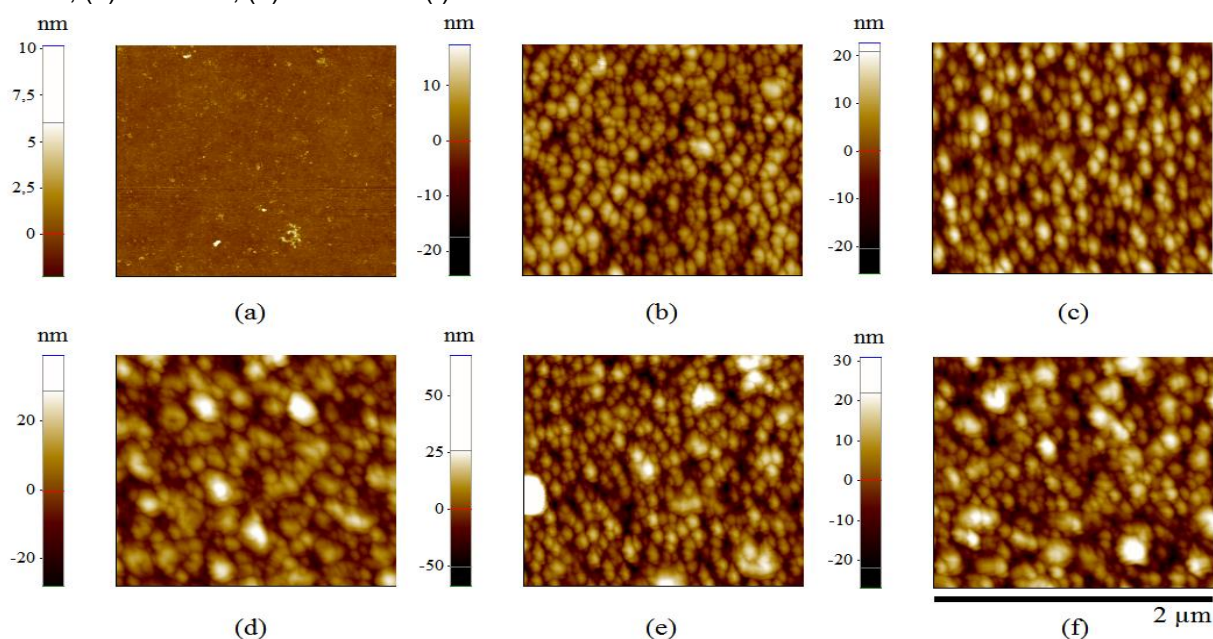
Fonte: O autor.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que ocorre um aumento no tamanho do cristalito quando se compara a amostra dopada com a amostra não dopada. Os resultados também mostram que com o aumento da pressão do gás argônio na deposição há um novo acréscimo no tamanho do cristalito, mas que esse tamanho tende a estabilizar entre 30 a 50 mTorr. De acordo com Ferreira (2008), o aumento da pressão de deposição proporciona um maior número de espécies gasosas na câmara, e, portanto, aumento no número de colisões entre os átomos desprendidos do alvo antes de chegarem ao substrato. Consequentemente, esses átomos depositam no substrato com uma baixa energia cinética, gerando estruturas com maior tamanho de grão pela redução na taxa de criação de defeitos (KIM & KIM, 2011).

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Os resultados de Microscopia de Força Atômica (AFM) realizados nos filmes são apresentados na Figura 25.

Figura 25: Micrografias de AFM realizadas em modo de não-contato com dimensões de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de filmes ZnO:Al sintetizados em função da pressão de argônio. (a) Substrato de vidro, (b) 10 mTorr, (c) 20 mTorr, (d) 30 mTorr, (e) 40 mTorr e (f) 50 mTorr.

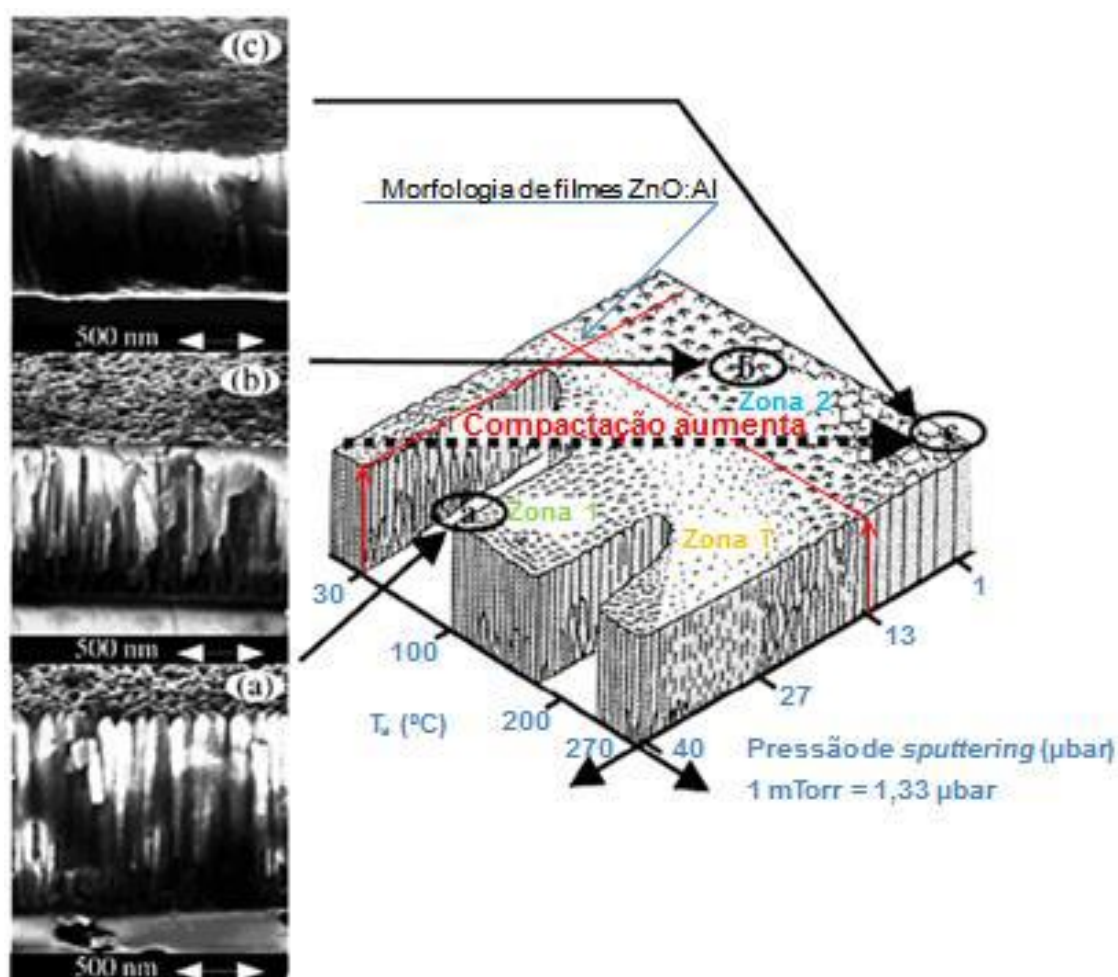


Fonte: O autor.

As amostras dopadas apresentam uma estrutura policristalina com grãos pequenos. Nas amostras crescidas à baixa pressão de gás argônio, percebe-se que os grãos exibem tamanho regular. Com o aumento da pressão, há formação de uma textura morfológica com grãos irregulares. Ainda de acordo com Singh *et al.* (2007), em amostras dopadas ocorre um aumento no tamanho médio dos grãos devido ao aumento no tamanho lateral dos cristalitos.

Kluth *et al.* (2003) propuseram um modelo modificado de Thornton para filmes ZnO:Al crescidos em substrato de vidro, conforme apresentado na Figura 26.

Figura 26: Modelo modificado de Thornton para filmes finos de ZnO:Al baseado na micrografia a esquerda.



Fonte: Figura extraída e adaptada das fontes KLUTH *et al.*, 2003; CHAVES, 2014.

Nesse caso, devido à razão entre o valor da temperatura do substrato (T_s) e o valor da temperatura de fusão (T_m) ser baixo, a análise é feita somente pela temperatura do substrato. Além disso, devido ao elevado ponto de fusão do ZnO, a Zona III do modelo original de Thornton não aparece no intervalo de temperatura aplicado, pois a recristalização que é típica da zona III apareceria em temperaturas mais elevadas.

De acordo com as imagens de AFM foi possível obter dados de rugosidade média quadrática (R_{rms}), os quais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores calculados de rugosidade (R_{rms}) a partir dos dados de AFM.

<i>Amostra</i>	<i>Rugosidade média (nm)</i>
Substrato_vidro	0,3
ZnO_10mTorr	---
ZnO_Al_10mTorr	5,5
ZnO_Al_20mTorr	7,2
ZnO_Al_30mTorr	9,2
ZnO_Al_40mTorr	10,2
ZnO_Al_50mTorr	8,4

Fonte: CHAVES, 2014.

Os resultados de morfologia mostram que a superfície fica mais rugosa com o aumento da pressão do gás de argônio. De acordo com Chaves (2014), a razão entre a rugosidade/espessura aumenta continuamente com a pressão, indicando que o efeito da pressão é tornar a superfície mais rugosa. Isso ocorre devido à perda de energia pelo aumento da probabilidade de colisões entre os átomos ejetados, e a limitação da difusão das partículas adsorvidas na superfície do filme (PARK *et al.*, 1997; KIM & KIM, 2011).

De acordo com Kim & Kim (2011) a melhora na cristalinidade, o aumento na rugosidade e no tamanho do cristalito são resultados da redução do número de

vacâncias de oxigênio e de um aumento no número de ligações O – Zn, e que a variação na pressão de deposição é o fator dominante para que ocorram esses efeitos.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas para obter informações sobre a qualidade estrutural das amostras e também analisar os aspectos da estrutura dinâmica (CHARPENTIER *et al.*, 2013). O ZnO com estrutura wurtzita possui quatro átomos por célula unitária e consequentemente 12 modos de vibração, 9 ópticos e 3 acústicos, conforme a Tabela 7 extraída da referência (PERES, 2007).

