

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” - UNESP

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

Dissertação de mestrado

**Estudo de um fotodiodo Schottky híbrido à base de ZnO/AuNPs e
PEDOT:PSS visando aplicações como sensor UV-VIS**

Luis Henrique Tigre Bertoldo

Aluno

Prof. Dr. Neri Alves

Orientador

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

Junho de 2023

Luis Henrique Tigre Bertoldo

Estudo de um fotodiodo Schottky híbrido à base de ZnO/AuNPs e PEDOT:PSS visando aplicações como sensor UV-VIS

Dissertação apresentada no exame de defesa de Mestrado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

Junho de 2023

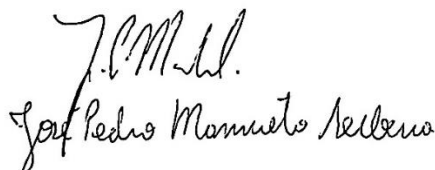
B546e	<p>Bertoldo, Luis Henrique Tigre</p> <p>Estudo de um fotodiodo Schottky híbrido à base de ZnO/AuNPs e PEDOT:PSS visando aplicações como sensor UV-VIS / Luis Henrique Tigre Bertoldo. -- Presidente Prudente, 2023</p> <p>113 p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente</p> <p>Orientador: Neri Alves</p> <p>1. Diodo Schottky. 2. ZnO. 3. AuNPs. 4. PEDOT:PSS. 5. Eletrônica Impressa. I. Título.</p>
-------	---

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

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de LUÍS HENRIQUE TIGRE BERTOLDO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de junho do ano de 2023, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro VII - FCT/ Câmpus de Presidente Prudente, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE Mestrado de LUÍS HENRIQUE TIGRE BERTOLDO, intitulada **Estudo de um fotodiodo Schottky híbrido à base de ZnO/AuNPs e PEDOT:PSS visando aplicações como sensor UV-VIS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/ Campus de Presidente Prudente, Prof. Dr. SIDNEY ALVES LOURENÇO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/ Londrina, Prof. Dr. JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná - UFPR. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NERI ALVES
Sidney Alves Lourenço
José Pedro Mansueto Serbena

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus... a meu padrasto Antônio Neto, a minha mãe Eunice Barbosa. Obrigado por todo suporte, carinho e apoio ao longo de todos esses anos longe de casa.

Agradeço ao pessoal do LaDSOr!!! Gabriel, Guilherme, Douglas, J. Diego, Maykel, Mayk, Maíza e ao Rogério, por todos esses anos de convivência e aprendizado.

Um agradecimento especial ao meu querido amigo Felipe Maldonado, pelo companheirismo ao longo de toda a jornada dentro e fora da FCT, sempre dividindo momento de frustração e alegria.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento através da bolsa de pesquisa referente ao processo 2021/01548-6.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Um outro agradecimento ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) sob a coordenação do Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, e ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pela execução da proposta 20230076 no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

Agradeço também ao programa de Pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais – POSMAT, bem como a FCT – UNESP, pela oportunidade de realizar esse mestrado.

Agradeço também aos professores Dr. José Pedro Mansueto Serbena e Dr. Sidney Alves Lourenço por terem aceitado o convite e composto a banca examinadora da defesa da minha dissertação de mestrado.

Por fim um agradecimento especial ao meu amigo e orientador prof. Dr. Neri Alves, por todo aprendizado e lições dentro e fora de âmbito acadêmico.

“Seria uma coisa triste ser um átomo num universo sem físicos.
E os físicos são feitos de átomos. Um físico é a maneira de um
átomo saber que existem átomos.”

- George Wald

RESUMO

O Brasil está localizado em uma faixa do globo terrestre que é altamente exposta a radiação ultravioleta, o que torna o monitoramento da exposição a esse tipo de radiação de grande interesse tecnológico e de saúde pública. Para alcançar esse objetivo, uma abordagem viável é a fabricação de dispositivos eletrônicos impressos com materiais que respondam à faixa de detecção do ultravioleta (UV) e possam ser processados por solução. Dentre os materiais disponíveis, o óxido de zinco (ZnO) se destaca por ser amplamente conhecido e facilmente obtido por solução, além de responder especificamente à faixa A do ultravioleta (UVA), que incide em maior quantidade sobre a superfície terrestre. Para aumentar a sensibilidade do ZnO, é possível introduzir nanopartículas de ouro em seu volume, utilizando a Separação de Cargas Induzida por Plasmon (PICS). Essa técnica tem o potencial de ampliar consideravelmente a sensibilidade do ZnO à radiação UVA. Um dispositivo eletrônico com ampla relevância tanto em estudos de interfaces quanto em aplicações práticas é o diodo, considerado o "quinta-essencial" elemento da eletrônica. Nesse contexto, foram realizados estudos em um fotodiodo de barreira Schottky baseado em ZnO com nanopartículas de ouro (AuNP) inseridas em seu volume. O dispositivo contendo AuNPs, apresentou uma razão de retificação de $\sim 10^3$, uma altura de barreira Schottky de 0,9 eV e uma resistência em série de $\sim 10^5 \Omega$. Vale ressaltar que o fator de idealidade do dispositivo padrão foi de 2,7, enquanto o dispositivo com AuNPs obteve um fator de idealidade de 2,4, evidenciando que ambos apresentam efeitos predominantes de resistência em série e paralelo, divergindo, assim, da teoria de emissão termiônica. Além disso, medidas de capacitância e perda dielétrica revelaram efeitos atribuídos à presença das nanopartículas de ouro, como a ocorrência de um pico característico na curva de perda dielétrica em função do aumento da capacitância. Notavelmente, a capacitância do dispositivo com AuNPs quando exposto à radiação UV foi aproximadamente

quatro vezes maior em comparação ao dispositivo sem nanopartículas. Em suma, foi desenvolvido um diodo Schottky altamente sensível à radiação UVA, devido a inserção de AuNPs no volume do ZnO.

Palavras Chave: Diodo Schottky, ZnO, RUV, UVA, AuNPs, PICS.

ABSTRACT

Brazil is located in a region of the Earth's globe that is highly exposed to ultraviolet (UV) radiation, making monitoring exposure to this type of radiation of great technological and public health interest. To achieve this objective, a viable approach is the fabrication of printed electronic devices with materials that respond to the UV detection range and can be processed by solution. Among the available materials, zinc oxide (ZnO) stands out for being widely known and easily obtained by solution, in addition to specifically responding to the A range of ultraviolet (UVA) radiation, which is more prevalent on the Earth's surface. To enhance the ZnO sensitivity, it is possible to introduce gold nanoparticles (AuNPs) into its volume using Plasmon-Induced Charge Separation (PICS). This technique has the potential to increase the sensitivity of ZnO to UVA radiation significantly. A widely relevant electronic device in both interface studies and practical applications is the diode, considered a "quintessential" element of electronics. In this context, studies were conducted on a Schottky barrier photodiode based on ZnO with AuNPs embedded in its volume. The device containing AuNPs exhibited a rectification ratio of $\sim 10^3$, a Schottky barrier height of 0.9 eV, and a series resistance of $\sim 10^5 \Omega$. It is worth noting that the ideality factor of the standard device was 2.7, while the device with AuNPs achieved an ideality factor of 2.4, indicating that both devices exhibit predominant effects of series and parallel resistance, deviating from the thermionic emission theory. In addition, capacitance and dielectric loss measurements revealed effects attributed to the presence of gold nanoparticles, such as the occurrence of a characteristic peak in the dielectric loss curve as capacitance increased. Notably, the capacitance of the device with AuNPs when exposed to UV radiation was approximately four times higher compared to the device without nanoparticles. In summary, a highly sensitive Schottky photodiode to UVA radiation was developed by introducing AuNPs into the volume of ZnO.

Keywords: Schottky Diode, ZnO, UVR, UVA, AuNPs, PICS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Espectro da radiação eletromagnética emitido pelo Sol; c) Representação artística da penetração da radiação UV na pele. Adaptado de [11].

Figura 2 - Diagrama ilustrando os estados criados na banda proibida pelos diferentes defeitos do ZnO com a indicação dos respectivos níveis em energia. Adaptado de [25,26].

Figura 3 - Diagrama de bandas do ZnO ilustrando os efeitos da interação com a RUV.

Figura 4 – Esboço do diagrama de bandas de um metal e um semicondutor tipo-n, isolados.

Figura 5 – Diagrama de bandas de uma junção metal semicondutor tipo-n após o contato, em equilíbrio.

Figura 6 – Foto do caderno de Thomas Edson ilustrando o que seria o primeiro diodo com patente registrada. Adaptado de [42].

Figura 7 – a) Esboço ilustrando um diodo Schottky; b) símbolo do diodo Schottky; c) diagrama de banda para o diodo em polarização direta; d) diagrama de banda para o diodo em polarização reversa. Nas figuras c e d, mostram também o esboço do dispositivo e o símbolo indicando as conexões com a fonte externa.

Figura 8 - a) Altura da barreira Schottky ϕ_B considerando I_{ms} a) para $V = 0$; b) para $V < 0$.

Figura 9 –Esboço da curva I - V característica do diodo indicando a polarização reversa e direta. O *inset* mostra o símbolo de um diodo Schottky.

Figura 10 – Esboço da Curva I - V característica do diodo em escala linear indicando a polarização reversa e direta. No inset apresenta o símbolo de um diodo com uma resistência em série.

Figura 11 – Esboço da curva I - V característica do diodo em escala semi-logarítmica indicando a polarização reversa e direta. *Inset*: Circuito diodo Schottky incluindo a resistência em série e em paralelo.

Figura 12 – Esboço de uma curva típica da resistência diferencial em função da tensão, destacando os valores de resistência de R_P e R_S .

Figura 13 - ilustração do gráfico de ρ - x , mostrando a aproximação da depleção, queda abrupta de $\rho(x)$ para um semicondutor tipo-n.

Figura 14 - Ilustração do gráfico de E - x , mostrando a como se comporta o campo elétrico na região de depleção em um semicondutor tipo-n.

Figura 15 - Esboço ilustrando o gráfico de ϕ - x , mostrando como se comporta o potencial elétrico na região de depleção em um semicondutor tipo-n.

Figura 16 – Representação ilustrando o efeito de ressonância entre a nuvem eletrônica da nanopartícula metálica e o campo elétrico da luz incidente. Adaptado de [50].

Figura 17 - Esboço ilustrando a transferência de cargas do ZnO para a AuNP sob a incidência de Luz. Adaptado de [56].

Figura 18 – Representação de um circuito RC em paralelo.

Figura 19 – Curva de Z' e Z'' para um circuito RC paralelo obtida via simulação utilizando o software Zview. No *inset* é ilustrado o circuito RC paralelo com $C= 10$ nm e $R = 100$ k Ω .

Figura 20 – Ilustração do diagrama de bandas mediante a aplicação de um sinal AC juntamente a uma polarização DC em: a) 0 V; b) Em polarização reversa.

Figura 21 – a) esquema de um sistema de medição quatro pontas [61], b) ilustração geométrica de um filme.

Figura 22 – Arquitetura do fotodiodo Schottky produzido no LaDSOr.

Figura 23 – a) foto do sistema de spray instalado no LaDSOr, b) digrama de bloco ilustrando os principais elementos do sistema de spray pirolise.

Figura 24 – Representação dos estágios de Formação do filme de Au usando métodos de evaporação convencional. Adaptado de [62].

Figura 25 – Diagrama mostrando o esboço do DS e DS_AuNP depositados por spray: a) e b) vista de topo; c) e d) vista lateral; f) Ilustração da máscara utilizada com anel de guarda.

Figura 26 – Imagens de MEV com HFW 298 μm para filmes finos de : a) Al, b) AZO, c) AZO com HFW 29,8 μm , d) ZnO e e) ZnO com HFW 6 μm .

Figura 27 – Imagem de MEV mostrando o formato esférico das AuNPs a) com o detector SE e b) com o detector BSE.

Figura 28 – Gráfico representativo do espectro de EDS da contagem em função da energia de ionização, ilustrando os picos característicos dos elementos presentes na amostra de AuNPs.

Figura 29 - Imagens de MEV mostrando a superfície do a) PEDOT:PSS e b) seção transversal do DS_AuNP.

Figura 30 – Curva de transmitância para amostras de Al e AZO.

Figura 31– Espectro de absorção das AuNPs produzidas no LaDSOr antes e após tratamento térmico.

Figura 32 – Espectro de absorbância mostrando a relação de pico e diâmetro de AuNPs. Adaptado de [67]

Figura 33 – a) Curva característica $I-V$ para o DS obtida por simulação; b) diagrama de bandas com polarização nula mostrando o entortamento das bandas do ZnO em relação ao nível de Fermi da junção PEDOT:PSS/ZnO.

Figura 34 - Curva de $R_i - V$ em escala logarítmica que descreve o comportamento de R_p e R_s , em relação a tensão de polarização aplicada V .

Figura 35 – a) Gráfico característico referente ao método de Cheung; b) Gráfico característico referente ao método de Norde.

Figura 36 – Ilustração da geometria do diodo Schottky simulado, a) inserindo um filme de Au de 1 nm no volume do ZnO; b) inserindo AuNPs de 1 nm de espessura contínua no volume do ZnO.

Figura 37– Curvas obtidas por simulação para o DS_AuNP: a) $I-V$ com filme de Au no volume do ZnO com V aplicado no contato Schottky (curva na cor preto), e com V aplicado no contato ôhmico (curva na cor vermelho); b) Diagrama de bandas de energia para o diodo Schottky com filme de Au no volume do ZnO com contato Schottky aterrado; c) Diagrama de bandas de energia para o diodo Schottky com filme de Au no volume do ZnO e-contato ôhmico aterrado.

Figura 38 - Ilustração para o diagrama de bandas, tendo Filme de Au no volume do ZnO, em um diodo Schottky.

Figura 39 - a) $I-V$ diodo Schottky com AuNPs no volume do ZnO separadas a 1 nm de distância e V aplicado pelo contato Schottky; b) Diagrama de bandas de energia para o diodo Schottky com AuNPs no volume do ZnO separadas a 1 nm de distância no volume do ZnO e 0 V aplicado pelo contato Schottky. Obs.: A escala na figura 40 é mantida na escala da Figura 38 para comparação.

Figura 40 – Ilustração da geometria utilizada na simulação para o DS_AuNP, com as AuNPs distantes por ~30 nm.

Figura 41 – a) Curva $I-V$ e b) Diagrama de bandas de energia para o DS_AuNP com as nanopartículas separadas por ~30 nm.

Figura 42 - curva de $R_i - V$ simulada que descreve o comportamento de R_p e R_s , em relação a tensão de polarização aplicada V no DS_AuNP com nanopartículas separadas por 30 nm.

Figura 43 – Comportamento do campo elétrico \vec{E} e potencial elétrico ϕ , no volume do ZnO a) com AuNPs separadas por 1 nm e b) com as AuNPs separadas por 30 nm. Observação: a barra lateral indica os respectivos valores de potencial elétrico em relação a distribuição de cores.

Figura 44 – Curva I-V do diodo Schottky obtidas no DS, com UR de ~20% e ~90%.

Figura 45 – Curva R_i -V do DS com UR ~20% e 90%.

Figura 46 – Curva característica I-V no escuro e sob irradiação 390 nm, 470 nm, 525 nm e 628 nm: para UR de a) 90%; b) 20%. Obs.: As curvas estão normalizadas pela corrente em 1V na polarização direta.

Figura 47 – Curva de responsividade obtida para o DS em UR de 20% e 90%.

Figura 48 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS no escuro em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

Figura 49 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS no escuro de 1 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

Figura 50 – Curva de Mott-Schottky $C_D^{-2} - V$, obtida a partir do C-V para o DS em três diferentes frequências.

Figura 51 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS sob RUV em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica. *Inset*: Destaque da curva principal indicando um ombro em ~100 Hz.

Figura 52 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS no escuro e sob RUV de 1 a -2 V.

Figura 53 - Diagrama de bandas de um diodo Schottky ilustrando todos os efeitos da interação da RUV no ZnO.

Figura 54 - Esboço, fora de escala, ilustrado o DS_AuNP.