Tabela 7 – Modos ópticos e acústicos do ZnO

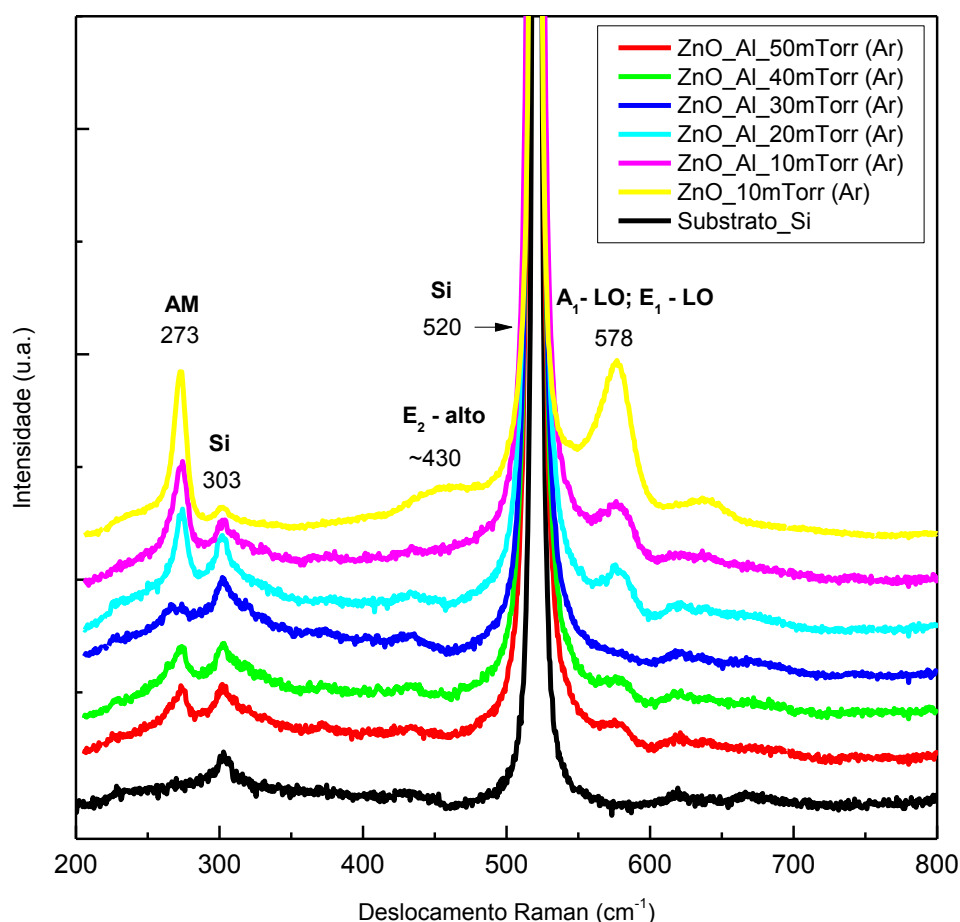
<i>Tipos de modos</i>	<i>Número de modos</i>
Acústico longitudinal (LA)	1
Acústico transversal (TA)	2
Total de modos acústicos	3
Óptico longitudinal (LO)	3
Óptico transversal (TO)	6
Total de modos ópticos	9
Total de modos	12

Fonte: PERES, 2007

Nas estruturas hexagonais há 6 modos ópticos ($A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$), sendo todos os modos ativos em Raman, exceto o modo B_1 (DAMEN *et al.*, 1966). Devido a

polaridade, os modos A_1 e E_1 desdobram-se em ópticos longitudinais (A_1 -LO, E_1 -LO) e ópticos transversais (A_1 -TO, E_1 -TO). Os modos ativos A_1 e B_1 correspondem a deslocamentos atômicos segundo o eixo-c, e E_1 e E_2 são devidos aos deslocamentos perpendiculares ao eixo-c (PERES, 2007). O conhecimento da dinâmica de rede do ZnO é limitado, e há poucos dados experimentais sobre o espalhamento de fônons neste material (CUSCÓ *et al.*, 2007). A Figura 27 apresenta o espectro de Raman obtido para as amostras.

Figura 27: Espectro Raman do ZnO e ZnO:Al correspondente a variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr.



Fonte: O autor.

O espectro apresentou um pico intenso para amostras de ZnO:Al ao redor de 575 cm^{-1} que se refere a vibrações A_1 -LO (MANOUNI *et al.*, 2006; CHARPENTIER *et al.*, 2013) combinadas com vibrações E_1 -LO (SINGH *et al.*, 2007). A presença de modos LO tem sido atribuída à presença a vacâncias de oxigênio e zinco intersticiais (SINGH *et al.*, 2007). De acordo com Singh *et al.* (2007) a banda ao redor de 575 cm^{-1} é característico da forte orientação do eixo-c. Estudos também mostraram (EXARHOS & CHARMA, 1995; FALCÃO, 2012) que em filmes de ZnO depositados por pulverização catódica a intensidade desta linha Raman variou com o excesso de zinco na rede, o que pode provocar estados eletrônicos dentro da banda proibida.

Outra banda no espectro vibracional foi ao redor de 430 cm^{-1} que pode estar relacionado ao modo E_2 de alta frequência característico do ZnO, observada por Lorite *et al.* (2013) em 440 cm^{-1} . O modo E_2 de alta frequência está relacionado aos átomos de O e o modo E_2 de baixa frequência está associada com vibrações da sub-rede de Zn (VINODKUMAR *et al.*, 2014).

A observação desses modos, incluindo o modo E_2 – alto, indicam a presença de defeitos estruturais e desordem no filme (SINGH *et al.*, 2007). Com a variação da pressão de argônio, observou-se que conforme se aumenta a pressão ocorre uma redução na intensidade desses picos. A redução da intensidade e o deslocamento para frequências maiores, portanto, são atribuídos a diminuição dos pontos de defeitos. Esse resultado tem correlação com o aumento no tamanho do cristalito (apresentados na Tabela 5) e da melhoria na cristalinidade do filme depositado.

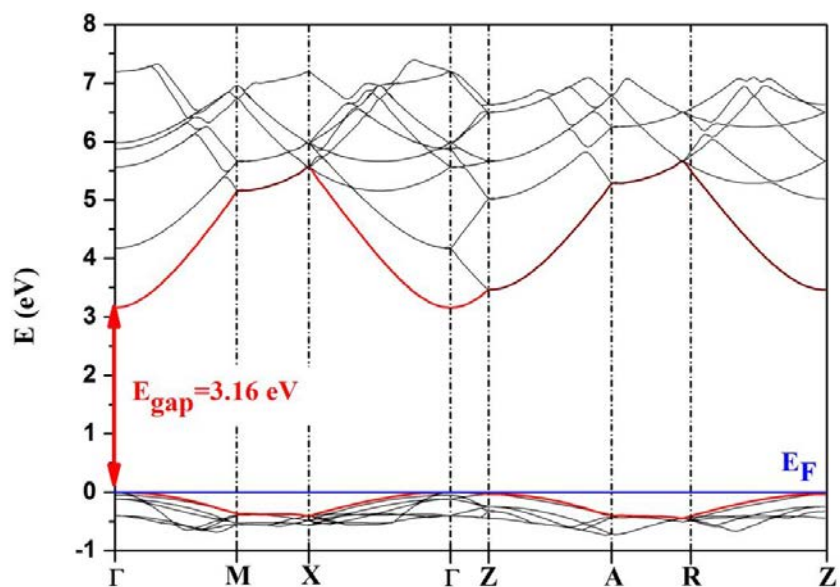
Os demais modos habituais observados nos filmes de ZnO (MANOUNI *et al.*, 2006): 330 cm^{-1} (E_2 (alto) - E_2 (baixo)), 380 cm^{-1} (A_1 -TO) não foram observados. O espectro apresentou um pico intenso ao redor de 520 cm^{-1} e outro de menor intensidade em 303 cm^{-1} para todas as amostras e que se referem ao Si, uma vez que

esses picos também estão presentes no substrato de Si. O modo adicional (AM) observado a 273 cm^{-1} é atribuído atualmente a incorporação de N (KASCHNER *et al.*, 2002). No entanto, este modo foi observado também em filmes intencionalmente crescidos sem N. As amostras apresentam um pico adicional em torno de 640 cm^{-1} .

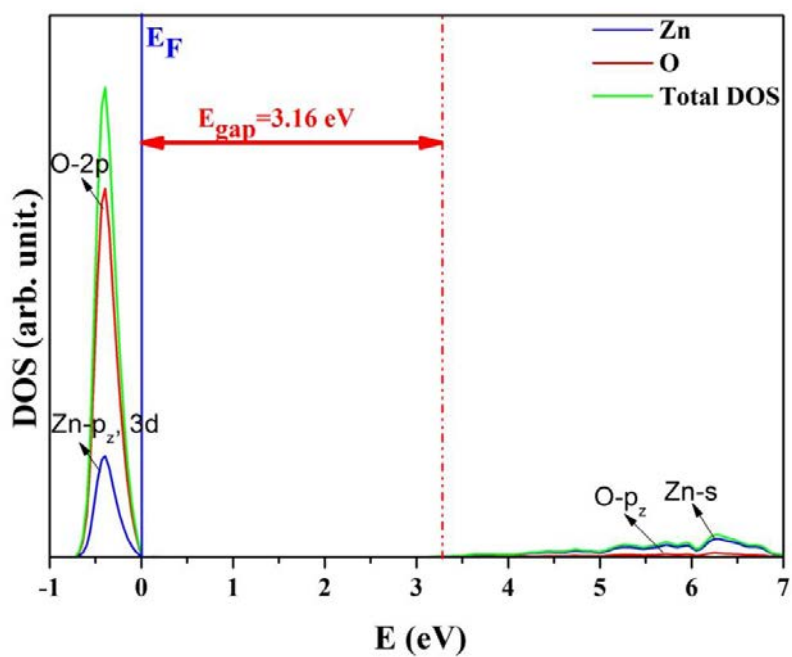
4.4 MODELAGEM COMPUTACIONAL

A Figura 28 apresenta o resultado gráfico da simulação computacional em que o *gap* obtido para o ZnO (wurtzita) é de 3,16 eV, direto entre os pontos Γ - Γ .

Figura 28: (a) Estruturas de bandas e (b) DOS para a supercélula 2x4x4 de ZnO puro.



(a)



(b)

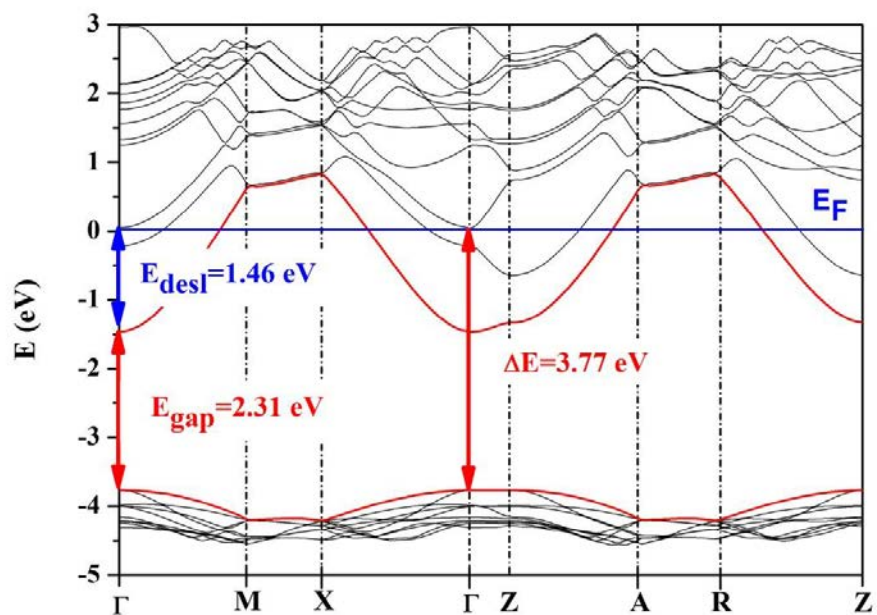
Fonte: O autor.