Figura 55 – Curva I - V para o DS (curva preta) e DS_AuNP (curva vermelha).

Figura 56 – Curva de R_i - V para o DS_AuNP (curva em preto) e para o DS (curva em vermelho).

Figura 57 – Curva I - V no escuro e sob irradiação 390 nm para: a) DS_AuNP e b) DS.

Figura 58 – Diagrama de bandas para o DS_AuNP em diferentes situações de polarização: a) antes do contato; b) após o contato em 0 V; c) após o contato em polarização reversa -1 V; d) após o contato em polarização reversa -2 V.

Figura 59 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS_AuNP no escuro em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

Figura 60 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS_AuNP no escuro de 1 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

Figura 61 – comparação curva C - V em 10 Hz para o DS e o DS_AuNP.

Figura 62 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS_AuNP sob RUV em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

Figura 63 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS_AuNP sob RUV e escuro de 1 a -2 V.

Figura 64 - Curvas de perda dielétrica em função da tensão no escuro, sob radiação visível e RUV de 1 a -2 V: a) DS escuro; b) DS_AuNP escuro; c) DS 628 nm; d) DS_AuNP 628 nm; e) DS 525 nm; f) DS_AuNP 525 nm; g) DS 390 nm; h) DS_AuNP 390 nm.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de ZnO e PEDOT:PSS por Spray.

Tabela 2 – Parâmetros dos LEDs utilizados para irradiar os fotodiodos.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para simular o DS no COMSOL.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos através do método de Cheung e para o método de Norde para a simulação do DS.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos através do método de Cheung para a simulação de DS_AuNP.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos pelos métodos analíticos de Cheung e Norde para o DS com UR de ~20% e ~90%.

Tabela 7 – Parâmetros para o DS em duas condições de UR distintas sob RUV.

Tabela 8 – Parâmetros AC para o DS calculados a partir da inclinação da curva $C_D^{-2} - V$.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos pelos métodos analíticos de Cheung e Norde para o DS_AuNP.

Tabela 10 – Parâmetros de desempenho como sensor de RUV para o DS e DS_AuNP.

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AC – Corrente alternada;

AgNP – Nanopartícula de prata;

Al – Alumínio;

Au – Ouro;

AuNP – Nanopartícula de ouro;

AZO –  xido de zinco dopado com alumínio;

BSE – Backscattered Electron (Elétron retroespalhado);

CuNP – Nanopartícula de cobre;

DC – Corrente continua;

DS – Diodo Schottky sem AuNPs;

DS_AUNP – Diodo Schottky com AuNPs;

EDS – Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopia de raios X por energia dispersiva);

Fe – Ferro;

In –  ndio;

IV – Infravermelho;

LED – Diodo emissor de luz;

LSPR – Localized surface plasmon resonance (Ressonância plasm nica localizada de Superfície);

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

MoS₂ – Dissulfeto de molibdênio;

O₂ – Oxig nio molecular;

PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato;

PICS – Plasmon induced charge-separation (Separa o de cargas induzida por plasmon);

PVD – Evapora o térmica a vácuo;

QD – Ponto quântico;

RFID – Radio-frequency Identification (Etiqueta de identifica o por rádio frequência);

RUV – Radia o ultravioleta;

SE - Secondary Electron (Elétron Secundário);

UV – Ultravioleta;

UVA – Ultravioleta espectro A;

Ti – Titânio;

UVB – Ultravioleta espectro B;

ZnO – Óxido de zinc

UVC – Ultravioleta espectro C;

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Inclinação diferencial;

A – área;

A^* - Constante de Richardson;

C – capacitância;

C_d – Capacitância na região de depleção;

c – Velocidade da luz;

D^* - Detectividade;

d – Distância entre duas placas em um capacitor;

e^- - Elétron;

ϵ_{sc} – Permissividade elétrica no semiconductor;

E – Campo elétrico;

E_C – Energia na banda de condução;

E_F – Nível de Fermi;

E_{Fm} – Nível de Fermi no metal;

E_{Fsc} – Nível de Fermi no semiconductor;

E_G – Energia na banda proibida;

E_V – Energia na banda de valência;

EQE – Eficiência quântica externa;

F(V) – Função de Norde;

ϕ – Potencial elétrico;

ϕ_B – Altura da barreira Schottky;

ϕ_m – Função trabalho do metal;

ϕ_{sc} – Função trabalho do semiconductor;

h – Constante de Planck;

h^+ – Fóton;

h_a – Altura da amostra;

H(I) – Função de Cheung;

H_i – Hidrogênio intersticial;

I – Corrente total medida;

I_{dir} – Polarização direta;

I_{escuro} – Corrente medida no escuro;

I_{luz} – Corrente medida sob a incidência de luz;

I_{rev} – Polarização reversa;

I_s – Corrente de saturação;

I_{sm} – Fluxo da corrente do semicondutor para o metal;

I_{ms} – Fluxo da corrente do metal para o semicondutor;

J_{escuro} – densidade de corrente no escuro;

J_{luz} – densidade de corrente sob a incidência de luz;

k - Constante de Boltzmann;

L – Comprimento da amostra;

L_D – Comprimento de Debye;

λ – Comprimento de onda;

m^* - Massa específica do elétron;

N_c – Densidade efetiva de portadores na banda de condução;

N_d – Densidade de portadores na região de depleção;

N_{\square} – Número de quadrados;

n – Fator de idealidade;

q – Carga eletrônica;

O_i – Oxigênio intersticial;

O_0 – Oxigênio neutro;

P_d – Potência da luz incidida;

ρ – Densidade volumétrica de cargas;

R_i - Resistência diferencial;

R_{λ} – Responsividade;

R_p - Resistência em paralelo;

R_s - Resistência em série;

R_{\square} - Resistência de folha;

RR – Razão de retificação;

S – distância entre as pontas no método de quatro pontas;

T – Temperatura absoluta em Kelvin;

t – Tempo;

\bar{v} – Velocidade térmica média dos elétrons;

V – Tensão elétrica;

V_{bi} – Potencial de *built-in*

V_m – Amplitude do sinal AC;

V_O – Vacância de oxigênio;

V_{Zn} – Vacância de zinco;

W – Largura na região de depleção;

W_a – Largura da amostra;

ω – Frequência angular;

x – Comprimento do semicondutor;

χ_{sc} – Afinidade eletrônica do semicondutor;

Zn_i – Zinco intersticial;

SUMÁRIO

1. Introdução	25
2. Fundamentos Teóricos	29
2.1. O ZnO	29
2.1.1. Efeitos da RUV no ZnO em atmosfera ambiente	29
2.2. Contato metal-semicondutor	33
2.2.1. Contato Schottky	33
2.3. Contato Ôhmico	35
2.4. O diodo	35
2.5. Análise DC no diodo Schottky e métodos analíticos	43
2.5.1. Razão de retificação (RR)	43
2.5.2. Resistência diferencial (R_i)	43
2.5.3. Método de Cheung	44
2.5.4. Método generalizado de Norde	45
2.6. Largura da região de depleção e capacitância na junção metal/semicondutor	46
2.7. Efeito Plasmônico	49
2.8. Análise AC no diodo Schottky	51
2.9. Eletrodos	56
3. Materiais e Métodos	58
3.1. Materiais	58
3.2. Limpeza dos Substratos	58
3.3. Métodos de preparação dos filmes	59
3.4. Simulações dos diodos Schottky	62
3.5. Métodos experimentais utilizados para construção dos diodos Schottky	62
3.6. Caracterizações morfológicas	64
3.7. Caracterizações eletro-ópticas	64
4. Resultados e Discussões	66
4.1. Caracterização morfológica, ótica e elétrica dos filmes	66
4.2. Caracterização das AuNPs	70
4.3. Estudo do diodo Schottky por simulação numérica	72
4.3.1. Efeitos de uma camada contínua de Au e de uma camada descontínua de AuNP no volume do semicondutor	75
4.3.2. Simulação considerando AuNPs distantes de ~30 nm no volume do ZnO	78
4.4. Diodo Schottky experimental	82
4.4.1. Análise DC no escuro variando UR	82
4.4.2. Análise DC sob irradiação UV-VIS	84
4.3.3. Análise AC no escuro	87
4.4.4. Análise AC sob RUV	91
4.5. Diodo Schottky com AuNPs no ZnO (DS_AuNP)	93
4.5.1. Análise DC no escuro	93
4.5.2. Análise DC sob RUV	97
4.5.3. Análise AC do DS_AuNP no escuro	99
4.5.4. Análise AC do DS_AuNP sob RUV	103
5. Considerações Finais	107
6. Referências	109

1. Introdução

O advento da eletrônica impressa criou novos nichos de alto interesse científico e tecnológico. O termo “impressa” se refere às técnicas de deposição e não aos materiais utilizados, dos quais exige-se apenas que seja possível preparar “tintas” por solução ou dispersão. Assim, para a eletrônica impressa é de interesse produzir dispositivos híbridos, combinando as melhores propriedades dos materiais orgânicos e dos inorgânicos. Nesta área os principais exemplos de aplicações são os displays flexíveis em grandes áreas [1], [2], circuitos impressos em embalagens (*smart package*) [3], [4] e cartões ou etiquetas de identificação por rádio frequência (RFIDs) [3]. Um dispositivo de grande importância em todas estas aplicações é o diodo, que é considerado o “quinta-essencial” elemento da eletrônica [3]. Sua importância se sobressai pelas suas aplicações diretas como dispositivo propriamente dito, como sensores diversos e também como uma importante plataforma de estudos de semicondutores, interfaces e contatos.

O estudo dos diodos na eletrônica impressa é um tema atual, especialmente aqueles impressos em substratos flexíveis [5]. Como exemplo de aplicação de diodos impressos cita-se o seu uso em circuitos retificadores associados a antenas, para atuar como RFID [3]. O diodo é um componente essencial para um circuito eletrônico pois atua como um elemento de retificação. Um parâmetro importante para o diodo é sua frequência máxima de operação, a qual determinará o alcance máximo de irradiação ou captura de um sinal AC em aplicações como o REFID. Assim, para garantir o bom desempenho do circuito, é necessário utilizar diodos que operem em alta frequência [6]. No entanto, produzir diodos com elevada frequência de operação é um dos principais desafios para a eletrônica impressa. Isso ocorre devido à dificuldade em eliminar resistências e capacitâncias parasitas das junções que compõem o dispositivo [6, 7]. A literatura reporta vários diodos usando materiais compatíveis com as técnicas de impressão, que podem

operar em frequências superiores a 10^9 Hz [3], [5]. Entre os diversos materiais usados cita-se aqueles a base de nanomateriais de carbono, óxidos metálicos, pequenas moléculas orgânicas semicondutoras e de materiais 2D como dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e grafeno. Neste contexto, destacamos os óxidos metálicos semicondutores e entre eles, o óxido de zinco (ZnO), seja na forma de nanopartículas ou de filmes finos obtidos de precursores orgânicos.

A principal motivação para o “*Estudo de um diodo Schottky híbrido à base de ZnO/AuNPs e PEDOT:PSS visando aplicações como sensor UV-VIS*” consiste no desenvolvimento de um sensor impresso de radiação ultravioleta (RUV) com sensibilidade também para a luz visível, visando a prevenção do câncer de pele, que tem como principal causa a exposição à radiação solar [8]. A radiação proveniente do Sol se divide na luz visível, e RUV a qual pode ser classificadas nas faixas, conhecidas como UVA (315 nm-400 nm) [9], UVB (280 nm – 315 nm)[9], e UVC (190 nm – 280 nm) [9], Na **Fig. 1a** é ilustrado o espectro eletromagnético que o sol emite classificando cada uma das subfaixas do infravermelho (IV) ao UV. A faixa de UVC é totalmente absorvida pela camada de ozônio, e a faixa UVA, que corresponde a 95% da radiação solar, chega a superfície terrestre [9] e possui elevada capacidade de penetração na pele humana, podendo inclusive atingir a derme [10]. A **Fig. 1b** ilustra as camadas da pele humana em que o UVA e UVB penetram [11]. A exposição à RUV é um problema de saúde pública especialmente em países tropicais e subtropicais, que estão localizados em uma faixa do globo terrestre que possui os mais elevados índices de exposição à RUV [12], como é o caso do Brasil.

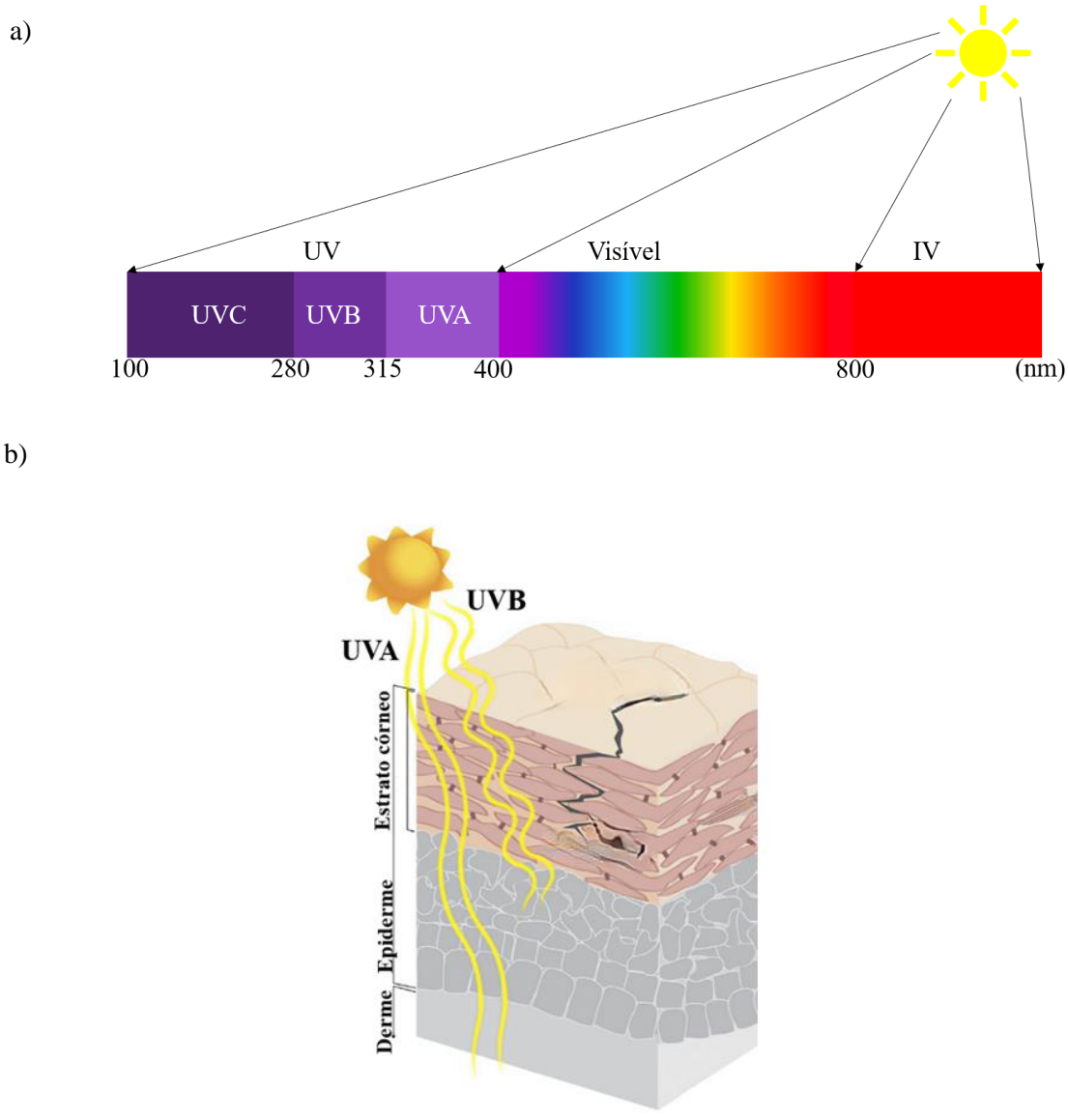


Figura 1 – a) Espectro da radiação eletromagnética emitido pelo Sol; c) Representação artística da penetração da radiação UV na pele. Adaptado de [11].

O máximo de absorção do ZnO coincide com a faixa de UVA, por isso, esse material tem sido muito estudado para aplicações em sensor de RUV [10] [11]. A inserção de nanopartículas metálicas no volume do ZnO visa aumentar a sensibilidade dos sensores de RUV. Espera-se que isto ocorra porquê cargas são promovidas para a banda de condução do ZnO devido à separação de carga induzida por plasmon (*Plasmon-induced charge separation* -PICS).

Nesta dissertação de mestrado descreve-se o estudo de diodos Schottky¹ usando eletrodos de PEDOT:PSS e óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), e ZnO como semicondutor completamente preparados por deposição por spray. Propõe-se ainda a inclusão de AuNPs na camada semicondutora, com a finalidade de melhorar a sensibilidade no UVA. O estudo apresentado resulta-se de uma abordagem que possibilita avançar no atual estado da arte da eletrônica impressa.

¹ Que nesta dissertação, por simplicidade, serão chamados de DS, referindo-se ao diodo Schottky padrão, e DS_AuNP, referindo-se aos que contêm AuNP.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. O ZnO

2.1.1. Efeitos da RUV no ZnO em atmosfera ambiente

O ZnO é um semicondutor da família dos óxidos metálicos que é naturalmente dopado, tipo-n e tem larga banda proibida de ~3,35eV [15]. Esse material tem sido estudado desde 1935[16], têm como vantagens ser barato, não tóxico, de fácil síntese e pode ser usado em várias aplicações, como, por exemplo, em dispositivos fotoeletrônicos, células solares, diodos emissores de luz (LEDs), sensores de pressão, sensores de radiação ultravioleta (RUV) e transistores[16]–[18]. Entre as possíveis causas para a dopagem natural do ZnO, destaca-se as vacâncias de oxigênio (V_O),[19] ressaltando que existem também o zinco intersticial (Zn_i), o hidrogênio intersticial (H_i) e outros [20]–[24], os quais são defeitos doadores e podem ser os responsáveis pela dopagem tipo n. Na **Fig. 2** mostra-se a distribuição na banda proibida do ZnO dos defeitos típicos do ZnO, com a indicação dos seus respectivos valores de energia.

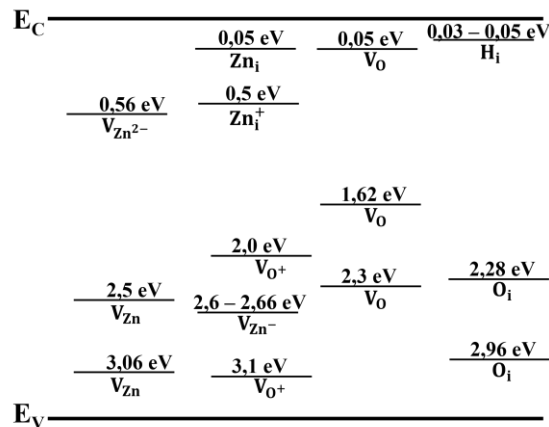


Figura 2 - Diagrama ilustrando os estados criados na banda proibida pelos diferentes defeitos do ZnO com a indicação dos respectivos níveis em energia. Adaptado de [25, 26].

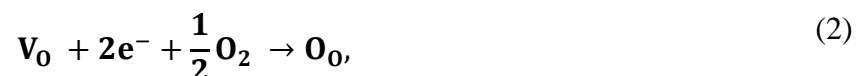
O desempenho de dispositivos à base de ZnO depende do controle da densidade de defeitos durante o processo de preparação do filme, a qual é fortemente dependente da técnica de deposição, bem como de posterior tratamento térmico aplicado ao filme[25].

O ZnO pode ser preparado de forma a se apresentar em diferentes nanoestruturas, as quais são: nano bastões [26], nano fios [27], nanopartículas [28] e filmes finos [29]. Um dos fatores responsáveis pela eficiência dessas nanoestruturas quando aplicadas em sensores, é a sua grande razão superfície-volume. Esta característica cria facilidade de adsorção e dessorção de gases, os quais trocam cargas elétricas com o ZnO através dos defeitos.

A fotocondutividade no ZnO é intermediada, principalmente, pelo oxigênio, mas também pode ser influenciada por outros gases. As vacâncias de oxigênio, que são defeitos estruturais produzidos durante a preparação do filme, são os responsáveis majoritários pela alta concentração de portadores tipo-n. Este processo pode ser descrito pela equação abaixo



onde \mathbf{O}_0 é o oxigênio neutro² e \mathbf{V}_0 é a vacância de oxigênio na rede cristalina. Enfatiza-se que a **Eq. 1** se refere a processos que ocorre na formação do filme de ZnO, durante o processo de deposição. Pode-se pensar nos defeitos, como a vacância de oxigênio como sendo uma carga positiva fixa na banda proibida a 0,05eV abaixo da banda de condução. Após a preparação do filme, a passivação destes defeitos, ou seja, a neutralização de sua carga pode ser promovida pelo tratamento térmico em atmosfera rica em \mathbf{O}_2 , o que produz a reação inversa, de incorporação de oxigênio, dada pela seguinte expressão,



² oxigênio que se encontra junto com o ZnO durante a síntese.

que diminui drasticamente o número de portadores livres[30].

A adsorção de O₂ molecular no ZnO, bem como de outros gases e vapores, pode ocorrer quando o filme é exposto à atmosfera. O ZnO dopado perde um elétron livre ao adsorver uma molécula de O₂, tornando-se menos condutivo. As espécies de O₂ adsorvidas geram cargas negativas conforme a relação



Quando o filme é exposto à RUV, pares elétron-buraco são gerados, e o buraco recombina com o elétron (e^-) do O₂ adsorvido liberando a molécula de oxigênio de volta para a atmosfera, conforme a expressão,



e, neste processo tem-se o saldo de um elétron livre na banda de condução para cada oxigênio liberado, aumentando a condutividade[31], [32].

Dispositivos que têm o ZnO como camada ativa apresentam variações nas suas características quando exposto à atmosfera ou à RUV, devido às interações supracitadas. Esse fato, que é indesejável quando se visa a estabilidade do dispositivo, pode ser corrigido se devidamente encapsulado ou ainda pode ser explorado para aplicações em sensores de radiação, gás e umidade [33]–[35]. Por isso é muito importante o estudo da interação do ZnO com os gases atmosféricos e com a radiação.

Quando incide RUV no ZnO, pode-se ter os efeitos ilustrados na **Fig. 3** que são: a) liberação de portadores presos nas armadilhas no *gap*; b) promoção de portadores da banda de valência para as armadilhas no *gap*; e c) criação de pares elétrons-buracos com a transição de elétrons da banda de valência para a de condução. Todos estes efeitos eletro-ópticos produzem variações na densidade de portadores.

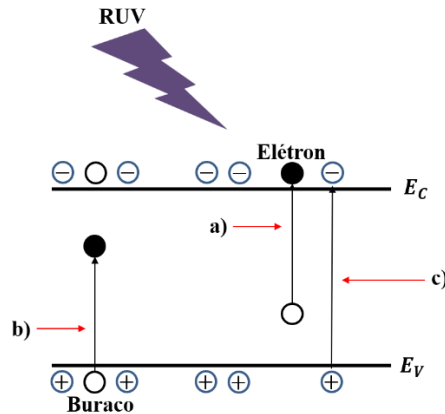


Figura 3 - Diagrama de bandas do ZnO ilustrando os efeitos da interação com a RUV.

Em recente trabalho da equipe do LaDSOr, mostrou-se que a fotocondutividade no ZnO é composta basicamente pelas recombinações monomoleculares e bi moleculares, as quais ocorrem tanto na superfície quanto no volume, e dependem da potência óptica incidente [36]. Chegou-se a estas conclusões estudando um diodo de ZnO depositado por spray pirólise em que o contato Schottky é formado por um filme de PEDOT:PSS depositado no topo. Como o PEDOT:PSS é permeável aos gases atmosféricos, [37], e é transparente à RUV [38], é viável a fabricação de um sensor com arquitetura sanduiche. Pois, o eletrodo de PEDOT:PSS no topo do dispositivo não impede o mecanismo de adsorção e dessorção de oxigênio na sua superfície. Em outro trabalho dessa equipe mostrou-se como produzir eletrodos de AZO (óxido de zinco dopado com Alumínio) como contatos ôhmicos transparentes [29]. O eletrodo de AZO é produzido depositando previamente uma fina camada (~10 nm) de alumínio por evaporação sobre um substrato de vidro. Em seguida, deposita-se o ZnO por spray pirólise do acetato de zinco dihidratado. As primeiras camadas de ZnO apresentam elevada dopagem devido à difusão do Al para o seu interior. Assim, o filme de Al é consumido, formando o AZO *in-situ* enquanto se deposita o ZnO [29]. Com o aumento da espessura do filme, ou com o consumo de todo o alumínio depositado, cessa a difusão de alumínio e passa se a ter sobre o filme de AZO, apenas ZnO.

2.2. Contato metal-semicondutor

2.2.1. Contato Schottky

Quando um metal e um semicondutor são colocados em contato, o perfil do potencial na junção pode ser bloqueante ou injetor de portadores de cargas elétricas. A característica do contato, se bloqueante ou injetor, dependerá dos níveis de energia do metal e do semicondutor [15]. Neste tópico, será apresentado o contato bloqueante, mais conhecido como contato de barreira Schottky.

Consideremos um metal com função trabalho (ϕ_m) e um semicondutor tipo-n, cuja afinidade eletrônica é (χ_{sc}) e energia de banda proibida (*band-gap*) (E_G). Na **Fig. 4** mostra-se um diagrama ilustrando os níveis de energia do metal e do semicondutor, para ambos materiais isoladamente. No diagrama são destacados o nível de Fermi do metal (E_{Fm}), o nível de Fermi do semicondutor (E_{Fsc}), a função trabalho do semicondutor (ϕ_{sc}), os limites da banda de valência (E_V) e da banda de condução (E_C).

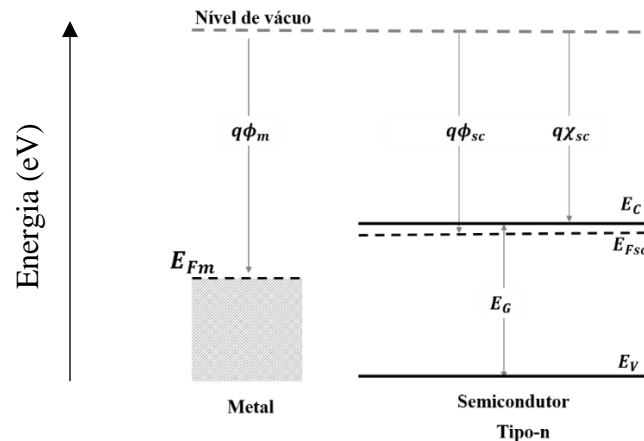


Figura 4 – Esboço do diagrama de bandas de um metal e um semicondutor tipo-n, isolados.

Imediatamente após os materiais serem colocados em contato inicia-se a migração de elétrons do semicondutor para o metal até que o nível de Fermi se iguale ao longo de ambos os

materiais, resultando no entortamento das bandas. Este entortamento é ilustrado na **Fig. 5**, quando atinge o equilíbrio, para o caso em que $E_C > E_{Fm}$ [3]. Nesse processo, quando os elétrons migram do semiconductor para o metal, eles deixam para trás átomos ionizados, isto é, cargas positivas fixas, próximas à interface. Essa região onde há a falta de portadores majoritários, no caso os elétrons, é denominada de região de depleção (W), sendo a sua largura indicada por W na **Fig. 5**.

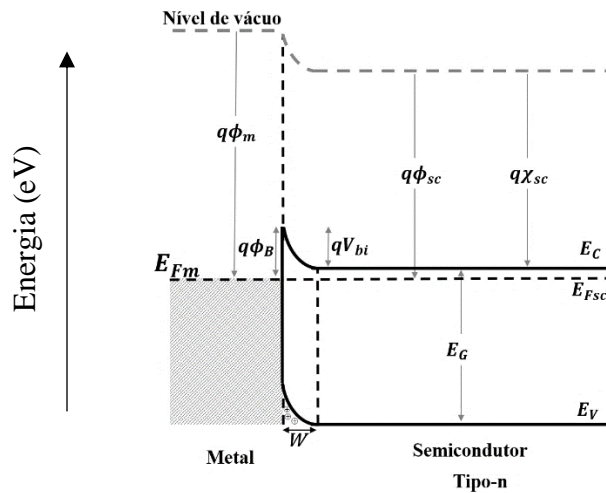


Figura 5 – Diagrama de bandas de uma junção metal semiconductor tipo-n após o contato, em equilíbrio.

Portanto, após a formação da região de depleção, haverá uma barreira de potencial, impedindo que os portadores de cargas majoritários no semiconductor continuem migrando para o metal. Esta barreira é denominada de “potencial de construção (*built-in*)” (representado por V_{bi}), a qual é dada pela diferença da função trabalho do metal e do semiconductor,

$$qV_{bi} = q(\phi_m - \phi_{sc}). \quad (5)$$

Como supracitado o potencial de *built-in* irá impedir que mais elétrons continuem a migrar do semiconductor para o metal. Do lado do metal a barreira de potencial é dada por ϕ_B , que é a diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semiconductor conforme,

$$q\phi_B = q(\phi_m - \chi_{sc}). \quad (6)$$

2.3. Contato Ôhmico

Denomina se contato ôhmico, ou contato não bloqueante, quando uma junção metal/semicondutor não impede a passagem dos portadores. Ou seja, no contato ôhmico a barreira de potencial entre metal e semicondutor é muito pequena ~ 0 eV, sendo nula para o caso ideal. Uma consequência dessa característica é que a resistência elétrica oferecida por um contato ôhmico à passagem de corrente elétrica é negligenciável. Ou seja, um contato ôhmico não deve influenciar no desempenho de um dispositivo semicondutor, não deve impor resistência ao fluxo dos portadores majoritários[15], [39]. A formação de contato ôhmico requer que $\phi_m \cong \chi_{sc}$, e sendo semicondutores tipo-n como o ZnO, requer também que $\phi_m < \chi_{sc}$. Na literatura é reportado que excelentes contatos ôhmicos para o ZnO são In, Ti e Al [40].

2.4. O diodo

O diodo é um dispositivo de dois terminais que permite a passagem de corrente em apenas um sentido, fenômeno que foi observado pela primeira vez no ano de 1873 por Guthrie [41]. Mostrou-se na ocasião que uma bola incandescente constituída de Fe no ar não poderia reter uma carga positiva, mas poderia reter uma carga negativa. Dez anos depois em 1883, Thomas Edson, publicou uma patente em que foi utilizada uma lâmpada na qual havia um eletrodo extra conectado à mesma, conforme ilustrado pela **Fig. 6**, que é uma foto de seu caderno de anotações. Edson observou que existe um fluxo de corrente quando o eletrodo extra é polarizado positivamente em relação ao filamento, mas não existe corrente quando é polarizado negativamente. Este é o primeiro dispositivo eletrônico do qual se tem conhecimento e ressalta-se que esta patente foi registrada vários anos antes da descoberta do elétron por Thomson em 1897[42]. Essas observações realizadas por Thomas Edson, deram origem ao que na época foi nomeado de Efeito Edson, e que mais tarde ficou conhecido por efeito termiônico.