De acordo com Ferreira (2008) os TCOs têm como característica a formação da banda de valência a partir do orbital parabólico 2p do oxigênio e a banda de condução a partir da banda ns do metal, nesse caso, do Zn.

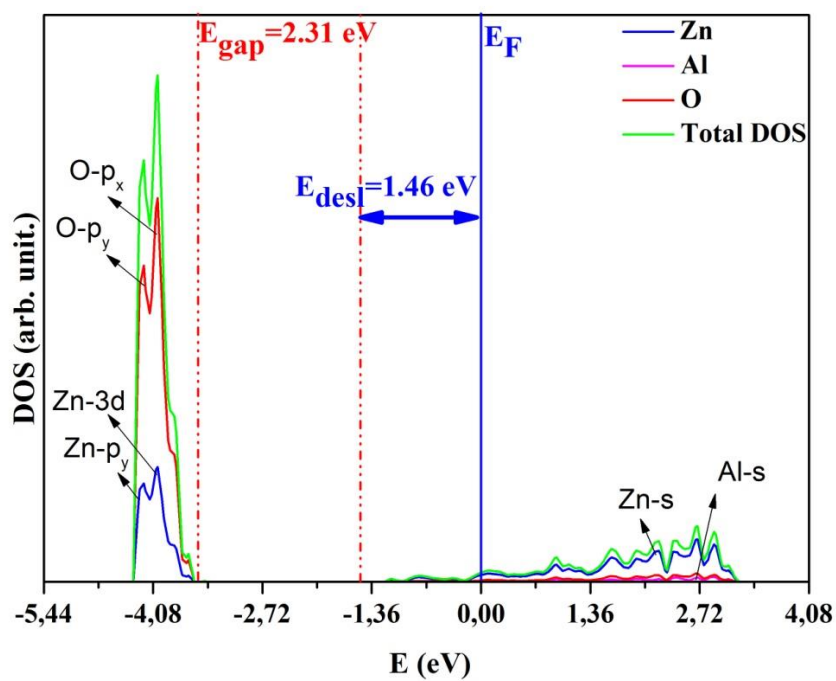
Através da análise do DOS projetados sobre os orbitais atômicos mostrou que os orbitais 2p dos átomos de oxigênio e os orbitais 2p_z e 3d dos átomos de zinco são os que mais contribuem na banda de valência e os orbitais s dos átomos de zinco contribuem mais na banda de condução, enquanto a contribuição dos átomos de oxigênio é mínima.

Após o estudo da supercélula de ZnO puro, foi feita a dopagem de 3,124%at de Al substituindo um átomo de Zn por um de Al, conforme apresentado na Figura 29.

Figura 29: (a) Estruturas de bandas e (b) DOS para a supercélula dopada 3,124%at de Al.



(a)



(b)

Fonte: O autor.

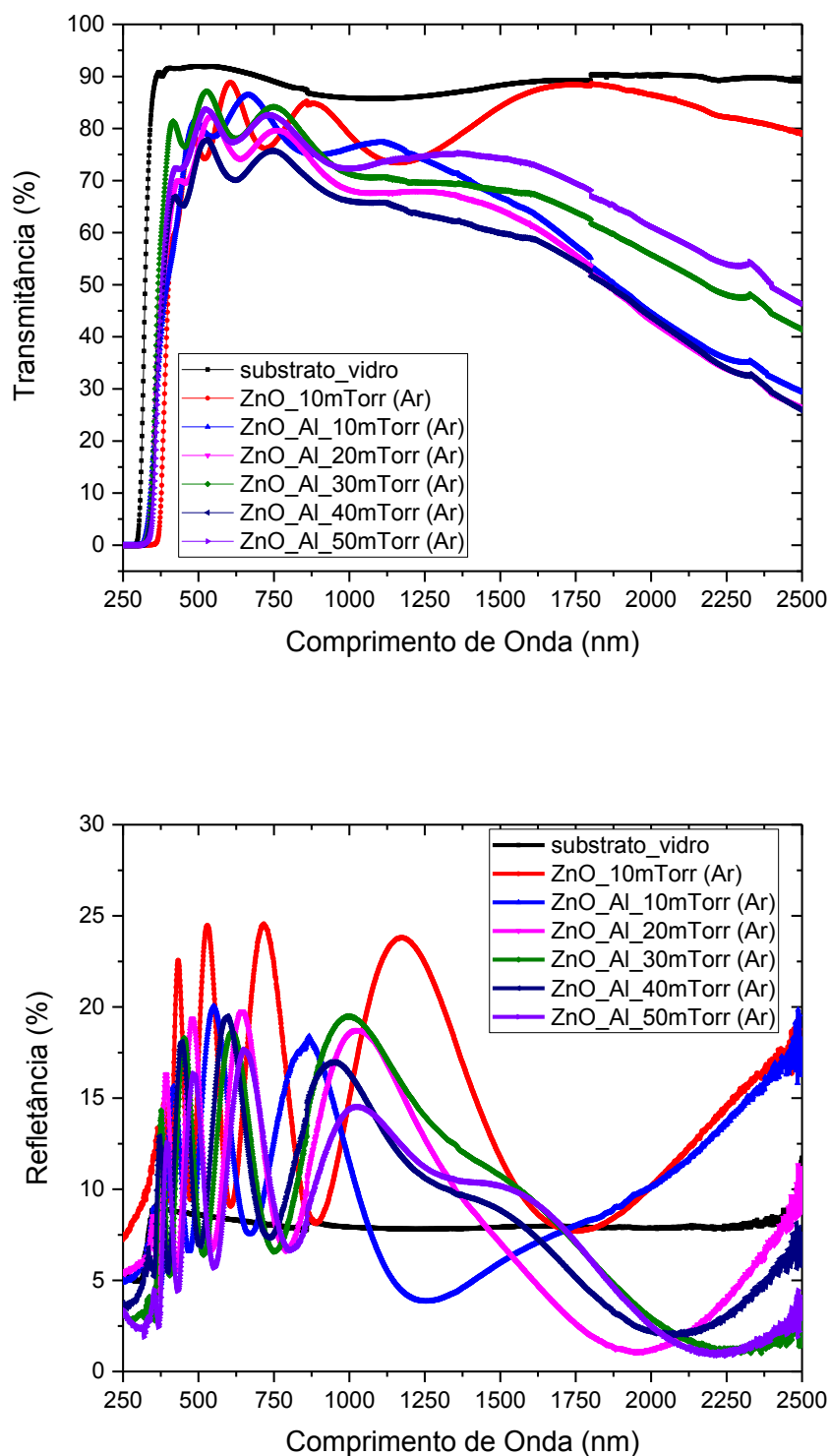
O gap óptico obtido resulta de uma competição entre o alargamento da banda devido ao efeito *Burstein-Moss* e o estreitamento da banda devido aos efeitos de muitos corpos. O *gap* obtido é de 3,77 eV, que seria a soma do *gap* observado e do deslocamento da energia de Fermi (E_F). Portanto, a modelagem computacional está de acordo com os resultados apresentados na literatura (SONG, 2008; LU *et al.*, 2007). Esses resultados teóricos foram correlacionados com a realização de medidas experimentais nesse trabalho.

O estudo do DOS mostrou que os orbitais 2p dos átomos de oxigênio são os que mais contribuem na banda de valência, porém o orbital $2p_x$ é o que apresenta a maior contribuição, porém na banda de condução, os átomos de oxigênio não apresentam uma contribuição significativa. Já para os átomos de zinco, a contribuição maior na banda de valência são dos orbitais 3d e na banda de condução, os orbitais s são os que mais contribuem. A contribuição dos átomos de alumínio é insignificante na banda de valência e apresenta uma pequena contribuição na banda de condução com os orbitais s.

4.5 ESPECTROSCOPIA UV-VÍIS-IR

A dependência da transmissão e refletância espectral do ZnO:Al depositado sobre um substrato de vidro com diferentes pressões é mostrado na Figura 30. Uma transmitância ao redor de 70% pode ser observada na região espectral visível para os filmes.

Figura 30: (a) Transmitância óptica do vidro e filmes obtidos com variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr, na região UV-Vís-IR. (b) Refletância óptica do vidro e filmes obtidos com variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50 mTorr na região UV-Vís.

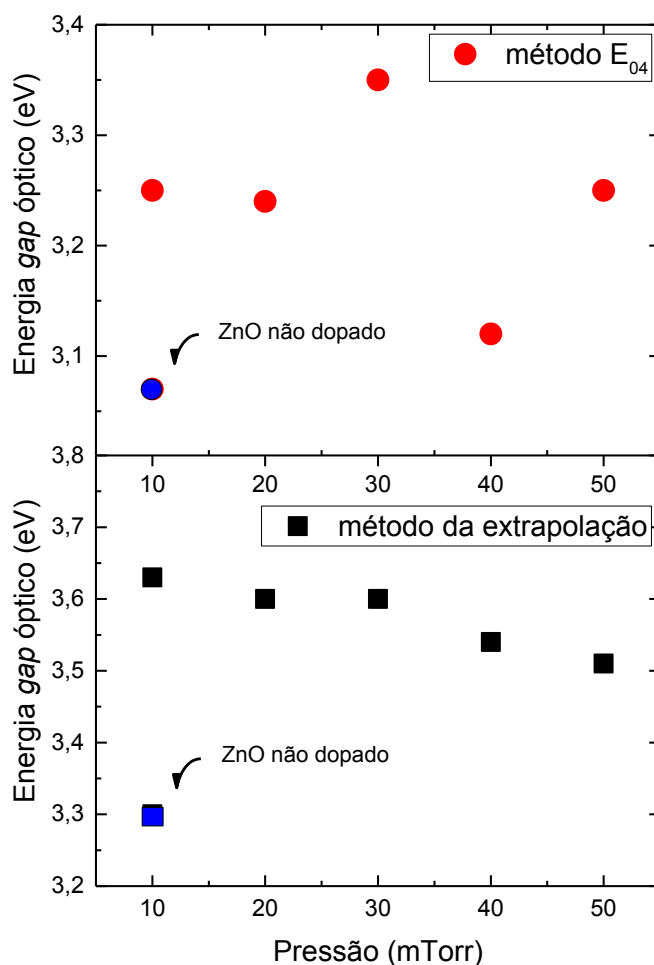


Fonte: O autor.