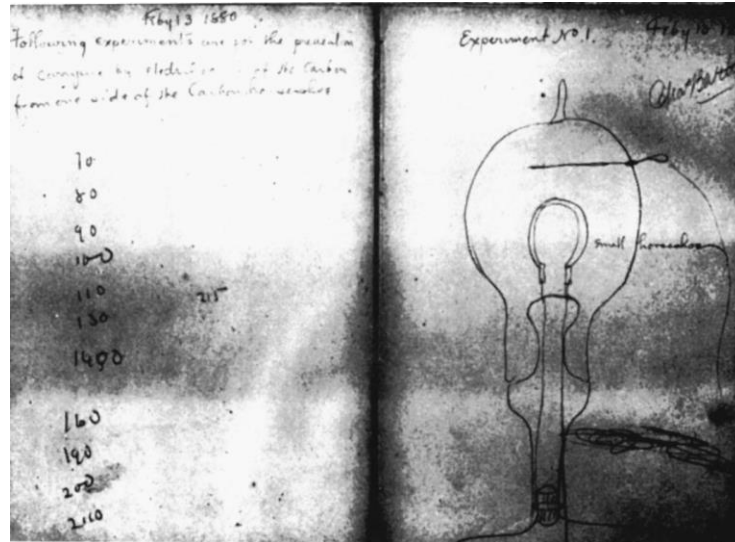


Figura 6 – Foto do caderno de Thomas Edison ilustrando o que seria o primeiro diodo com patente registrada. Adaptado de [42].

Em 1901, Richardson mostrou que o comportamento da corrente de saturação I_s em um filamento aquecido, depende exponencialmente da temperatura, do tipo Arrhenius, dado por $I_s = AT^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{b}{T}}$, [41], [42]. Porém, devido a problemas com a teoria clássica do elétron livre, Richardson continua seus estudos culminando no conhecido efeito termiônico, em 1911 [42]. Assim, foi desenvolvida a denominada Lei de Richardson que é expressa por [15]

$$I_s = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right). \quad (7)$$

Onde A é área por onde flui corrente, q é a carga eletrônica, ϕ_B é a altura da barreira de potencial, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta em Kelvin e A^* é a constante de proporcionalidade denominada de constante de Richardson dado por

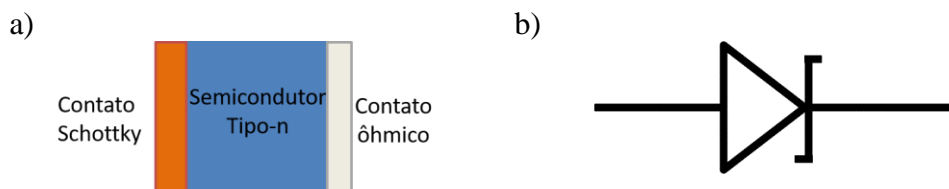
$$A^* = \frac{4\pi qm^*k^2}{h^3}. \quad (8)$$

Sendo m^* a massa específica do elétron e h a constante de Planck. Essas e outras contribuições sobre o efeito termiônico levaram Owen Willans Richardson a ser laureado com o prêmio Nobel

em física de 1928. A consideração inicial, na qual descreve-se o efeito termiônico, foi proposta para o diodo a vácuo. Porém esta mesma **Eq. 7** é aplicável para os diodos de estado sólido e constitui a base para a abordagem de estudo dos diodos usando semicondutores.

Há vários tipos de diodos, como exemplo, cita-se o diodo emissor de luz (LED), diodo de junção P-N, diodo túnel e o diodo Schottky. No estudo apresentado nesta dissertação tem-se como foco o diodo de barreira Schottky, que advém da teoria da junção metal-semicondutor, na qual o efeito de retificação foi observado pela primeira vez em 1874 por Ferdinand Braun [15]. A grande vantagem do diodo de barreira Schottky, é a necessidade de uma baixa tensão para passar do estado desligado, para o ligado (V_{on}), que é de $\sim 0,3$ V. Como exemplo, pode se comparar este valor com a tensão V_{on} de $\sim 0,7$ V do diodo de junção p-n [43].

É importante salientar que um diodo de barreira Schottky é um dispositivo formado por um semicondutor e dois contatos metálicos, sendo um deles Schottky e o outro ôhmico. Na **Fig. 7a** mostra se esboço de um diodo Schottky, e na **Fig. 7b** mostra-se o símbolo do diodo. Nas **Fig. 7c** e **7d**, mostra se o desenho do diagrama de bandas, juntamente com o esboço do dispositivo e o símbolo indicando as polarizações, nas condições de polarização direta e reversa, respectivamente. Denomina-se polarização direta, em um diodo Schottky usando semicondutor tipo n, quando se tem o contato Schottky polarizado positivamente em relação ao contato ôhmico, como mostrado na **Fig. 7c**. Por outro lado, quando este é polarizado negativamente, teremos a denominada polarização reversa, conforme mostrado na **Fig. 7d**.



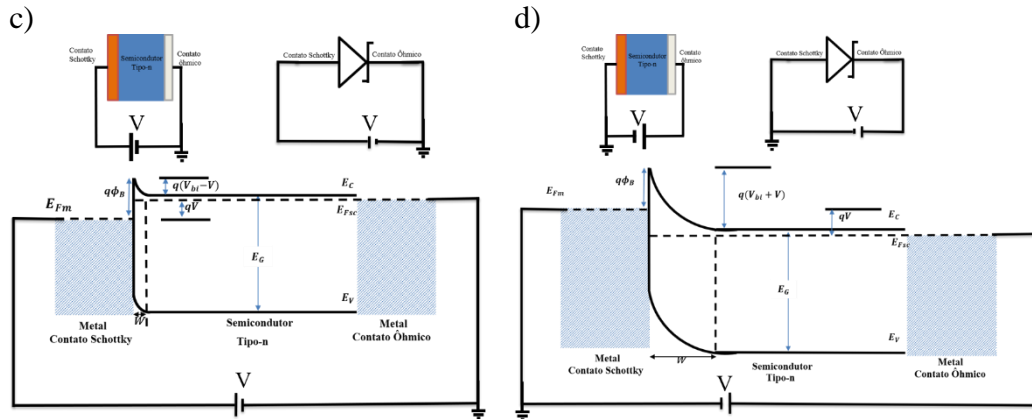


Figura 7 – a) Esboço ilustrando um diodo Schottky; b) símbolo do diodo Schottky; c) diagrama de banda para o diodo em polarização direta; d) diagrama de banda para o diodo em polarização reversa. Nas figuras c e d, mostram também o esboço do dispositivo e o símbolo indicando as conexões com a fonte externa.

A corrente que flui do semiconductor para o metal I_{sm} , em um diodo em polarização reversa, como mostrado na **Fig. 8** pode ser expressa por [39]

$$I_{sm} = \frac{qN_c\bar{v}}{4} A \exp(-q(\phi_B - V) / kT), \quad (9)$$

onde N_c é a densidade efetiva de portadores na banda de condução, \bar{v} é a velocidade térmica média dos elétrons no semiconductor, e V é a tensão aplicada nos terminais do diodo. Considerando que \bar{v} seja uma distribuição de velocidades de Maxwell, podemos então expressar \bar{v} por

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

Por outro lado, quando a corrente flui do metal para o semiconductor I_{ms} , pode ser expresso por[39]

$$I_{ms} = \frac{qN_c\bar{v}}{4} A \exp(-q\phi_B / kT). \quad (11)$$

Nesta equação não há o termo de tensão V aplicada, pois esta não tem efeito algum sobre a corrente que flui do metal para o semiconductor. Isso por que ϕ_B não se altera em função da voltagem aplicada, conforme é ilustrado na **Fig. 8a** para $V = 0$, **8b** para um $V < 0$.

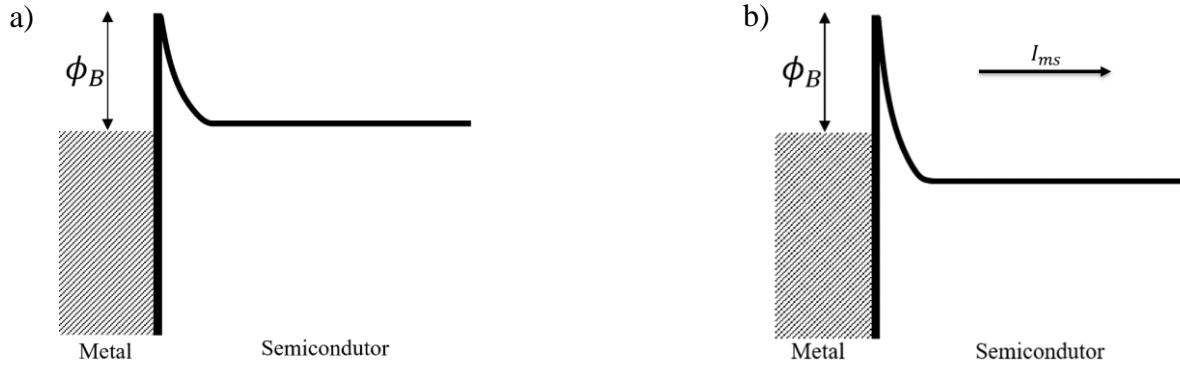


Figura 8 - a) Altura da barreira Schottky ϕ_B considerando I_{ms} a) para $V = 0$; b) para $V < 0$.

A corrente total I que atravessa um diodo de barreira Schottky pode ser expressa então pela diferença das **Equações 9 e 11**, o que é dado pela **Eq. 12**

$$I = I_{sm} - I_{ms} = \frac{qN_c\bar{v}}{4} A \exp(-q\phi_B/kT) \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\}, \quad (12)$$

onde que N_c é expresso pela **Eq. 13**

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (13)$$

finalmente obtemos a **Eq. 14**, que é a expressão para a corrente que flui em um diodo

Note que o primeiro termo é dado pela **Eq. 7**, e então para fins de praticidade reescrevemos a **Eq. 14**, conforme a seguinte **Eq. 15**

$$I = I_s \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\}, \quad (15)$$

sendo I_s denominado de corrente de saturação que corresponde a emissão termiônica.

A **Eq. 15**, apresentada acima, inclui os efeitos da teoria da emissão termiônica. numa junção Schottky [39]. Ressalta-se no entanto, que a primeira vez que a **Eq. 15** foi apresentada por

Shockley, ela foi desenvolvida para uma junção p-n [43]. Na **Fig. 9**, mostra-se um esboço da curva característica I - V de um diodo Schottky em escala semi-logarítmica tendo como base a **Eq. 15**. No *inset* da **Fig. 9** mostra-se o símbolo de um diodo Schottky que na realidade é apenas um símbolo da junção retificadora Schottky.

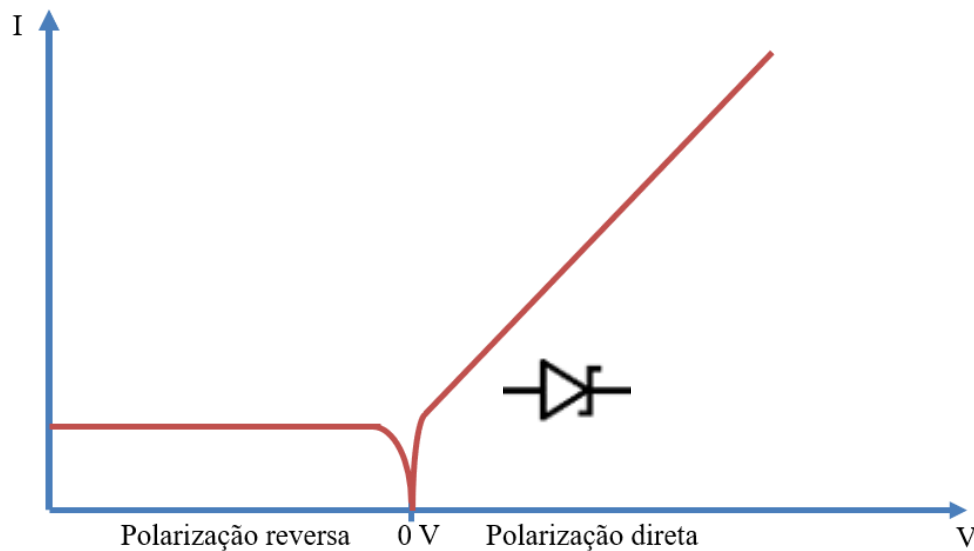


Figura 9 –Esboço da curva I - V característica do diodo indicando a polarização reversa e direta. O *inset* mostra o símbolo de um diodo Schottky.

A **Eq. 15** expressa a corrente em um diodo em que somente o efeito de emissão termiônica é considerado. No entanto efeitos como tunelamento, geração e recombinação de portadores e outros podem contribuir para a corrente do diodo e mesmo assim pode se descrever a corrente pela **Eq. 15** simplesmente adicionando um fator n , denominado de fator de idealidade em que, $n \geq 1$, da seguinte forma

$$I = I_s \left\{ \exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right\}. \quad (16)$$

Para casos em que $n = 1$ toda a contribuição para a corrente do diodo em polarização direta pode ser representada pela emissão termiônica e tem se a **Eq. 15** [15], [39].

É intrínseco a uma junção semiconductor-metal e ao diodo Schottky uma resistência ao fluxo de corrente por ele a qual é representada por uma resistência em série denominada R_S . Desta forma a tensão externa não é totalmente aplicada à junção pois parte dela decai em R_S , de forma que a tensão na junção é dada por $V = V - IR_S$, devendo então substituir a tensão V nas equações do diodo pela expressão $V - IR_S$

$$I = I_s \left\{ \exp \left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT} \right) - 1 \right\}. \quad (17)$$

Na **Fig. 10** tem-se o esboço da curva de corrente no diodo onde mostra-se o efeito de se considerar a existência de uma resistência em série. Este efeito é limitar o crescimento da corrente, atingindo um valor de saturação em polarização direta.

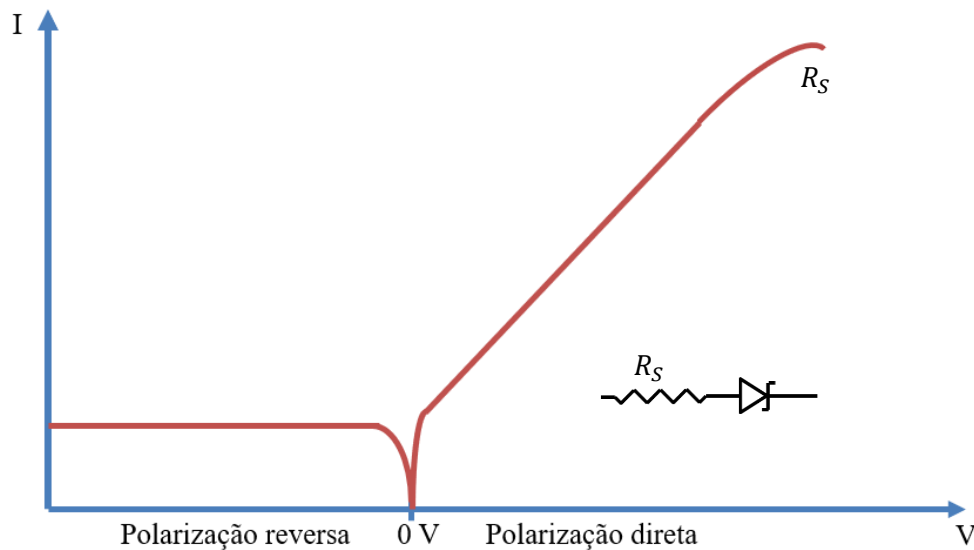


Figura 10 – Esboço da Curva I - V característica do diodo em escala linear indicando a polarização reversa e direta. No inset apresenta o símbolo de um diodo com uma resistência em série.

Quando $V > 3kT/q$ [39] pode-se escrever a **Eq. 14** de forma reduzida conforme expresso pela **Eq. 18**

$$I = I_s \exp\left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT}\right). \quad (18)$$

Na literatura a **Eq. 17** é frequentemente escrita conforme a **Eq. 18** [15], [44], [45]. Esta expressão, segundo Rhoderick et al [39], é incorreta pois I_s depende do valor da barreira de potencial, ϕ_B na junção metal/semicondutor como pode ser vista na **Eq. 7**, e este valor apresenta uma pequena variação em função da tensão aplicada. Porém, esta diferença é desprezível, especialmente quando $V > 3kT/q$ [39], o que permite escrever que a corrente em um diodo conforme **Eq. 18**.

Salienta-se que a barreira de potencial não limita completamente a corrente em polarização reversa. Isto é, não há uma resistência infinita na barreira, embora ela seja muito alta. Assim, na representação do diodo além da resistência em série deve ser incluído uma resistência em paralelo ao contato Schotky. A resistência em paralelo tem efeito na polarização reversa, pois na polarização direta ela é “curto circuitada” pela junção. A **Fig. 11** mostra o esboço da curva do diodo incluindo o efeito de uma resistência em paralelo à junção e no *inset* tem se o circuito equivalente de um diodo incluindo a resistência em série a resistência em paralelo.

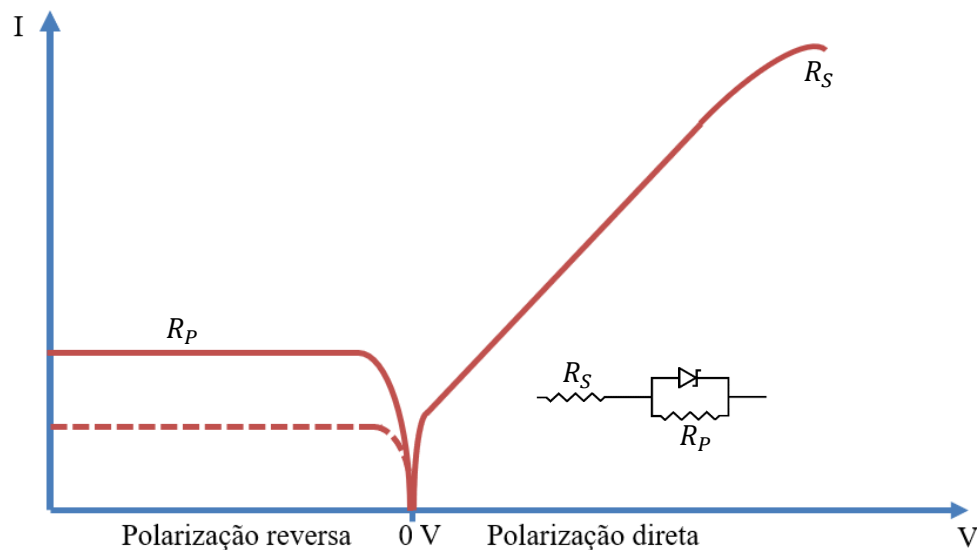


Figura 11 – Esboço da curva I - V característica do diodo em escala semi-logarítmica indicando a polarização reversa e direta. *Inset*: Circuito diodo Schottky incluindo a resistência em série e em paralelo.

Considerando o circuito equivalente apresentado no *inset* da **Fig. 11**, pode-se escrever a **Eq. 18**, de forma a considerar a inclusão do efeito de R_P . Assim, tem-se a expressão para a corrente total I em um diodo de barreira Schottky expressa por

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_S}{R_P}. \quad (19)$$

Esta é uma equação transcendental em que a corrente aparece também no termo exponencial, assim existem várias técnicas analíticas e numéricas que são usualmente aplicadas para determinar os parâmetros n , R_s , ϕ_B e R_P a partir de uma curva experimental.

2.5. Análise DC no diodo Schottky e métodos analíticos

2.5.1. Razão de retificação (RR)

Geralmente a primeira figura de mérito extraída de uma curva experimental de I - V é a razão de retificação (RR). Obtém-se a RR da curva I - V , pela relação dos valores de corrente, numa mesma tensão, em polarização direta I_{dir} e reversa I_{rev} respectivamente sendo expresso por

$$RR = \frac{I_{dir}}{I_{rev}}. \quad (20)$$

Geralmente toma-se os pontos extremos da curva para o cálculo ou usa-se um valor de tensão conveniente, o qual deve ser especificado. Quanto maior RR, melhor será o desempenho do diodo Schottky, como dispositivo retificador.

2.5.2. Resistência diferencial (R_i)

A partir da curva de I - V , pode-se obter a resistência diferencial (R_i), dada por

$$R_i = \frac{dV}{dI}. \quad (21)$$

Portanto, a partir de uma curva experimental de I - V podemos obter a curva de $R_i - V$ fazendo uma derivada numérica. Como exemplo a **Fig. 12** ilustra uma curva típica de R_i - V para um diodo de barreira Schottky. Esta curva apresenta dois platôs, sendo que um ocorre em polarização direta e corresponde a R_s , e o outro em polarização reversa e corresponde a R_p .

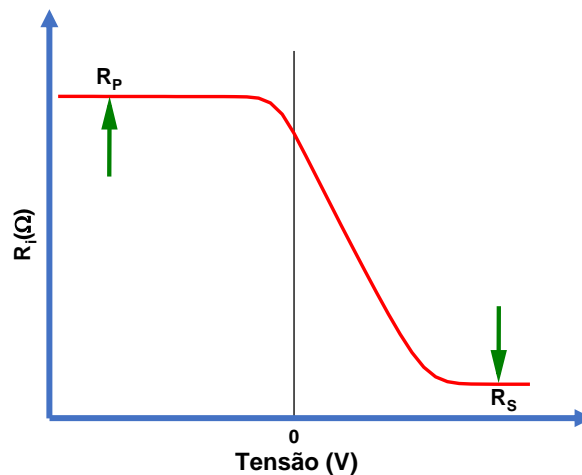


Figura 12 – Esboço de uma curva típica da resistência diferencial em função da tensão, destacando os valores de resistência de R_p e R_s .

Através da análise de resistência diferencial, é possível estimar os valores de R_p e R_s . Também é importante enfatizar que em uma curva experimental podem existir outros efeitos que alteram o aspecto da curva. O esboço mostrado acima considera que predomina o efeito termiônico para baixas tensões. Na verdade, essa curva pode ser obtida diretamente da análise da **Eq. 19**.

Para obtenção dos demais parâmetros como fator de idealidade n , altura da barreira Schottky ϕ_B , apresentados na **Eq. 19**, serão utilizados os métodos de Cheung [46] e Norde [44], que consideram n , ϕ_B , e R_s grandezas independentes entre si.

2.5.3. Método de Cheung

O método de Cheung, proposto em 1986 por Cheung e Cheung [46], visa a obtenção dos principais parâmetros de um diodo de barreira Schottky a partir da curva I - V (**Fig. 6**). O método é aplicado apenas em polarização direta. Aplicando logaritmo natural de ambos os lados da **Eq. 18** e rearranjado os termos chegamos em

$$V = IR_S + n\phi_B + \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right), \quad (22)$$

de onde obtém-se que

$$\frac{dV}{d\ln(I)} = IR_S + \frac{nkT}{q}. \quad (23)$$

Por esta equação, ao plotar $\frac{dV}{d\ln(I)}$ - I deve-se obter uma reta onde R_S é a inclinação e $\frac{nkT}{q}$ o intercepto. Assim, extrai-se a resistência em série R_S , e o fator de idealidade n , pois k , T e q são conhecidos.

Para extrair a altura da barreira, denomina o fator $IR_S + n\phi_B$ na **Eq. 22** de $H(I)$, assim tem-se

$$H(I) = V - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) \quad (24)$$

e

$$H(I) = IR_S + n\phi_B. \quad (25)$$

Ao plotar $H(I)$ calculado a partir dos dados experimentais pela **Eq. 24**, em função de I deve-se obter uma reta. Assim, ao considerar que esta mesma reta pode ser expressa pela **Eq. 25**, tem-se R_S e $n\phi_B$ pelo coeficiente linear e pelo intercepto, respectivamente, e conhecendo o valor de n , determina-se ϕ_B . Este método é adequado quando a corrente em baixas tensões é majoritariamente devido ao processo termiônico e pode ser expresso pela **Eq. 19**.

2.5.4. Método generalizado de Norde

Um segundo método muito utilizado para extração dos parâmetros principais do diodo de barreira Schottky é o método generalizado de Norde que foi proposto em 1979 por Norde [44], e generalizado em 1986 por Bohlin [47]. Este método é também aplicado apenas para a polarização direta e com base na **Eq. 18**, propõe-se escrever uma função $F(V, \alpha)$ dada por

$$F(V, \alpha) = \frac{V}{\alpha} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right), \quad (26)$$

denominada de função de Norde, onde α é o primeiro número inteiro maior que n (obtido por Cheung). Plotando $F(V, \alpha)$ em função de V , obtém-se uma curva com um mínimo em $F(V_0, \alpha)$. A partir desta função obtém-se ϕ_B pela expressão [47]

$$\phi_B = F(V_0, \alpha) + \left(\frac{\alpha - n}{n} \right) \left(\frac{V_0}{\alpha} - \frac{kT}{q} \right), \quad (27)$$

onde V_0 é o valor da tensão no ponto em que a função de Norde é mínima. Demonstra-se também que R_S , pode ser calculada por

$$R_S = \frac{kT}{q} \left(\frac{\alpha - n}{I_0} \right), \quad (28)$$

onde I_0 é a corrente no ponto em que a função de Norde é mínima [47]. O método de Norde é complementar ao de Cheung, portanto, ao comparar os parâmetros obtidos em ambos os métodos, espera-se obter valores similares.

2.6. Largura da região de depleção e capacitância na junção metal/semicondutor

A largura da região de depleção no diodo Schottky, pode ser calculada utilizando a equação de Poisson

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_{sc}}, \quad (29)$$

onde ρ é a densidade volumétrica de cargas dada por $\rho = q N_d$, sendo N_d a densidade de portadores na região de depleção e ϵ_{sc} é a permissividade elétrica no semiconductor. A **Fig. 13**, ilustra o gráfico da densidade de cargas ρ em função da profundidade do semiconductor x , a partir da junção com o metal. A densidade de cargas é constante na região de depleção, e admite-se que cai abruptamente para zero quando $x = W$. Esta condição de contorno, é conhecida como aproximação da depleção, utilizada para simplificar os cálculos, e obter o campo elétrico $E(x)$, o potencial elétrico $\phi(x)$ e consequentemente a largura da região de depleção (W). No entanto, uma representação mais real é mostrada na **Fig. 13**, onde a curva em pontilhado representa o decréscimo contínuo da densidade volumétrica de cargas ao longo do volume do semiconductor. A largura dessa transição é dada pelo comprimento de Debye L_D , expresso por

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{q^2 N_d}} \quad (30)$$

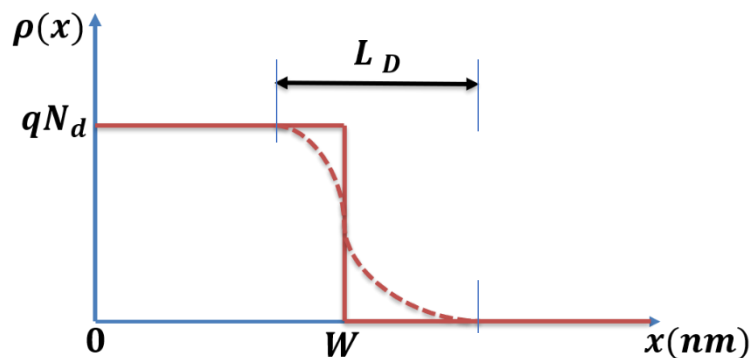


Figura 13 - ilustração do gráfico de ρ - x , mostrando a aproximação da depleção, queda abrupta de $\rho(x)$ para um semiconductor tipo-n.

Substituindo que $\rho = qN_d$ na **Eq. 29**, e integrando de W a x obtém-se uma expressão para $E(x)$, dada por

$$E(x) = \frac{d\phi}{dx} = \frac{qN_d}{\epsilon_{sc}}(W - x). \quad (31)$$

Analisando esta equação graficamente, tem-se que o campo elétrico começa no máximo em $x = 0$, e decai linearmente ao longo da região de depleção W , conforme é ilustrado na **Fig. 14**.

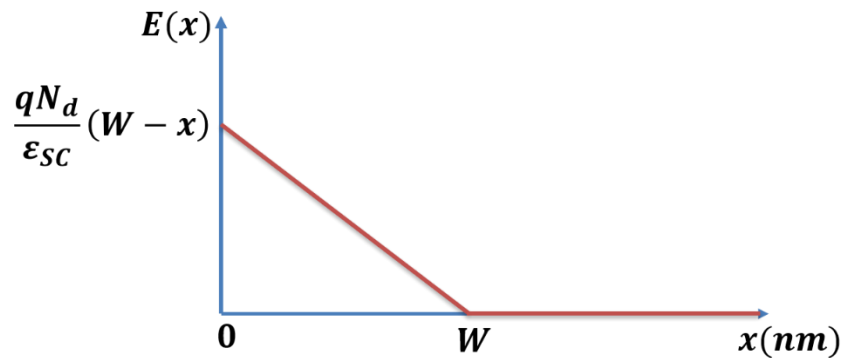


Figura 14 - Ilustração do gráfico de $E-x$, mostrando a como se comporta o campo elétrico na região de depleção em um semiconductor tipo-n.

Integrando a **Eq. 31**, novamente de W a x , obtemos uma expressão quadrática para o potencial elétrico, dado por

$$\phi(x) = -\frac{qN_d}{2\epsilon_{sc}}(W-x)^2. \quad (32)$$

Esta expressão mostra que o potencial elétrico, $\phi(x)$, cai com o quadrado da distância ao longo de W , conforme é ilustrado no gráfico da **Fig. 15**.

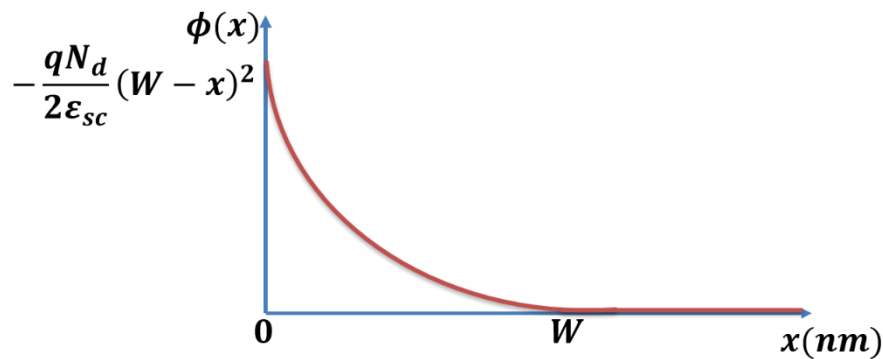


Figura 15 - Esboço ilustrando o gráfico de $\phi-x$, mostrando como se comporta o potencial elétrico na região de depleção em um semiconductor tipo-n.

Quando $x = 0$, o potencial $\phi(x)$ será igual a barreira de potencial no lado do semicondutor, ou seja, igual a $(V_{bi} - V)$. Inserindo esta condição na **Eq. 32** obtém-se uma expressão para o comprimento da região de depleção

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc}}{qN_d}(V_{bi} - V)}. \quad (33)$$

A partir da largura da camada de depleção pode se obter a capacitância na região de depleção usando $C = \epsilon_{sc}A/d$, onde $d = W$, e $C/A = C_d$. Assim a capacitância por unidade de área na região de depleção C_d é dada por

$$C_d = \frac{\epsilon_{sc}}{W} = \sqrt{\frac{q\epsilon_{sc}N_d}{2(V_{bi} - V)}}. \quad (34)$$

Desta forma, a capacitância na região de depleção é inversamente proporcional a largura da região de depleção, ou seja, quanto maior W menor será C_d , e vice versa. Elevando ambos lados da **Eq. 34** ao quadrado, e rearranjando os termos chega-se em

$$\frac{1}{C_d^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{q\epsilon_{sc}N_d}. \quad (35)$$

Derivando a **Eq. 35** e rearranjando os termos obtém-se uma expressão direta para calcular a densidade de portadores na região de depleção (N_d), conforme expresso por

$$N_d = -\frac{2}{q\epsilon_{sc} \frac{d(C_d^{-2})}{dV}}. \quad (36)$$

2.7. Efeito Plasmônico

O efeito plasmônico, é a ressonância de oscilação dos elétrons livres no metal sob a ação do campo elétrico da luz incidente [48], é conhecido também como Ressonância de plasmon de superfície localizado (*localized surface plasmon resonance*) LSPR. Para ocorrer LSPR, a

nanopartícula deve ter tamanho igual ou menor ao comprimento de onda da luz incidente [49], conforme é ilustrado na **Fig. 16** [50]. A inclusão de nanopartículas metálicas no volume do ZnO, geralmente de ouro [51–53], prata [48–50] ou cobre [48] (AuNPs, AgNPs, ou CuNPs), proporcionam a geração de efeito plasmônico sob a incidência de luz com comprimento de onda adequado [54–56].