Na faixa inferior ao comprimento de onda ao redor de 400 nm, o semicondutor absorve energia superior ou igual ao valor de energia da banda proibida, fenômeno conhecido como absorção fundamental do semicondutor, promovendo uma forte absorção nesse intervalo (LUNAS, 2009). Na faixa do visível a alta transmitância está relacionada com as energias de fótons para valores de energia entre 1,7 e 3,1 eV (LUNAS, 2009), no qual os fótons não são absorvidos pois os valores do *gap* óptico de ZnO e ZnO:Al estão acima desses valores. No entanto, uma redução gradual na transmitância pode ser observada na região do infravermelho, a qual está relacionada com o caráter metálico (NSIMAMA & SAMIJI, 2012). O modelo de Drude geralmente é utilizado para explicar essa redução da transmitância na região do infravermelho. Em resumo, esse modelo indica que a frequência de plasma é proporcional à raiz quadrada da concentração de portadores (RAHMANE *et al.*, 2015); e nessa faixa a diminuição da transmitância ocorre devido a absorção de energia pelos elétrons livres (TOHSOPHON *et al.*, 2011). Os resultados de transmitância mostram que a variação de pressão de argônio para a formação dos filmes não afeta a transparência óptica dos mesmos na ordem do comprimento de onda da luz visível (KIM & KIM, 2011).

De acordo com as medidas de transmitância e refletância e os cálculos baseados na seção 3.9, a Figura 29 apresenta a energia de *gap* óptico (eV) em função da variação da pressão de argônio.

Figura 31: Energia de *gap* óptico (eV) em função da variação da pressão do gás argônio.



Fonte: O autor.

Nesse trabalho considera-se que o método da extrapolação seja mais exato. Para filmes de ZnO dopado com alumínio os valores obtidos de *gap* óptico pelo método da extrapolação foram na ordem de 3,5 - 3,6 eV, que é acima do ZnO intrínseco que apresentou 3,3 eV. O deslocamento da energia óptica está associado com o efeito *Burstein-Moss* (SINGH *et al.*, 2010), com resultados próximos aos obtidos por modelagem computacional (3,16 eV para amostra de ZnO pura e 3,77 eV para amostra

dopada 3,124%at de Al). A Tabela 8 apresenta os valores específicos de *gap* óptico encontrados para as amostras.

Tabela 8 – Valores de *gap* óptico obtidos pelos métodos de extrapolação e E_{04} .

<i>Amostra</i>	<i>Método da Extrapolação (eV)</i>	<i>Método E_{04} (eV)</i>
ZnO_10mTorr	3,30	3,07
ZnO_Al_10mTorr	3,63	3,25
ZnO_Al_20mTorr	3,60	3,24
ZnO_Al_30mTorr	3,60	3,35
ZnO_Al_40mTorr	3,54	3,12
ZnO_Al_50mTorr	3,51	3,25

Fonte: O autor.

Os resultados mostram, independentemente do método utilizado para calcular, que o valor de *gap* óptico aumenta na faixa de 10 a 30 mTorr e posteriormente esse valor diminui na faixa de 40 a 50 mTorr.

Por meio dos resultados de transmitância e refletância foram obtidos os valores de espessura, os quais estão apresentados na Tabela 9. Além disso, os resultados de espessura são comparados com os obtidos por Chaves (2014) através de um perfilômetro da marca *Veeco Instruments* modelo Dektak 150.

Tabela 9 – Valores de espessura para as amostras calculadas a partir dos dados de transmitância e refletância.

<i>Amostra</i>	<i>Espessura método óptico (nm)</i>	<i>Espessura Perfilometria (nm)</i>
ZnO_10mTorr	454	---
ZnO_Al_10mTorr	367	260
ZnO_Al_20mTorr	397	261
ZnO_Al_30mTorr	416	199
ZnO_Al_40mTorr	364	212
ZnO_Al_50mTorr	428	169

Fonte: O autor.

Os resultados mostram que os valores de espessura dos filmes pelo método óptico ficaram ao redor de 400 nm, enquanto por perfilometria os filmes apresentam valores em torno de 200 nm. Apesar dos resultados divergirem, ambas as técnicas que foram utilizadas tem suas peculiaridades; em perfilometria o aparato experimental tem como base as medidas realizadas na borda dos filmes, enquanto no método óptico, ou seja, pelos resultados das medidas de transmitância, o aparato experimental tem o feixe de luz focado no centro da amostra, portanto, é de se esperar que os valores de espessuras sejam maiores por esse método em comparação com a perfilometria, uma vez que na região central dos filmes há geralmente uma maior taxa de deposição.

Os valores de índice de refração, calculados a partir da planilha *Excel* com base no método de Cisneros (1998), para o substrato de vidro e para o filme de cada amostra são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores do índice de refração e coeficiente de extinção para as amostras, calculada a partir dos dados de transmitância e refletância para $\lambda = 550$ nm.

<i>Amostra</i>	<i>Índice de Refração do substrato (u.a.)</i>	<i>Índice de Refração do filme (u.a.)</i>	<i>Coeficiente de extinção (u.a.)</i>
ZnO_10mTorr	1,58	2,02	$1,89 \times 10^{-3}$
ZnO_Al_10mTorr	1,54	1,93	$2,84 \times 10^{-3}$
ZnO_Al_20mTorr	1,57	2,11	$11,22 \times 10^{-3}$
ZnO_Al_30mTorr	1,53	1,92	$6,15 \times 10^{-3}$
ZnO_Al_40mTorr	1,53	2,28	$2,27 \times 10^{-3}$
ZnO_Al_50mTorr	1,53	1,94	$10,28 \times 10^{-3}$

Fonte: O autor.

O valor esperado para o índice de refração de filmes AZO, de acordo com a literatura, é de 1,90 para 558 nm (AZO Transparent Conductive Coating, 2005). Não foi possível perceber qualquer relação entre as amostras dopadas e não dopada, e também não ocorre qualquer correlação significativa nos valores do índice de refração com a variação da pressão de argônio na deposição das amostras.

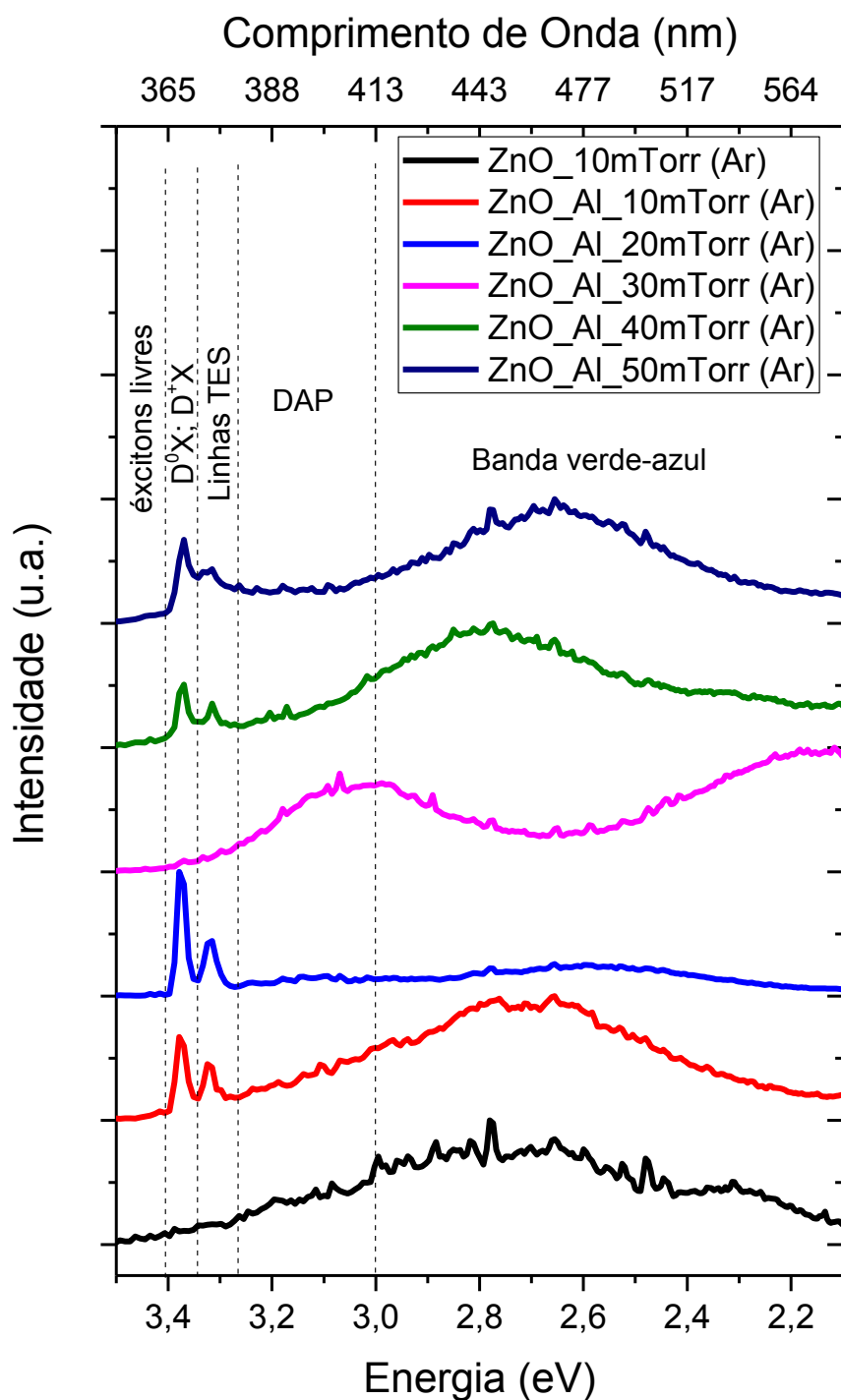
O coeficiente de extinção é proporcional ao coeficiente de absorção e para filmes não absorventes esse valor deve estar próximo de zero (DAMIANI, 2010). Observa-se que o coeficiente de extinção para os filmes dopados e o filme não dopado não passam de 0,05 para o espectro visível, apresentando coeficientes de extinção típicos de filmes transparentes. Na região espectral do infravermelho, as amostras dopadas apresentam um coeficiente de extinção mais alto indicando que há uma maior quantidade de portadores presentes na banda de condução.