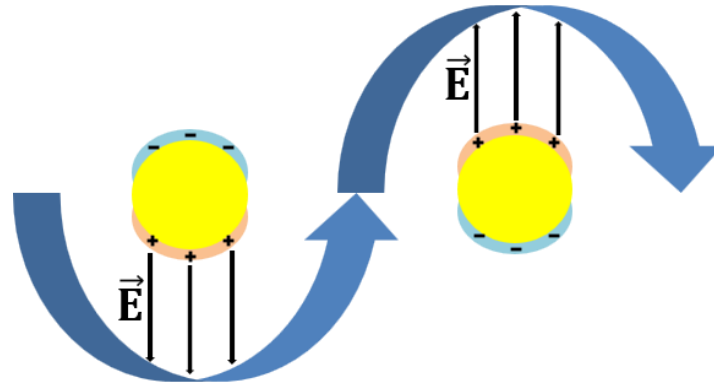


Figura 16 – Representação ilustrando o efeito de ressonância entre a nuvem eletrônica da nanopartícula metálica e o campo elétrico da luz incidente. Adaptado de [50].

O plasmon, pode decair de 4 formas diferentes i) transição radiativa, ii) transição não radiativa, iii) transferência de energia para um material excitável, através da proximidade ótica, e iv) excitação e transferência de elétrons para um semicondutor em contato direto [48]. As transições radiativa e não radiativa, são apenas retratadas como absorção e dispersão da luz [48]. A transferência de energia é comumente utilizada para melhorar a eficiência de excitação de uma molécula ou semicondutor [48]. A última forma de um plasmon se desintegrar, é por transferência de carga da nanopartícula metálica para um semicondutor por contato direto, também é conhecido como PICS. Este último processo é utilizado para conversão direta de luz em energia elétrica [48].

A **Fig. 17** ilustra o processo de transferência de carga relacionado ao mecanismo básico de PICS devido uma AuNP inserida no ZnO. O nível de energia dos estados devido aos defeitos no ZnO e o nível de Fermi do Au são próximos. Assim, elétrons na banda proibida do ZnO com energia em estados próximos ao nível de Fermi do Au, podem ser transferidos para a AuNP,

amentando significativamente a sua densidade de elétrons. Conseqüentemente, devido à ressonância superficial plasmônica do Au, estes elétrons são excitados e retornam ao ZnO, promovidos para a banda de condução [56].

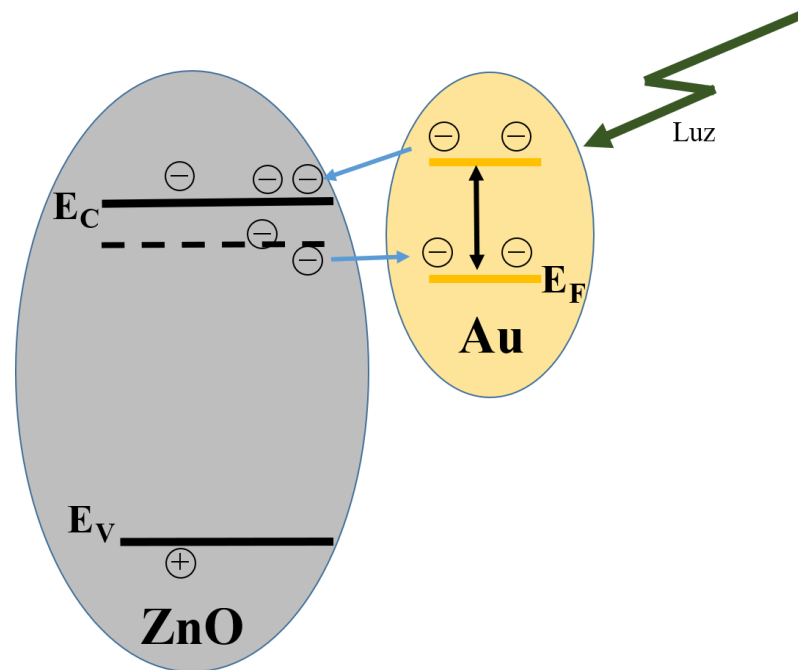


Figura 17 - Esboço ilustrando a transferência de cargas do ZnO para a AuNP sob a incidência de Luz. Adaptado de [56].

Podemos ainda considerar que, quando AuNPs estão no volume do ZnO, os elétrons livres na banda de condução do ZnO que se transferem para as AuNPs ficam confinados nesse pequeno espaço, e por isso possuem valores discretos de energia. Logo podemos afirmar que as AuNPs podem se comportar como pontos quânticos (QDs) no volume do ZnO[57].

2.8. Análise AC no diodo Schottky

A espectroscopia de impedância é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada em várias áreas científicas, como física, química, ciência de materiais, entre outras[58], para caracterizar materiais e dispositivos eletrônicos. Essa técnica envolve a colocação do material entre dois eletrodos, a aplicação de um estímulo elétrico sinusoidal (AC) e a medição da impedância em

função da frequência. A impedância complexa em função da frequência, e os parâmetros obtidos podem ser categorizados em duas vertentes: aquelas relacionadas ao material e aquelas relacionadas à interface e eletrodos. A interpretação e análise dos espectros de impedância podem ser realizadas por meio de diferentes modelos e abordagens, que variam do ponto de vista macroscópico ao microscópico[58]. Para a análise da impedância em dispositivos eletrônicos, é comum utilizar a técnica de circuitos equivalentes, que permite modelar a curva experimental a partir da combinação de resistores e capacitores para interpretar os resultados[58].

Quando um circuito elétrico é conectado a uma fonte de corrente alternada (AC), o conceito de resistência precisa ser estendido incluindo também a resistência reativa de capacitores e indutores. A resistência reativa é a “dificuldade” que os dispositivos opõem à passagem de corrente alternada, e é denominado de impedância (Z) elétrica, definido como

$$Z \equiv \frac{V(t)}{I(t)}. \quad (37)$$

A associação de circuitos mais utilizada para análise de espectros de impedância é o circuito RC em paralelo que está representado na **Fig. 18**.

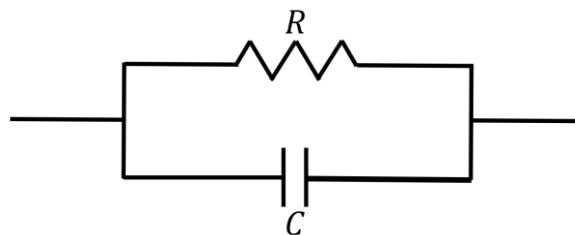


Figura 18 – Representação de um circuito RC em paralelo.

Para o circuito RC paralelo pode-se escrever que

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (38)$$

ou

$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (39)$$

Separando Z^* em sua componente real e imaginária temos

$$Z^* = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{i\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (40)$$

de onde escrevemos que

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (41)$$

e

$$Z'' = \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (42)$$

sendo Z' a impedância real e Z'' a impedância imaginária. Na **Eq. 41**, quando ω tender para zero, Z' tende ao valor de R , e quando ω for para infinito, Z' tende a zero. Por outro lado, o espectro em Z'' em ambos casos tende a um valor nulo, com isso vamos verificar qual é o máximo de Z'' , isto é, derivando a **Eq. 42** em função de ω e igualando a zero conforme

$$\frac{dZ''}{d\omega} = (CR^2(1 + \omega^2 C^2 R^2)^{-1} - 2\omega C^2 R^2(1 + \omega^2 C^2 R^2)^{-2}(\omega CR^2)) = 0, \quad (43)$$

reescrevendo os termos de forma a isolar ω chegamos em

$$\omega = \frac{1}{RC} \quad (44)$$

O termo expresso na **Eq. 44** é denominado de frequência característica do sistema, cujo inverso nos fornece o tempo de relaxação (τ). Este tempo corresponde ao tempo necessário para ocorrer a relaxação dielétrica. Substituindo a **Eq. 44** na **Eq. 42** obtemos

$$Z'' = \frac{R}{2}, \quad (45)$$

ou seja, o máximo de Z'' tem um valor que corresponde à metade da resistência em paralelo. Na **Fig. 19** é apresentada uma curva de Z' e Z'' em função da frequência onde o pico de Z' indica $R/2$. A curva mostrada como exemplo foi obtida por simulação utilizando o software Zview, considerando $C = 10 \text{ nF}$, e $R = 100 \text{ k}\Omega$, conforme o circuito RC presente no *inset* da **Fig. 19**.

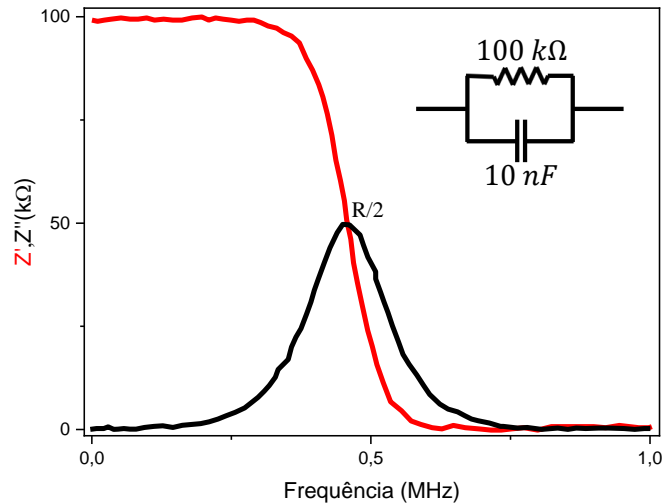


Figura 19 – Curva de Z' e Z'' para um circuito RC paralelo obtida via simulação utilizando o software Zview. No *inset* é ilustrado o circuito RC paralelo com $C = 10 \text{ nF}$ e $R = 100 \text{ k}\Omega$.

Podemos, alternativamente, expressar a impedância real e imaginárias, mostrada na **Fig. 19** em termos da capacitância complexa (C^*), onde

$$C^* = C' - iC'' \tag{46}$$

nessa equação, C' representa a parte real da capacitância e C'' representa a parte imaginária. Para relacionar C' e C'' com os componentes da impedância, Z' e Z'' , utiliza-se as seguintes expressões

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \tag{47}$$

e

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right). \quad (48)$$

Ressalta-se que é usual referir-se a C' como capacitância real e C'' como perda dielétrica. Essas equações também permitem analisar o comportamento da permissividade elétrica do material em função da frequência, considerando a sua geometria utilizando $C^* = \epsilon^* A/d$, ressaltando que neste caso a constante dielétrica (ϵ^*) é expressa também por um número complexo.

A análise de impedância em um diodo Schottky, juntamente com a polarização DC, é uma técnica altamente eficaz para estudar os estados interfaciais. Na **Fig. 20a**, é exibido o diagrama de bandas de um diodo Schottky não polarizado ($V = 0$), no qual o dispositivo está em equilíbrio e o nível de Fermi está alinhado. Todos os estados acima desse nível estão desocupados, enquanto os abaixo estão ocupados, como indicado na **Fig. 20**, na interface do semiconductor com o metal no contato Schottky. Durante a medição de impedância, um sinal AC dado por $V = V_0 e^{-\omega t}$ é sobreposto à polarização DC do diodo, causando variações na posição do nível de Fermi. Como resultado, cargas com energia próxima ao nível de Fermi são liberadas das armadilhas ou capturadas por esse sinal. Na **Fig. 20b**, é possível observar que, ao aplicarmos uma polarização reversa ($V < 0$) no diodo, ocorre um deslocamento no nível de Fermi, o que nos permite analisar estados mais profundos (em energia) tanto no volume quanto na interface do metal e com semiconductor.

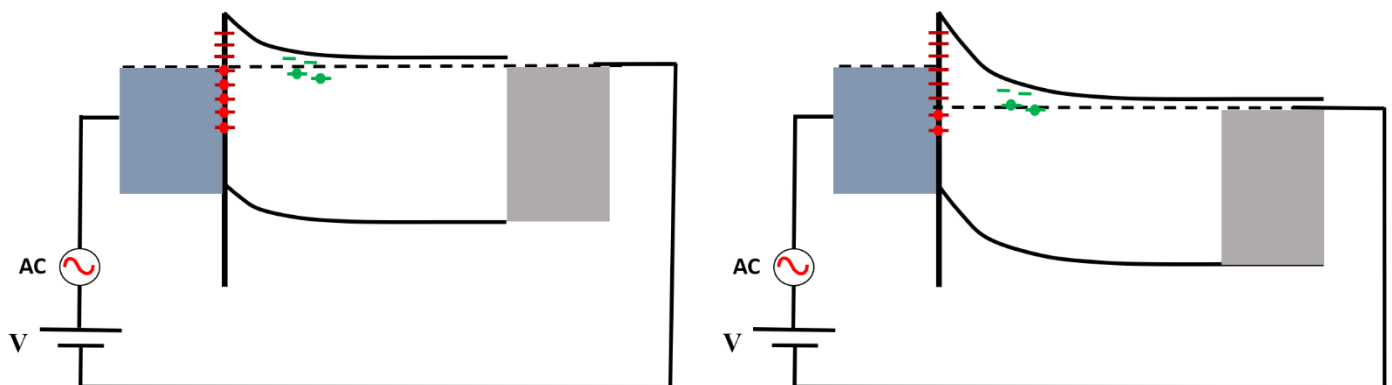


Figura 20 – Ilustração do diagrama de bandas com a aplicação de um sinal AC juntamente a uma polarização DC em: a) não polarizado ($V=0$) ; b) Em polarização reversa ($V<0$).

2.9. Eletrodos

A qualidade de um bom diodo Schottky depende, entre outros fatores, de seus eletrodos, seja ôhmico ou Schottky. Pois, a qualidade dos eletrodos determina o valor de R_s que limita o fator de retificação e a condução do dispositivo. Um dos principais parâmetros para caracterizar os eletrodos é a resistência de folha R_{\square} [59]. Uma técnica muito utilizada para a obtenção da resistência de folha, e que foi utilizado neste trabalho de mestrado é o método de quatro pontas [57, 58].

Na **Fig. 21a** é ilustrado um diagrama do método de quatro pontas. Neste método, quatro pontas equidistantes separadas por uma distância S , são pressionadas contra a superfície do filme, e faz-se circular uma corrente DC entre as pontas da extremidade enquanto mede-se a diferença de potencial entre as duas pontas centrais.

Para o cálculo da resistência de folha, considera-se um filme planar, de formato retangular, com razão de aspecto L/W_a , conforme ilustrado na **Fig. 21b**. A resistência do filme pode ser escrita como $R = \rho \frac{L}{W_a h_a}$, onde a razão de aspecto L/W_a representa o “número de quadrados de lados W_a existentes”, N_{\square} , na superfície do filme. Assim, pode-se escrever que $R_{\square} \equiv \frac{R}{N_{\square}} = \rho \frac{1}{h_a}$, cuja unidade é (Ω/\square) [15]. Nesse caso, o quadrado é um símbolo adimensional que indica que se trata da resistência de folha.

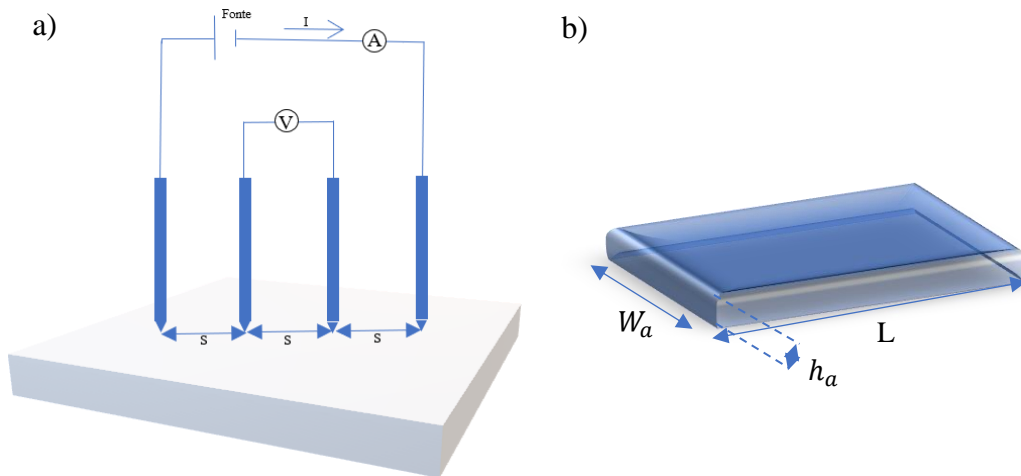


Figura 21 – a) esquema de um sistema de medição quatro pontas [61], b) ilustração geométrica de um filme.

No entanto, no sistema utilizado as quatro pontas estão alinhadas (**Fig. 21a**) e, por isso, é preciso usar um fator de correção [15]. Quando $L \gg S$, neste caso o fator de correção será $\frac{\pi}{\ln(2)}$.

Portanto, conforme o esquema mostrado na **Fig. 21**, obtém-se a resistência de folha pela expressão apresentada abaixo

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (49)$$

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão discutidos os materiais e métodos que foram utilizados para estudar, preparar e caracterizar os filmes e diodos produzidos nesta dissertação de mestrado.

3.1. Materiais

Os diodos, são formados essencialmente por um eletrodo de AZO (contato ôhmico), por uma camada semicondutora de ZnO, e um eletrodo de topo de PEDOT:PSS (contato Schottky), dispostos na arquitetura sanduiche AZO/ZnO/PEDOT:PSS, conforme é ilustrado pela **Fig. 22**. O PEDOT:PSS, disperso em água 1,3% em peso, e condutividade 1 S/m, foi adquirido da Sigma-Aldrich. O Al com 99,9% de pureza adquirido da Sigma-Aldrich, foi utilizado para fazer o eletrodo de AZO. O ZnO, foi obtido a partir da deposição do precursor orgânico de acetato de zinco dihidratado, adquirido da Sigma-Aldrich com pureza >98%. O Au, utilizado para a formação de AuNPs no volume do ZnO, foi adquirido da Advent Research Materials com 1mm de diâmetro e 99,95% de pureza.



Figura 22 – Arquitetura do fotodiodo Schottky produzido no LaDSOr.

3.2. Limpeza dos Substratos

Para a fabricação dos diodos, usou-se lâminas de vidro para microscopia da marca *Knittel* como substratos. A limpeza das lâminas foi realizada conforme procedimento padrão do LaDSOr:

- i) limpeza com detergente neutro e enxague com água em abundância;
- ii) banho ultrassom imersas em água ultrapura (Mili-Q) com detergente neutro, por 30 minutos;
- iii) enxague em água Mili Q;
- iv) ultrassonificação em água ultrapura (Mili-Q) por 30 min, e repete-se a ultrassonificação três vezes trocando a água;
- v) secagem com fluxo de ar;
- v) aplicação em novo banho ultrassônico por

5 minutos em acetona ; vi) nova secagem com ar; e finalmente vii) armazenagem em álcool etílico absoluto para uso posterior.

3.3. Método de preparação dos filmes

O eletrodo de PEDOT:PSS foi depositado pela técnica de *spray coating*, e os filmes de ZnO e AZO por *spray pirólise*, as quais são bastantes similares. No processo de “*spray coating*”, a solução é depositada por um aerógrafo no substrato colocado sob uma base aquecida a temperaturas relativamente baixas. Neste caso, o aquecimento é necessário apenas para auxiliar na evaporação da água e melhorar a formação do filme. Assim, não ocorrem reações químicas durante a deposição. Na técnica de *spray pirólise*, deposita-se a solução de um precursor sobre o substrato colocado numa base aquecida à elevadas temperaturas, assim ocorrem reações químicas que levam a formação do material desejado *in-situ*. No entanto, no contexto desta dissertação de mestrado por questões de simplicidade, as referências aos métodos de deposição serão indistintamente chamadas por *spray*. Por fim, as AuNPs no volume do ZnO, e o filme de Al para obtenção do AZO, foram obtidos pela técnica de evaporação térmica a vácuo (PVD³).

Os principais parâmetros utilizados na técnica de *spray* são a temperatura da base, distância entre o *spray* e o aerógrafo, fluxo do gás de arraste, e a velocidade de deslocamento linear do aerógrafo. O aerógrafo utilizado foi o Steula BC-62, com reservatório de 7 ml de capacidade e agulha de 0,2 mm de diâmetro. Para a montagem do sistema de deposição por *spray* utilizado no LaDSOr, adaptou-se o aerógrafo à uma impressora 3D (MoviTech), conforme mostrado na **Fig. 23a**. Utiliza-se o software Repetier-Host para controlar a impressora, no qual controla o acionamento do *spray*, a velocidade de deslocamento e o exaustor. Na **Fig. 23b** apresenta-se um diagrama de bloco ilustrando os principais elementos do sistema de *spray* instalado no LaDSOr.

³ Sigla do inglês *physical vapor deposition*

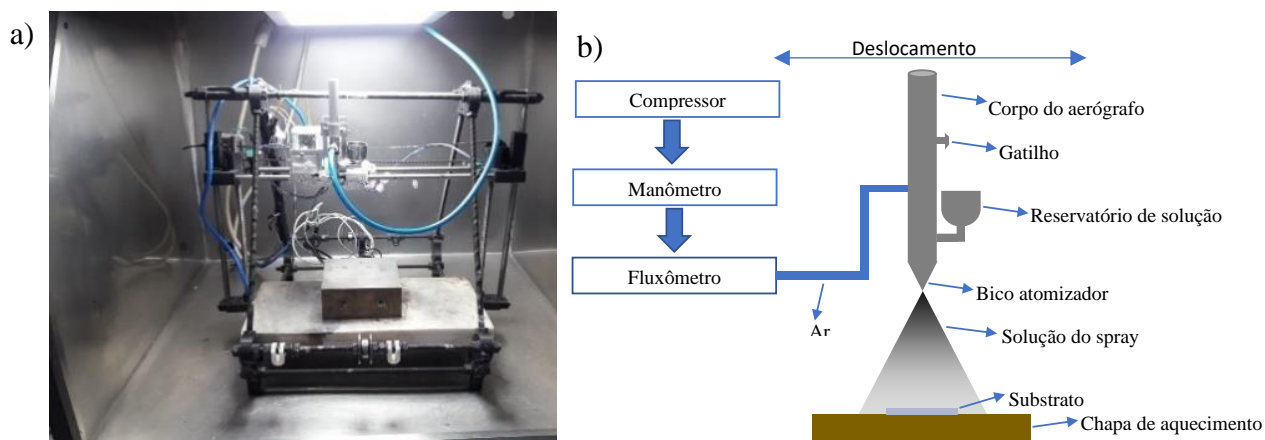


Figura 23 – a) foto do sistema de spray instalado no LaDSOr, b) digrama de bloco ilustrando os principais elementos do sistema de spray pirolise.

No processo de deposição, isto é, enquanto a solução é pulverizada, o aerógrafo é deslocado de forma linear sobre o substrato com uma velocidade controlada via software. Um novo deslocamento do aerógrafo se inicia depois de uma breve espera, para realizar uma nova deposição. Neste relatório, cada ciclo de deposição no qual o aerógrafo desloca-se sobre toda a extensão do substrato é denominado como uma “camada”.

O PEDOT:PSS foi depositado na forma adquirida por spray, conforme os parâmetros apresentados na **Tab. 1**. Para a solução precursora de ZnO, foram utilizados 0,4 g acetato de zinco dihidratado, diluídos em 10 ml de álcool isopropílico, acrescidos de 100 μ L de etanolamina para estabilizar a solução. Em seguida, foi submetida a 30 minutos de agitação magnética, sob aquecimento a 60 °C. Os parâmetros de deposição por spray são apresentados na **Tab. 1**.

Para a sintetização dos eletrodos de AZO, foi depositado Al utilizando máscara sob o substrato de vidro pela técnica de PVD, com a evaporadora Edwards 306. O substrato de vidro foi posicionado a uma distância de 14 cm do filamento de molibdênio com 0,25 μ m de espessura. Então, a câmara da evaporadora foi submetida à vácuo até atingir uma pressão de 10^{-5} Torr, na qual procedeu-se a evaporação a uma taxa de 0,7 nm/s, até atingir aproximadamente ~40 nm de espessura indicados pelo sensor do próprio equipamento. O filme de AZO, foi obtido *in-situ* a

partir da deposição do acetato de zinco sobre a superfície de um filme de Al. Ao mesmo tempo em que ocorre a pirólise do acetato formando ZnO, o Al difunde no ZnO dopando-o, resultando no filme de AZO. Os parâmetros de crescimento do AZO foram os mesmos para deposição do ZnO apresentados na **Tab. 1**.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de ZnO e PEDOT:PSS por Spray.

	PEDOT:PSS	ZnO e AZO
Temperatura do substrato	150 °C	350 °C
Distância da ponta do spray ao substrato	15 cm	12 cm
Vazão do Spray	5 L/min	7 L/min
Velocidade do spray	4 cm/s	2 cm/s
Pressão do gás de arraste	4 bar	4 bar
Tempo de espera entre deposição de duas camadas	5 s	10 s
Nº de camadas	10	10
Tratamento térmico	Não se aplica	30 min. à 400 °C

Na **Fig. 24**, é ilustrado o processo de formação do filme de Au por métodos de evaporação convencionais proposto por Smith e colaboradores [62]. Segundo estes autores quando se evapora ouro programando uma espessura de 3 nm, não se forma um filme contínuo. Ao invés disso há apenas a formação dos núcleos de Au, ou seja, AuNPs. Quando são evaporados 10 nm de espessura, estes núcleos se fundem, porém ainda não forma um filme contínuo. No entanto, nesse estágio os elétrons possuem caminhos para fluírem pelo material, ou seja, os núcleos estão percolados. Finalmente, quando se evapora uma espessura de 20 nm, tem-se um filme contínuo e a resistência medida diminui (menor possível) [62].

Baseado no princípio descrito acima AuNPs foram produzidas no interior do filme de ZnO utilizando a evaporadora Edwards 306 [63]. O substrato, com o filme de AZO e com oito camadas de ZnO foi posicionado a uma distância de 14 cm do filamento de molibdênio com 0,5 µm de espessura com o Au a ser evaporado. A deposição foi realizada à uma pressão de 10^{-5} Torr, a uma

taxa de 0,1 nm/s, até atingir aproximadamente ~1 nm de espessura indicados pelo sensor do próprio equipamento.

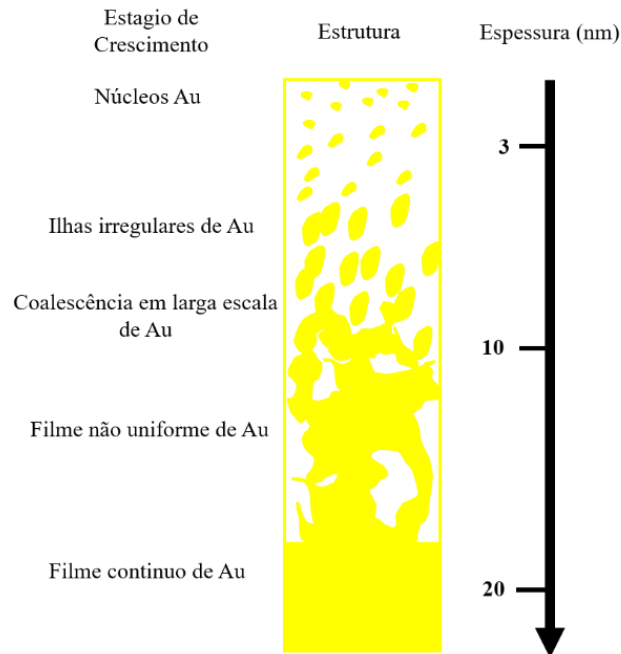


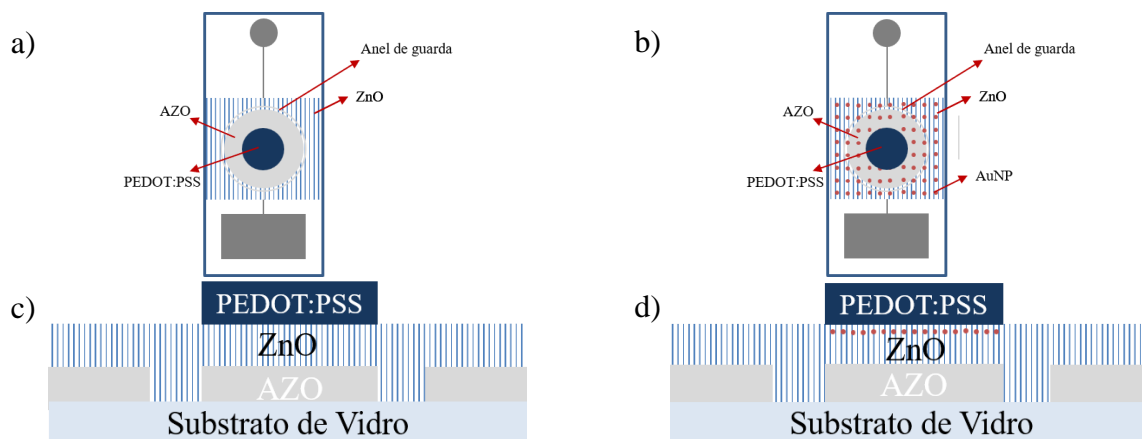
Figura 24 – Representação dos estágios de formação do filme de Au usando métodos de evaporação convencional. Adaptado de [62].

3.4. Simulações dos diodos Schottky

Para verificar a viabilidade de funcionamento dos diodos Schottky, foram realizadas simulações pelo método de elementos finitos utilizando o *software* COMSOL Multiphysics®, onde um corpo unidimensional, bidimensional, ou tridimensional é discretizado, e utiliza-se equações diferenciais para descrever o seu comportamento elétrico [64]. O *software* Multiphysics® oferece uma variedade de funcionalidades para uma análise adequada da física de diversos equipamentos, instrumentos, dispositivos, entre outros. Utilizando essa ferramenta, foi possível analisar as curvas I-V, bem como a distribuição de potencial ao aplicar um campo elétrico externo e o comportamento vetorial do campo no interior do semiconductor.

3.5. Métodos experimentais utilizados para construção dos diodos Schottky

Os diodos Schottky foram preparados na arquitetura sanduiche AZO/ZnO/PEDOT:PSS (DS) e AZO/ZnO/AuNP/ZnO/PEDOT:PSS (DS_AuNP) respectivamente. As **Fig. 25a** e **25b** mostram esboços ilustrando a vista de topo, e **25c** e **25d** a vista lateral. A preparação dos diodos se deu conforme as seguintes etapas: i) o Al foi evaporado sobre o substrato de vidro com o formato dos eletrodos delimitado por máscara, até atingir ~40 nm de espessura. Para este eletrodo inferior utiliza-se uma máscara com anel de guarda como mostrado na **Fig. 25e**; ii) deposita-se 10 camadas de ZnO por spray pirólise. Ressalta-se que as primeiras camadas são “consumidas” na formação *in situ* de AZO pela difusão através do alumínio [29]; iii) nos dispositivos que são inseridas AuNPs, divide-se a deposição do ZnO em duas etapas. Após depositar 8 camadas de ZnO, leva-se o substrato para a evaporadora e deposita-se por evaporação térmica a vácuo “1 nm” de Au, como explicado anteriormente quando se programa a deposição de 3 nm, forma-se AuNPs sob o filme de ZnO. A seguir o substrato é colocado novamente no sistema de spray e são depositadas outras 2 camadas de ZnO. Assim as AuNPs ficam localizadas no volume do ZnO. Quando não se deseja a inserção de AuNPs complementa-se a deposição de ZnO sem interrupção; iv) finaliza-se a preparação do dispositivo, depositando 10 camadas de PEDOT:PSS utilizando máscara de sombra para formar eletrodos circulares de 1mm de raio, sob o ZnO/AZO.



e)

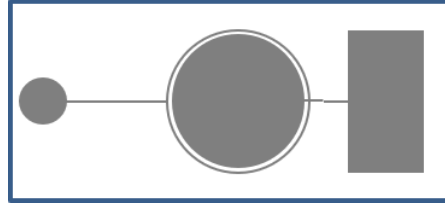


Figura 25 – Diagrama mostrando o esboço do DS e DS_AuNP depositados por spray: a) e b) vista de topo; c) e d) vista lateral; f) Ilustração da máscara utilizada com anel de guarda.