4.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência pode ser usada para caracterizar a estrutura eletrônica e a dinâmica de portadores de diferentes formas de ZnO (MOHANTA, 2014). Basicamente, as bandas de emissão de ZnO podem ser separadas em dois grupos: (i) de banda éxciton e (ii) de banda de defeito. A origem da banda de emissão de defeitos em ZnO não é bem compreendida e tem sido objeto de várias interpretações como vacâncias de oxigênio, interstícios de zinco, transições interstício-vacância de Zn no ZnO, antisítio Zn e impurezas extrínsecas (MARTINS, 2012). Apesar de muitas investigações sobre as propriedades luminescentes, ainda não foi alcançado um consenso sobre as origens das emissões visíveis relacionadas aos defeitos, isso devido à complexidade de detalhes microscópicos (DAS & MONDAL, 2014).

A Figura 32 apresenta o espectro obtido nas medições de fotoluminescência do ZnO:Al depositado sobre um substrato de silício sob diferentes pressões. As medidas foram realizadas a temperatura de 10 K.

Figura 32: Fotoluminescência de amostras de ZnO e ZnO:Al depositadas no substrato de silício, correspondente à variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50mTorr, realizada na temperatura de 10K, com fonte de excitação $\lambda = 325$ nm.



Fonte: O autor.

Os espectros de fotoluminescência do ZnO não dopado revelam a ocorrência de duas bandas de emissão; uma emissão de faixa UV dominada por transições excitônicas e uma banda na faixa do visível (BIXIA *et al.*, 2001). De acordo com Das & Mondal (2014) o aparecimento dessa banda em UV em torno de 3,35 eV esta relacionada a emissão excitônica ou emissão quase-banda, ou seja, elétrons fóton-gerados recombinao com buracos na banda de valência ou em armadilhas próximo a banda de valência, considerando que esse seja um valor abaixo do gap para o ZnO puro.

O tempo de vida radiativo de éxcitons em ZnO puro esta na faixa de nanossegundos, enquanto na faixa do visível o tempo de vida da emissão é mais longo, ou seja, na faixa de microssegundos, portanto, isso justifica a emissão ser mais forte e mais larga no espectro do visível (DAS & MONDAL, 2014). No entanto, a complexa dependência de intensidades de emissão de UV e visível ainda não é bem compreendida por autores (MOHANTA, 2014).

A amostra pura e as amostras dopadas com Al depositadas sob pressão 10, 40 e 50 mTorr apresentam um espectro semelhante, com a banda larga de emissão na faixa verde-azul. As amostras depositadas sob pressão de 20 e 30 mTorr não exibem essa banda. A amostra de 30 mTorr possui um comportamento diferente das demais amostras, com um deslocamento da banda na região do visível para faixa do ultravioleta.

Há uma grande controvérsia na literatura quanto a relacionar as linhas de emissão com os defeitos nessa região entre 400 – 900 nm, devido à emissão não ser estruturada nessa faixa e à presença de muitos tipos de defeitos (MANZANO *et al.*, 2011).

A luminescência na região do visível com diferentes quantidades de energia está relacionada aos defeitos intrínseco ou extrínseco (MANZANO *et al.*; 2011; KHAN *et al.*, 2013). De acordo com Manzano *et al.* (2011) a deconvolução da banda larga de emissão na região visível é descrita por quatro picos gaussianos: uma emissão verde centrada em 2,41 eV (515 nm); uma emissão amarela centrada em 2,21 eV (560 nm); uma emissão vermelho-alaranjado em 1,85 eV (670 nm) e uma cauda próxima ao infravermelho centrado em 1,58 eV (785 nm).

Lin *et al.* (2001) observaram a emissão verde centrado em 2,38 eV da película de ZnO depositados sobre substratos de silício e sugeriram que a emissão verde deve corresponder à passagem de elétrons a partir da parte inferior da banda de condução para o nível de defeitos de anti-sítios ZnO. Recentemente, o espectro do ZnO foi caracterizado por uma banda de emissão verde que foi associada com níveis de defeito de vacância de oxigênio (MOHANTA, 2014). Ainda de acordo com Wang *et al.* (2011) o ZnO exibe duas bandas centradas em 510 – 540 nm (emissão verde) e 600 – 640 nm (emissão amarela), atribuídos a vacância de oxigênio (V_o) e oxigênio intersticial (O_i), respectivamente.

Na faixa UV são observadas duas linhas de emissão para amostras dopadas em comparação com a amostra de ZnO pura, exceto para amostra depositada sob pressão de 30 mTorr que também não apresentou essas linhas. As linhas de emissão apresentam a intensidade máxima ao redor de 3,32 eV e 3,37 eV.

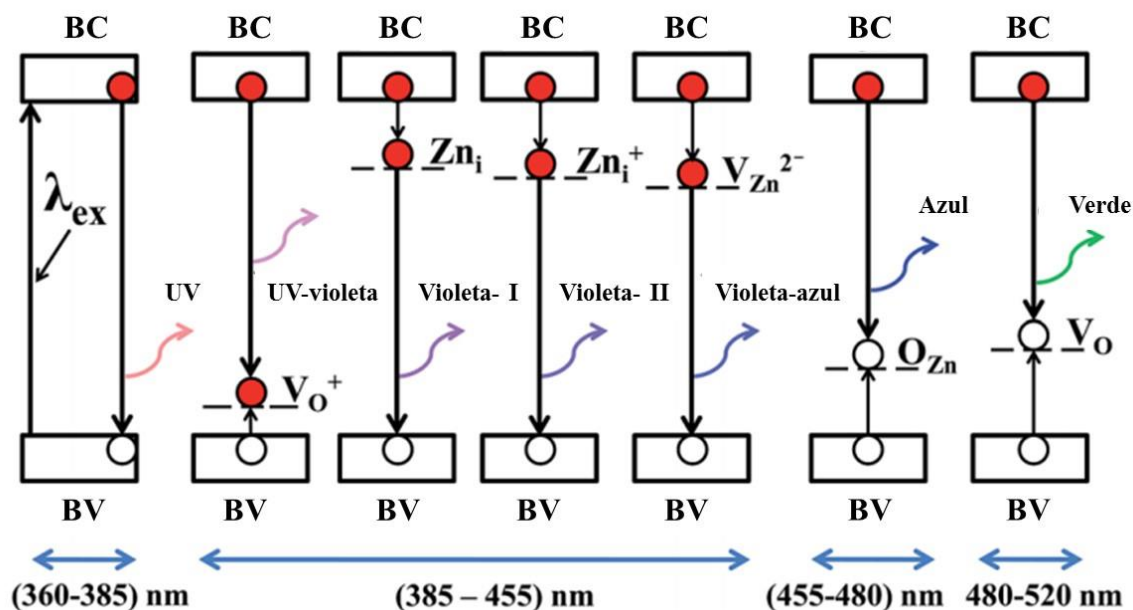
A linha de emissão em 3,32 eV ocorre numa região espectral onde é esperado o aparecimento de emissões relacionadas a dois elétrons satélites (TES) de éxcitons ligados a doadores (DJURISIC & LEUNG, 2006; MEYER *et al.*, 2004). A linha de emissão na faixa de 3,37 até 3,35 eV é correlacionada as emissões de éxcitons ligados (KLINGSHIRN, 2007), e ao restringir a faixa de 3,37 até 3,36 eV

esses éxcitons estão ligados a átomos doadores (D^+X , D^0X), porém a identificação química desses doadores ainda não é clara (DJURISIC & LEUNG, 2006). Ambas as linhas de emissão; 3,32 eV (MEYER *et al.*, 2004) e 3,37 eV (PERES, 2007) sugerem a correlação com o efeito da dopagem do Al; reforçado por não estarem presentes no espectro da amostra não dopada.

Ainda de acordo com Meyer *et al.* (2004) na faixa de 3,0 até 3,4 eV é esperado o aparecimento de linhas de emissões devido a recombinação de doadores e aceitadores (DAP) e acima de 3,37 eV o aparecimento de emissões de éxcitons livres com a banda de valência A (ver Figura 7). Porém, essas emissões não foram detectadas nos espectros.

Das & Mondal (2014) propõem o seguinte esquema, apresentado na Figura 33, para explicar as emissões que ocorrem para filmes de ZnO puros preparados por *magnetron sputtering*, com emissão ocorrendo na região UV e uma a banda larga na região do visível que é oriunda de deconvolução de diversas transições.

Figura 33: Diagrama esquemático das várias emissões presentes em fotoluminescência devido às transições eletrônicas entre os diferentes níveis de defeitos que ocorrem no ZnO.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte DAS & MONDAL, 2014.

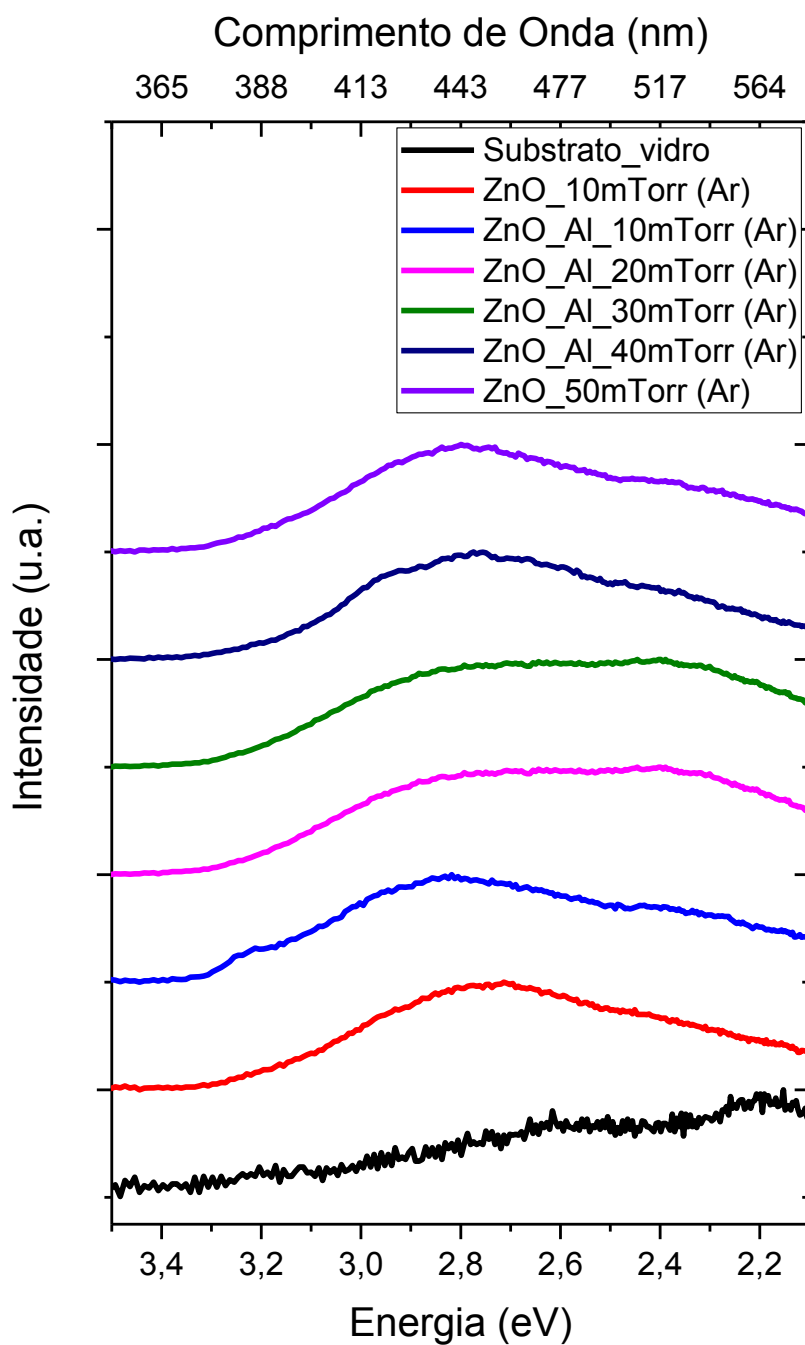
No esquema de transições proposto por Das & Mondal (2014) há uma banda de emissão relativamente fraca e estreita na faixa do UV em torno de 370 nm (3,35 eV) devido à emissões de éxcitons ou emissões do tipo banda a banda. Um pico de emissão UV-violeta a 399 nm (3,10 eV) que é atribuída à transições de elétrons da banda de condução para níveis associados à vacância de oxigênio ionizado (V_O^+) participando como aceitador. Um pico de luminescência em 417 nm (2,96 eV) que aparece devido a transição de elétrons presos em defeitos de Zn intersticiais (Zn_i) para a banda de valência. O pico de luminescência violeta-II em 438 nm (2,83 eV) surge devido à transições de elétrons entre o nível de defeito do Zn intersticial ionizado (Zn_i^+) e a banda de valência. A componente Violeta-azul, em torno de 450 nm (2,75 eV), ocorre devido à recombinações radiativas de elétrons a partir da vacância de Zn duplamente ionizado (V_{Zn}^{2-}) com os buracos na banda de valência. O pico estreito de luminescência azul aparece em 467 nm (2,66 eV) por meio de

transições de elétrons a partir da banda de condução para o nível de antisítio de oxigênio (O_{zn}) participando como defeitos aceitadores. Finalmente, uma banda de emissão em torno de 500 nm (2,48 eV) decorrente de buracos fotogerados no nível de vacância de oxigênio (V_O) se recombinando com os elétrons presos em níveis localizados logo abaixo da banda de condução.

Ainda é possível correlacionar os resultados de fotoluminescência com os resultados de transmitância. Observa-se pelo resultado apresentado na Figura 32 que nas amostras ZnO:Al as transições devido aos éxcitons ligados ocorrem na faixa de 3,3 eV, e de acordo com a Figura 22.c, essa energia deve ser inferior ao *gap* do material, que por resultados ópticos mostrou-se estar na faixa de 3,5 – 3,6 eV (faixa não presente no espectro de fotoluminescência) para amostras dopadas; portanto pode-se concluir que o efeito *Burstein-Moss* é dominante para esse tipo de semiconductor.

A Figura 34 apresenta o espectro obtido nas medições de fotoluminescência do ZnO:Al depositado sobre substrato de vidro sob diferentes pressões. Essas medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Figura 34: Fotoluminescência de amostras de ZnO e ZnO:Al depositadas no substrato de vidro, correspondente à variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50mTorr, realizada na temperatura ambiente, com fonte de excitação $\lambda = 350,7$ nm.



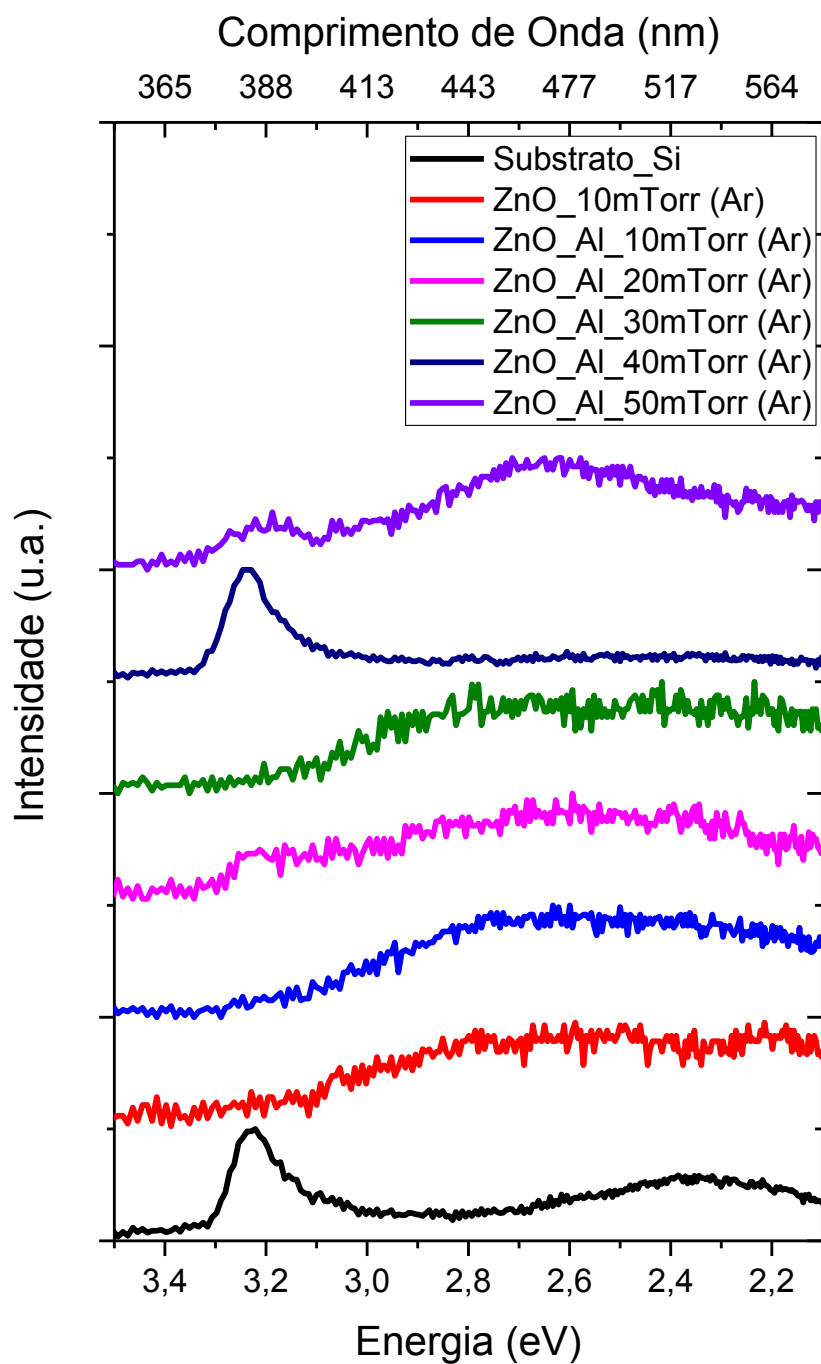
Fonte: O autor.

O espectro das amostras em substrato de vidro à temperatura ambiente apresentou a banda na região visível para amostras de ZnO e ZnO:Al. Também é possível perceber que os picos de emissão característicos do material na região ultravioleta não estão presentes nas amostras. Portanto, há uma tendência de que a baixa temperatura privilegie o aparecimento desses picos de emissão UV, ausentes a temperatura ambiente.

De acordo com a literatura, em baixas temperaturas, a fotoluminescência revela que as emissões devido às recombinações excitônicas são mais intensas, enquanto em altas temperaturas as emissões éxcitons livres dominam o espectro (ZHANG *et al.*, 2002; WAGNER, 2005). Isso ocorre porque os éxcitons ligados são termicamente ionizados e os portadores tomam parte do espectro de fotoluminescência. A intensidade das linhas de emissão também decresce quando realizado em temperatura ambiente devido aos mecanismos de recombinações não radioativas (ZHANG *et al.*, 2002).

A Figura 35 apresenta o espectro obtido nas medições de fotoluminescência do ZnO:Al depositado sobre um substrato de silício sob diferentes pressões, medidas realizadas em temperatura ambiente.

Figura 35: Fotoluminescência de amostras de ZnO e ZnO:Al depositadas no substrato de silício, correspondente à variação de pressão do gás argônio entre 10 e 50mTorr, realizada na temperatura ambiente, com fonte de excitação $\lambda = 350,7$ nm.



Fonte: O autor.

O espectro das amostras em substrato de silício apresentou novamente uma banda na região visível, característica desse tipo de material conforme discutido anteriormente. Assim como resultado para substrato de vidro, o espectro das amostras em substrato de silício à temperatura ambiente apresentou a banda na região visível para amostras de ZnO dopadas, e não apresentou a mesma banda para amostra de ZnO puro. Na amostra depositada sob pressão de argônio em 40 mTorr apresentou uma banda de emissão na região do ultravioleta, mas como essa banda também ocorreu no espectro do substrato de silício, não se pode afirmar que se trata especificamente do filme.

As medidas realizadas em temperatura ambiente não foram conclusivas, principalmente quanto a principal região de estudo, a faixa do *gap* do material.

V. CONCLUSÕES

O parâmetro estudado foi a análise comparativa das propriedades ópticas e estruturais entre filmes finos de ZnO e ZnO:Al (2% de alumínio em peso atômico) e a influência da variação da pressão do gás argônio, entre 10 e 50 mTorr, sobre essas propriedades.

Os resultados obtidos através da análise de DRX mostram que, independentemente da dopagem e da variação da pressão de cada filme obtido, as amostras apresentam uma estrutura hexagonal de wurtzita, o que indica a formação de um filme policristalino com orientação preferencial no plano (002), indicando um crescimento em relação ao eixo c perpendicular à superfície do substrato. Os resultados de DRX e AFM mostram que conforme ocorre a dopagem de Al e a variação da pressão do gás argônio na deposição, as amostras apresentaram um aumento no tamanho do cristalito e na rugosidade, provocado pela maior probabilidade de colisões entre os átomos ejetados com aumento da pressão, e consequentemente uma perda de energia por parte dos átomos de argônio, reduzindo a formação de defeitos por implantação iônica. Os resultados de DRX, AFM e espalhamento Raman indicaram que com a dopagem de Al há um aumento no tamanho do cristalito e uma melhora na cristalinidade do material, e com a variação de pressão do argônio não há deterioração nessa cristalinidade.

Foram realizadas simulações computacionais com uma matriz de ZnO com concentração de 3,124%at. de Al como dopante e os dados correlacionados com as propriedades ópticas obtidas em filmes com de ZnO:Al com 2% em peso de Al. Os resultados de simulação mostram o efeito *Burstein-Moss* é o mecanismo dominante na alteração do *gap* óptico desses filmes e que a contribuição dos átomos de alumínio está presente principalmente na banda de condução.

Os filmes obtidos apresentam uma transmitância da luz superior a 70% no visível e ao tratar os gráficos pelo método da extrapolação, obtiveram-se valores de *gap* óptico na ordem 3,5 - 3,6 eV que estão acima dos valores obtidos para o ZnO intrínseco (3,3 eV). Portanto, os resultados experimentais confirmaram os resultados esperados pela simulação computacional. O gráfico de coeficiente de extinção mostrou uma alta absorção na região do infravermelho para amostras dopadas em relação à amostra não dopada, confirmando o aumento da densidade de portadores pela presença do dopante.

Os resultados obtidos por fotoluminescência mostram que as amostras dopadas e não dopadas apresentam uma larga emissão na região verde-azul. As amostras que sofreram variação da pressão de argônio na deposição, nas medidas de fotoluminescência à baixa temperatura, com exceção da amostra a 30 mTorr, apresentam linhas de emissão que devem corresponder a presença da dopagem de Al na matriz de ZnO. Os resultados de fotoluminescência correlacionados com os resultados de transmitância confirmaram o fenômeno *Burstein-Moss* causado pela presença dos átomos de Al.

A contribuição científica desse trabalho foi a verificação do efeito *Burstein-Moss* para amostras de ZnO:Al em relação a amostras de ZnO pura; e constatar que

há uma melhora na cristalinidade e nas propriedades ópticas quando ocorre a variação da pressão do gás argônio durante a deposição dos filmes.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, A. R. **Estudo Químico-Quântico do Óxido $Ti_{(1-x)}Ce_xO_{2-\delta}$ na Fase Anatase**. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- ALIA, H. M.; MOHAMED, H. A.; MOHAMED, S.H. Enhancement of the optical and electrical properties of ITO thin films deposited by electron beam evaporation technique. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 31, p. 87-93, 2005.
- ARGAMAN, N.; MAKOV, G. Density functional theory: An introduction. **American Journal of Physics**, v.68, n.1, p.69, 2000.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 5 ed. Pacific Grove: Thomson B. C., 2006.
- AZAROFF, L. V.; BROPHY, J. J. **Electronic Process in Materials**. New York: McGraw- Hill Book Company, 1963.
- AZO Transparent Conductive Coating**. 2015. Disponível em: <<http://materion.com/ResourceCenter/ProductData/InorganicChemicals/Oxides/AZOTransparentConductiveCoating.aspx>>. Acessado em 31.08.15.
- BIMBERG, D.; GRUNDMANN, M.; e LEDENTSOV, N. N. **Quantum Dot Heterostructures**. John Wiley & Sons, 1999.
- BIXIA, L.; ZHUXI, F.; YUNBO, J. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 943-945, 2001.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Apostila de Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**, UFC, 2000.
- BRAUER, G. *et al.* Magnetron Sputtering - Milestones of 30 years. **Vacuum**, v. 84, p. 1354-1359, 2010.
- BURSTEIN, E. Anomalous optical absorption limit in InSb. **Physical Review**, v.93, n.3, p.632-633, 1954.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- CAMPOS, L. C. **Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte(opto)eletrônico**. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- CHARPENTIER, C.; PROD'HOME, P.; CABARROCAS, P. R. Microstructural, optical and electrical properties of annealed ZnO:Al thin films. **Thin Solid Films**, v. 531, p. 424-429, 2013.

CHAVES, M. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos de ZnO:Al por RF Magnetron Sputtering Reativo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2014.

CHEN, C. *et al.* Investigation of nano-sized ZnO particles fabricated by various synthesis routes. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 12, n. 4, p. 420-425, 2011.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v.37, n.22, p.5262, 1998.

CUSCÓ, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v.75, p. 165202, 2007.

DAL CORSO, A. *et al.* Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. **Physical Review B**, v. 50, n. 15, p. 10715, 1994.

DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S. e TELL, B. Raman effect in zinc oxide. **Physical Review**, v. 142 (2), p. 570-574, 1966.

DAMIANI, L. R. **Filmes de Óxido de Índio dopado com Estanho depositados por Magnetron Sputtering**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), USP, São Paulo, 2010.

DAO, V. A. *et al.* Electrical and optical studies of transparent conducting ZnO:Al thin films by magnetron dc sputtering. **J. Electroceram**, v. 23, p. 356-360, 2009.

DAS, D.; MONDAL, P. Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. **RSC Advances**, v. 4, p. 35735-35743, 2014.

DAS, R.; RAY, S. Zinc oxide- a transparente, conducting IR-reflector prepared by rf-magnetron sputtering. **J. Phys. D.: Appl. Phys.**, v. 36, p. 152-155, 2003.

DIAS, C. A. C. M. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, Goytacazes, 2005.

DJURISIC, A. B.; LEUNG, Y. H. Optical properties of ZnO nanostructures. **Small**, v. 2, p. 944-961, 2006.

DOVESI, R. *et al.* **CRYSTAL14 User's Manual**. University of Torino, Torino, 2014.

ELEUTÉRIO FILHO, S. **“Magnetron sputtering” planar construção e aplicação**. 1991. 131f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

ELLMER, K. Magnetron Discharges for Thin Film Deposition. In: HIPPLER, R. *et al.* (Editor). **Low Temperature Plasmas. Fundamentals, Technologies and Techniques**. Berlin: Ed. Wiley-VCH, p. 675-715, 2008.

EXARHOS, G. J., SHARMA, S. K. Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 270, p. 27-32, 1995.

FALCÃO, V. D. **Estudo de filmes finos transparentes e condutores de ZnO para aplicação em células solares de Si**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2012.

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, p. 319, 1997.

FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FLORIANO, E. A. *et al.* Preparation of TiO₂/SnO₂ Thin Films by Sol-gel Method and Periodic B3LYP Simulations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 118, p. 5857 – 5865, 2014.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. Oxford: Oxford University Press, 2010.

FUJIMURA, N. *et al.* Control of preferred orientation for ZnO films: control of self-texture. **Journal of Crystal Growth**, v. 130, p. 269-279, 1993.

GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 75, p. 949-983, 2003.

GIROTTI, M. **Fotoluminescência em Semicondutores de Gap Indireto**. 2012. Monografia de Conclusão de Curso Bacharelado em Física: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

GREENWOOD, N. N.; Earnshaw, A. **Chemistry of the Elements**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

HARDING, G. L.; WINDOW, B.; HERRIGAN, E. C. Aluminium-and indium doped zinc oxide thin films prepared by DC magnetron reactive sputtering. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 22, p. 69 – 91, 1991.

HARTNAGEL, H. L. *et al.* **Semiconducting Transparent Thin Films**. Institute of Physics Publishing, Philadelphia, PA, 1995.

HERNANDEZBATTEZ, A. *et al.* CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. **Wear**, v. 265, p. 422, 2008.

HINZE, J.; ELLMER, K. In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **J. Appl. Phys.**, v. 88, p. 2443-2450, 2000.

HIRAMATSU, M. *et al.* Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation. **J. Vac. Sci. Technol**, v. 16, p. 669-673, 1998.

HUMPHRIS, A. D. L.; MILES, M. J.; HOBBS, J. K. A mechanical microscope: High-speed atomic force microscopy. **App. Phys. Letters**, v. 86, p. 034106, 2005.

IGASAKI, Y.; KANMA, H. Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO:Al Films deposited on glass substrates. **Appl. Surf. Sci.** v. 169-170, p. 508-511, 2001.

IWATA, K. *et al.* ZnO growth on Si by radical source MBE. **J. Cryst. Growth**, v. 214, p. 50-54, 2000.

JAFFE, J. E.; HESS, A. C. Hartree-Fock study of phase-changes in ZnO at high-pressure. **Phys. Review B**, v. 48, n. 3-4, p. 176, 1999.

JIANG, Y. J. *et al.* Influence of the gas flow of Argon and the distance between substrate and plasma on properties of Al-doped zinc oxide films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 152, 2009.

JIN, B.J. *et al.* Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. **Appl. Surf. Sci.** v. 169-170, p. 521-524, 2001.

KASCHNER, A. *et al.* Nitrogen-related local vibration modes in ZnO:N. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 1909-1910, 2002.

KHAN, F. *et al.* Influence of excitation wavelength on photoluminescence spectra of Al doped ZnO films. **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 160-164, 2013.

KIM, D. K.; KIM, H. B. Room temperature deposition of Al-doped ZnO thin films on glass by RF magnetron sputtering under different Ar gas pressure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 421-425, 2011.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. **Phys. Stat. Sol.**, v. 244, p. 3027-3073, 2007.

KLUTH, O. *et al.* Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 80-85, 2003.

KUCHEYEV; S. O. *et al.* Ion-beam-produced structural defects in ZnO. **Phys. Rev. B**, v. 67, n. 9, p. 094115, 2003.

KUCHIYAMA, T. *et al.* Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, p.1488-1490, 2011.

KUMAR, B. Photoluminescence and multiphonon resonant Raman scattering in low-temperature grown ZnO nanostructures. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 071922, 2006.

KURIAKOSE, S.; SATPAT, B.; MOHPATRA, S. Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 12741-12749, 2014.

KWAK, D. J. Argon gas pressure and substrate temperature dependences of ZnO:Al film by magnetron sputtering. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 45, p. 206-210, 2004.

LEE, S. Y. *et al.* Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing. **Thin Solid Films**, v. 437, p. 31-35, 2005.

LEITE, D. M. G. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos de Ga_{1-x}Mn_xN Preparados por Sputtering Reativo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.

LEITE, D. M. G. **Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de Filmes de GaMnN**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

LI, B. S. *et al.* Effects of RF power on properties of ZnO thin films grown on Si (001) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition. **J. Cryst. Growth**, v. 249, p. 179-185, 2003.

LIN, B.; FU, Z.; JIA, Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 943-946, 2001.

LIN, S. S.; HUANG, J. L.; LI, D. F. The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films. **Surface & Coatings Technology**, v. 176, p. 173-181, 2004.

LIN, S. S., WU, D. K. The properties of Al-doped TiO₂ nanoceramic films deposited by simultaneous rf and dc magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 36, p. 87-91, 2010.

LIN, Y. C. *et al.* Surface textured molybdenum doped zinc oxide thin films prepared for thin film solar cells using pulsed direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5571-5576, 2011.

LIRA, J. C. L. **Semimetais**. 2015. Disponível em:
< <http://www.infoescola.com/quimica/semimetais/>>. Acessado em 31.08.15.

LITTON, C. W.; REYNOLDS, D. C.; COLLINS, T. C. **Zinc Oxides Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications**. 5 ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

LIU, Y.; LI, Q.; SHAO, H. Optical and photoluminescent properties of Al-doped zinc oxide thin films by pulsed laser deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, p. 529-531, 2009.

LIU, Y. *et al.* Electrical and optical properties dependence on evolution of roughness and thickness of Ga:ZnO films on rough quartz substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 3530–3534, 2011.

LIU, Y.; LI, Y.; ZENG, H. ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance, and processing. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1-9, 2013.

LOOK, D. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B**, v. 80, p. 383, 2001.

LOPES, J. T. B. **Estrutura Cristalina**. Disponível em:
<<https://jorgeteofilio.files.wordpress.com/2011/08/epm-apostila-capitulo031.pdf>>.
Acessado em 02.07.15.

LORITE, I. *et al.* Doping carriers and intergrain fields in ZnO films: An impedance and confocal Raman spectroscopy study. **Thin Solid Films**, v. 548, p. 657-660, 2013.

LU, J. G. *et al.* Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 083705, 2007.

LUCENA, P. R. *et al.* Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.

LUNAS, F. R. **Caracterização de Filmes Finos de ZnO Dopados com Al e Mn Depositados em Substrato Vítreo pelo Método Spray Pirólise**. 2009. Dissertação. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2009.

MA, J. *et al.* Electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by an evaporation method. **Thin Solid Films**, v. 279, p. 213-215, 1996.

MANOUNI, A. E. *et al.* Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 39, p. 185-192, 2006.

MANZANO *et al.* Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 043538, 2011.

MARANA *et al.* *Electronic and structural properties of the (1010) and (1120) ZnO surfaces*. **J. Phys. Chem. A**, v. 112, p. 8958-8963, 2008.

MARANA, N. L. **Modelagem e Simulação Computacional das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Constantes Elásticas do ZnO**. 2009. Monografia de Conclusão de Curso Licenciatura em Química: Universidade Estadual Paulista, 2009.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, p. 810-815, 2010.

MARANA, N. L. **Preparação e Caracterização Estrutural de Complexos Quirais de Nióbio, utilizando Álcoois Terpênicos Quirais como Ligantes**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2013.

MARTÍNEZ, M. A.; HERRERO, J; GUTIÉRREZ, M. T. Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 45, p. 75 – 86, 1997.

MARTINS, J. S. **Caracterização Magnética de Filmes Finos de ZnO dopados com Fe**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física). Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

MARTINS, R. J. **Controle coerente das bandas de emissão de ZnO através de algoritmo genético**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

MELLOCH, M. R.; WAGERS, R. S. Propagation loss of the acoustic pseudosurface wave on (Zxt)45° GaAs. **Appl. Phys. Lett**, v. 43, p. 1008-1009, 1983.

MEYER, B. K. *et al.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. **Phys. Stat. Sol.**, v. 241, p. 231-260, 2004.

MINAMI, T. Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 1314-1321, 2008.

MOHANTA, A. Effect of pressure and Al doping on structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 470-474, 2014.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

MOSBAH, A.; AIDA, M. S. Influence of deposition temperature on structural, optical and electrical properties of sputtered Al doped ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 515, p. 149-153, 2012.

NAKANISHI, Y. *et al.* Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation. **Appl. Surf. Sci.**, v. 142, p. 233-236, 1999.

NICHOLSON, J. W.; PARKER, L. The chemistry of cements formed between zinc oxide and aqueous zinc chloride. **Journal of Materials Science**, v. 33, 1998.

NSIMAMA, P. D.; SAMIJI, M. E. Electrical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO:Al films from optical spectra. **Tanzania Journal of Science**, v. 38, p. 39-52, 2012.

NÚÑES, M. E. AFM Mechanism. 2003. Disponível em: <https://www.mtholyoke.edu/~menunez/ResearchPage/AFM_mechanism.gif>. Acessado em 11.08.15.

OGAWA, M. F. *et al.* Preparation and electrical properties of undoped zinc oxide films by CVD. **Mater. Sci. Lett.**, v. 9, p. 135-1353, 1990.

ONG K. S. *et al.* Flexible polymer light emitting devices using polymer-reinforced ultrathin glass. **Thin Solid Films**, v. 477, p. 32-37, 2005.

OZGUR, U. A comprehensive review of ZnO materials device. **Journal Appl. of Physics**, v. 98, p. 041301, 2005.

PARK, H. W.; CHUNG, K. B.; PARK, J. S. A role of oxygen vacancy on annealed ZnO film in the hydrogen atmosphere. **Current Applied Physics**, v. 12, p. S164 – S167, 2012.

PARK, K. C.; MA, D. Y.; KIM, K. H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 305, p. 201-209, 1997.

PARK, S. H. *et al.* Effects of oxygen concentration on characteristics of RF-Sputtered In_2O_3 -ZnO thin films. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 40, p. 1429-1430, 2001.

PASA, A. A. 2014. **Propriedades elétricas, óticas, e magnéticas dos materiais**. Disponível em: <<http://lffs.paginas.ufsc.br/files/2011/07/CAP5.12.07.2011.pdf>>. Acessado em 05.04.2015.

PEARTON, S. J. *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 293-340, 2005.

PEREIRA, A. L. J. **Otimização do Processo de Deposição de Filmes $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ Usando Rf Magnetron Sputtering**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

PERES, M. A. B. **Caracterização Óptica de amostras de ZnO**. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de Aveiro, Aveiro; 2007.

PLA J. *et al.* Optimization of ITO layers for applications in a-Siyc-Si heterojunction solar cells. **Thin Solid Films**, v. 425, p.185-192, 2003.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física – UFRGS, 2001.

RAHMANE, S. *et al.* Effects of thickness variation on properties of ZnO:Al thin films grown by RF magnetron sputtering deposition. **Superlattices and Microstructures**, v. 79, p. 148 – 155, 2015.

ROBBINS, J. J.; FRY, C., WOLDEN, C. A. An interrogation of the zinc oxide–gallium oxide phase space by plasma enhanced chemical vapor deposition. **J. Cryst. Growth**, v. 263, p. 283-290, 2004.

RODRIGUES, J. A. **Raios X: difração e espectroscopia**. São Carlos: EdUFSCAR, 2005. (Série Apontamentos).

ROSA, A. M. **Análise Morfológica de Filmes de Finos de Óxido de Zinco**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2013.

SAHU, D. R.; HUANG, J. L. High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 876-879. 2006.

SALIS, M.; RICCI, P. C.; ANEDDA, A. An analytical form for the Raman shift dependence on size of nanocrystals. **Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 64-66, 2009.

SHIONOYA, S. Photoluminescence. In: VIJ, D. R. (Org.) **Luminescence of Solids**. New York:Plenum Press; p. 95 – 134, 1998.

SHOROKHOVA, A. V. *et al.* Electrical properties of ZnO:Al thin films fabricated by pulsed laser deposition method. **Advanced Laser Technologies**, v. 1, 2012.

SIAH, F. In-plane anisotropic strain of ZnO closely packed microcrystallites grown on tilted (0001) sapphire. **J. Appl. Phys**, v. 88, p. 2480-2483, 2000.

SIAS, U. **Estudo da temperatura de Implantação na fotoluminescência de nanocristais de silício**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SILVA, E. P. **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012.

SILVA, L. J. V. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco**. 2010. 58 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

SILVA, I. F. **Espectroscopia de Fotoluminescência**. 2000. Disponível em: < <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>>. Acessado em 31.03.15.

SINGH, B. *et al.* Highly conducting zinc oxide thin films achieved without postgrowth annealing. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 241903-3, 2010.

SINGH, S.; SRINIVASA, R. S.; MAJOR, S. S. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 8718-8722, 2007.

SIU LI, M. **Apostila de Absorção Óptica**, USP, 2000.

SONG, D. Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4171-4178, 2008.

SONG, S. *et al.* Twistable nonvolatile organic resistive memory devices. **Organic Electronics**. v. 14, p. 2087-2092, 2013.

SOULETIE, P.; WESSELS, B. W., Growth Kinetics of ZnO Prepared by Organometallic Chemical Vapor Deposition. **J. Mater. Res.**, v. 3, p. 740-744, 1988.

SUNDARAM, K. B.; KHAN, A. Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 295, p. 87-91, 1997.

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.

SZYSZKA, B. Magnetron Sputtering of ZnO films. In: ELMER, K.; KLEIN, A. RECH, B. (Editors). **Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells**. Berlin: Ed. Wiley-VCH, p. 187-234, 2008.

TANG, G.; LIU, H.; ZHANG, W. The variation of optical band *gap* for ZnO:In films prepared by sol-gel technique. **Advances in Mat. Scie. and Eng.**, v. 2013, p. 1-4, 2013.

THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 666-670, 1974.

TOHSOPHON, T. *et al.* Effect of aluminum and indium co-doping on zinc oxide films prepared by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 726 – 729, 2011.

TRINDADE, N. M. **Investigação das propriedades ópticas e elétricas em alexandrita natural e sintética**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

USHIO, Y.; MIYAYAMA, M.; YANAGIDA, H. Effects of interface states on gas-sensing properties of a CuO/ZnO thin-film heterojunction. **Sens. Actuators B Chem.** v. 17, p. 221-226, 1994.

VINODKUMAR, R. *et al.* Structural, spectroscopic and electrical studies of nanostructured porous ZnO films prepared by pulsed laser deposition. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.118, p. 724-732, 2014.

VLACK, L. H. V. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Blucher, 2007.

WAGNER, M. K. **Optical Spetroscopy of Defects and Impurities in ZnO**. 2005. Diploma Thesis - Technical University Berlin, Berlin, 2005.

WANG, T. *et al.* Low temperature synthesis wide optical band gap Al and (Al, Na) co-doped ZnO films. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2341-2345, 2011.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.16, p. R829-R858, 2004.

YAMAGUCHI, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, A. J. Effect of substrate position in i-ZnO thin film formation to Cu(In,Ga)Se₂ solar cell. **Vac. Sci. Technol.**, v. 20, p. 1755-1758, 2002.

YOO, J. *et al.* High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin films solar cells. **Thin Solid Films**, v. 480 – 481, p. 213 – 217, 2005.

YU, X. H.; MA, J.; JI, F. Effects of sputtering power on the properties of ZnO: Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 274, p. 474-479, 2005.

ZAWADZKA, A.; PLÓCIENNIK, P.; STRZELECKI, J. Temperature-dependent luminescence dynamics for ZnO thin films. **Opt. Quant. Electron**, v. 46, p. 87 – 101, 2014.

ZHANG, X. T. *et al.* Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films. **Journal of Luminescence**, v. 99, p. 149-154, 2002.