3.6. Caracterizações morfológicas

A caracterização ótica de UV-Vis, foi realizada com o espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, na faixa de 190 a 1100 nm, junto ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas localizado na FCT-UNESP, sob a coordenação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino. Para a caracterização morfológica usou-se imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas com o equipamento Thermo Fisher Scientific Inspect F50 com canhão de elétrons FEG Schottky com tensão de aceleração entre 500 V e 30 kV, e detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), e de dispersão de raios-x (EDS). As medidas de MEV foram realizadas, junto ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), que é uma organização social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). Medidas de resistência de folha foram realizadas usando o método de quatro pontas. Usou-se um sistema de fabricação própria-disponível no LaDSOr, o qual usa uma fonte Keithley 2200-72-1.

3.7. Caracterizações eletro-ópticas

Os diodos Schottky foram submetidos a quatro rotas detalhadas de caracterização. Nas duas primeiras rotas, foram realizadas medições de corrente-tensão (I-V) no modo contínuo (DC), tanto no escuro quanto sob radiação ultravioleta (RUV), e radiação visível nas cores azul, verde e

vermelha, com umidade relativa do ar (UR) em torno de 20% e 90%, respectivamente. Essas medições foram conduzidas utilizando o sistema de caracterização de semicondutores Keithley SCS 4200. As outras duas rotas de caracterização envolveram medições de impedância (AC), no escuro e sob radiação ultravioleta, e radiação visível nas cores azul, verde e vermelha, também com UR em torno de 20% e 90%. Para realizar a variação da UR, utilizou-se um compressor (ar seco) e um Erlenmeyer contendo água (ar úmido). Quando era necessário obter uma baixa UR, apenas o compressor foi utilizado, enquanto para obter uma alta UR, o Erlenmeyer foi acoplado ao compressor, que, por sua vez, foi acoplado à plataforma de medição. As medições de impedância foram feitas utilizando o analisador de impedância Solartron SI-1260. A radiação ultravioleta e visível foi gerada por meio de LEDs comerciais com comprimentos de onda de 390 nm, 470 nm, 525 nm e 628 nm, respectivamente. Esses LEDs foram calibrados para garantir a incidência da mesma potência ótica em todos comprimentos de onda utilizados nas amostras. Para a calibração, utilizou-se um fotodiodo (PC10-2-TO5) adquirido na Mouser Electronics. Com a calibração, especificou-se a corrente elétrica necessária para cada LED, produzir a mesma potência ótica (P_d) incidente na amostra, conforme mostrado na **Tab. 2**. O valor de $P_d = 17,5 \pm 1 \text{ W/m}^2$ foi usado em todas as medições, assegurando uma condição padronizada de iluminação.

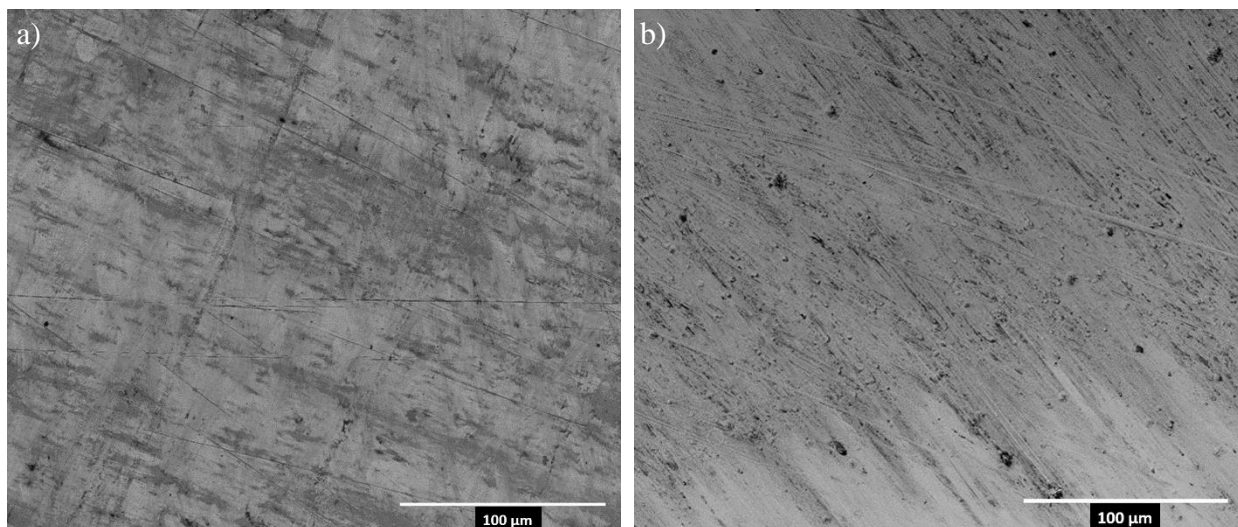
Tabela 2 – Parâmetros dos LEDs utilizados para irradiar os fotodiodos.

$\lambda(\text{nm})$	$I_{LED}(\text{mA})$	$P_d(\text{W/m}^2)$
390	10	17,4
470	2	17
525	2	18
628	20	17,5

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização morfológica, ótica e elétrica dos filmes

Na **Fig. 26a e 26b**, apresentam-se imagens de MEV utilizando o detector SE dos filmes de Al e AZO após a deposição de 8 camadas de ZnO, com largura de campo (HFW) de 298 μm . A morfologia inicial é característica dos filmes de Al, porém, quando o ZnO é depositado sobre o Al, pode ser observada uma estrutura dendrítica conforme é mostrado na **Fig. 26c**, a qual é resultado da lenta nucleação dos cristais de ZnO [65]. Na **Fig. 26d**, apresenta-se a imagem de MEV dos filmes de ZnO com HFW de 298, onde a morfologia se assemelha à do filme de AZO, que também possui a presença de dendríticos, porém em maior quantidade. Este efeito não é desejável, mas, como observado na **Fig. 26b e 26c**, a quantidade desses agregados diminui drasticamente devido à difusão do Al para o ZnO. Na **Fig. 26e**, mostra-se uma região da **Fig. 26d** com maior ampliação, tendo HFW de 6 μm , evidenciando os cristais de ZnO.



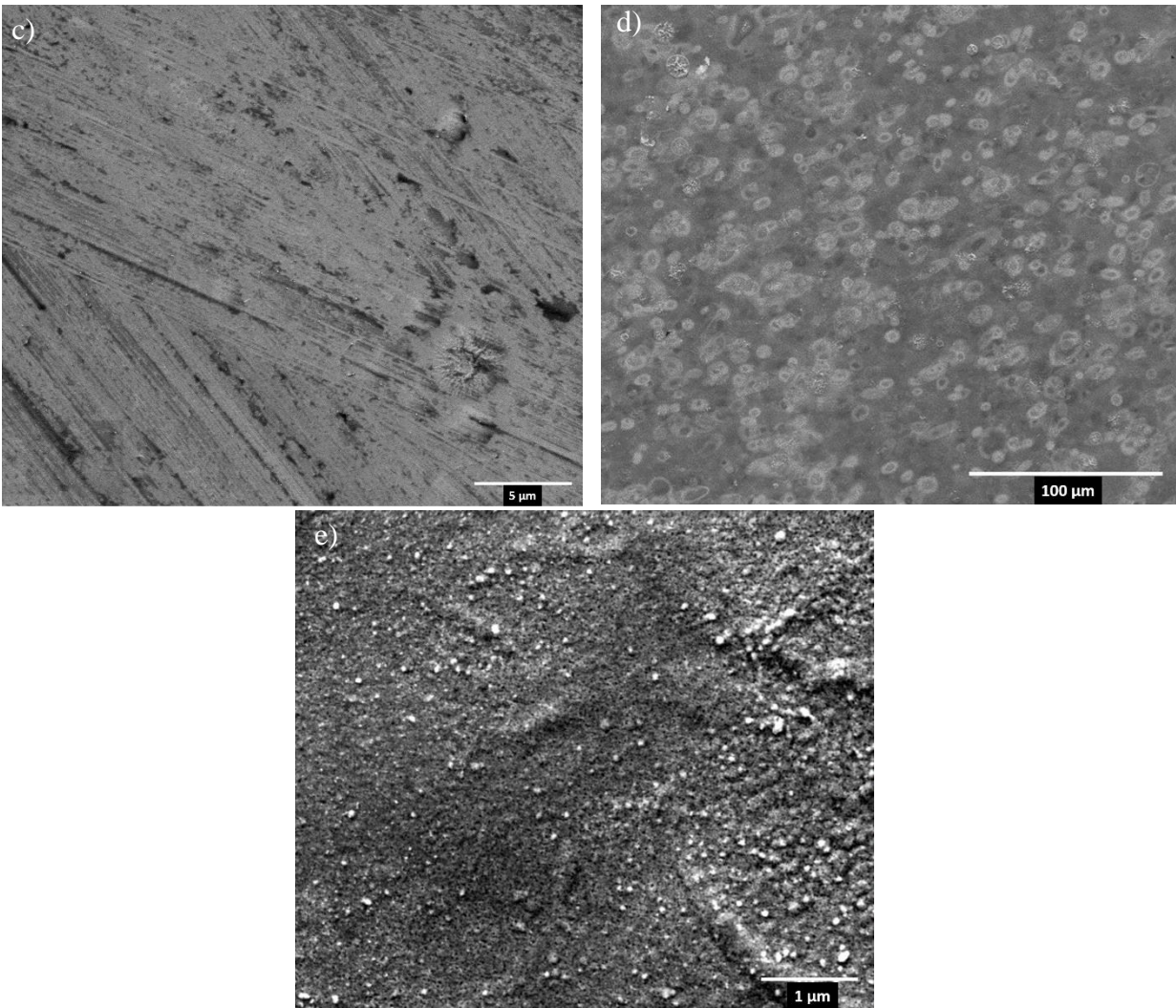


Figura 26 – Imagens de MEV com HFW 298 µm para filmes finos de : a) Al, b) AZO, c) AZO com HFW 29,8 µm, d) ZnO e e) ZnO com HFW 6 µm.

As imagens de MEV das AuNPs utilizadas em nosso dispositivo são mostradas nas **Fig. 27a e 27b**, utilizando os detectores SE e BSE, respectivamente tendo HFW em 4 µm. Nas imagens obtidas com o detector BSE, as AuNPs se destacam com um brilho mais intenso, devido sua maior densidade em comparação aos demais elementos presentes, que são os constituintes do substrato de vidro. É relevante destacar que o diâmetro médio das AuNPs foi de 20 nm.

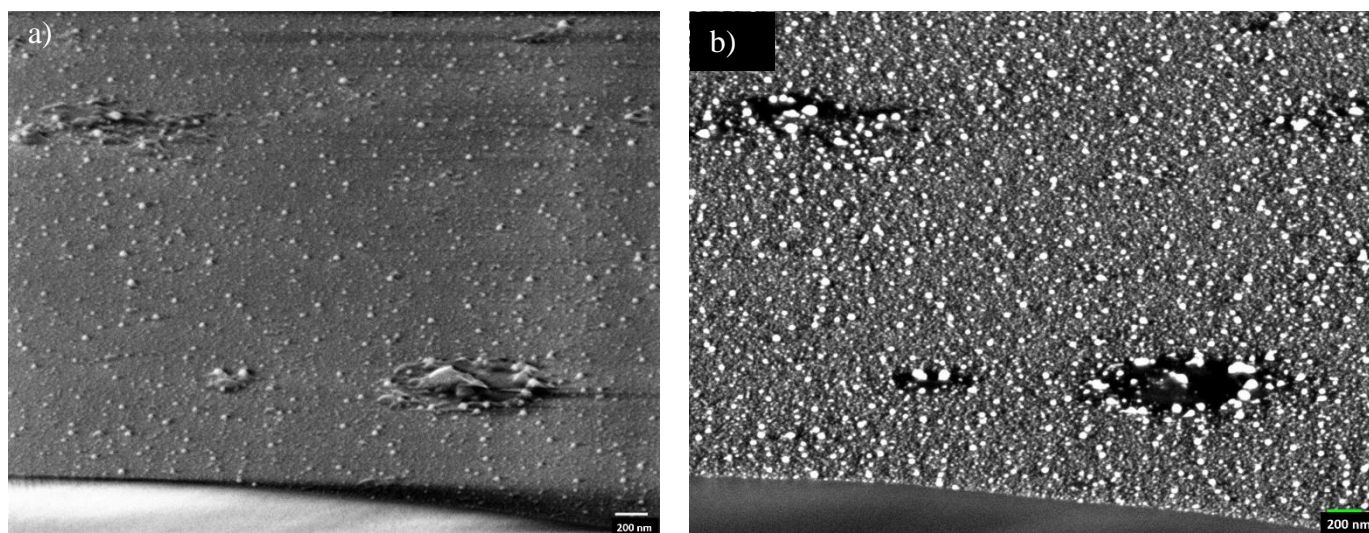


Figura 27 – Imagem de MEV mostrando o formato esférico das AuNPs a) com o detector SE e b) com o detector BSE.

Com o objetivo de certificar que as estruturas observadas na **Fig. 28** são, de fato, as AuNPs, a amostra que já se encontrava na câmara do microscópio foi submetida à análise de EDS para verificar sua composição. A análise nos pontos mais claros da imagem BSE (**Fig. 27b**), foi identificado um pico característico de Au em 2,1 keV, relacionado à camada M. Além desse elemento, foram observados outros picos, como os de O e Si, por exemplo, que compõe o substrato de vidro utilizado para sustentar as AuNPs, como pode ser verificado na **Fig. 28**.

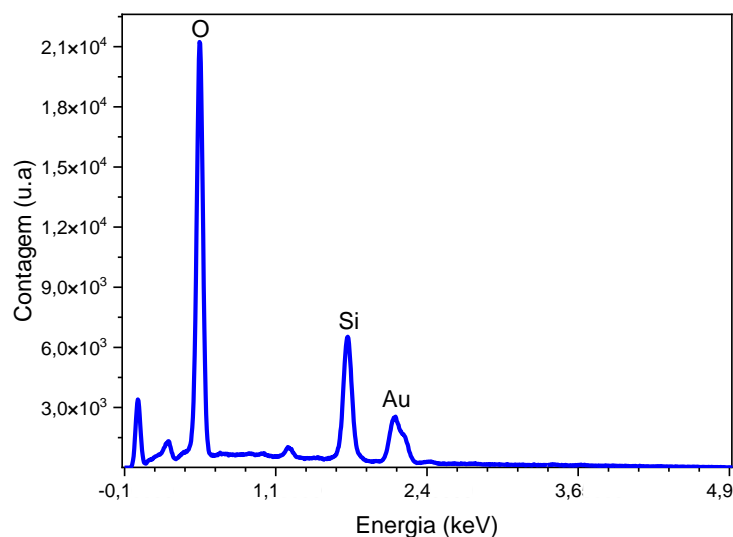


Figura 28 – Gráfico representativo do espectro de EDS da contagem em função da energia de ionização, ilustrando os picos característicos dos elementos presentes na amostra de AuNPs.

Na **Fig. 29a** é apresentada a imagem de MEV para o filme fino de PEDOT:PSS com HFW de 298 μm , a principal característica que se observa é a superfície rugosa [66] do filme. Por fim foi realizada uma análise da seção transversal com HFW em 29,8 μm . Conforme observado na **Fig. 29b**, a espessura do contato Schottky de PEDOT: PSS se destacou em relação as demais camadas sendo $\sim 2 \mu\text{m}$ contra $\sim 200 \text{ nm}$ das outras camadas constituintes do dispositivo AZO/ZnO/AuNP/ZnO que dificilmente são distinguíveis.

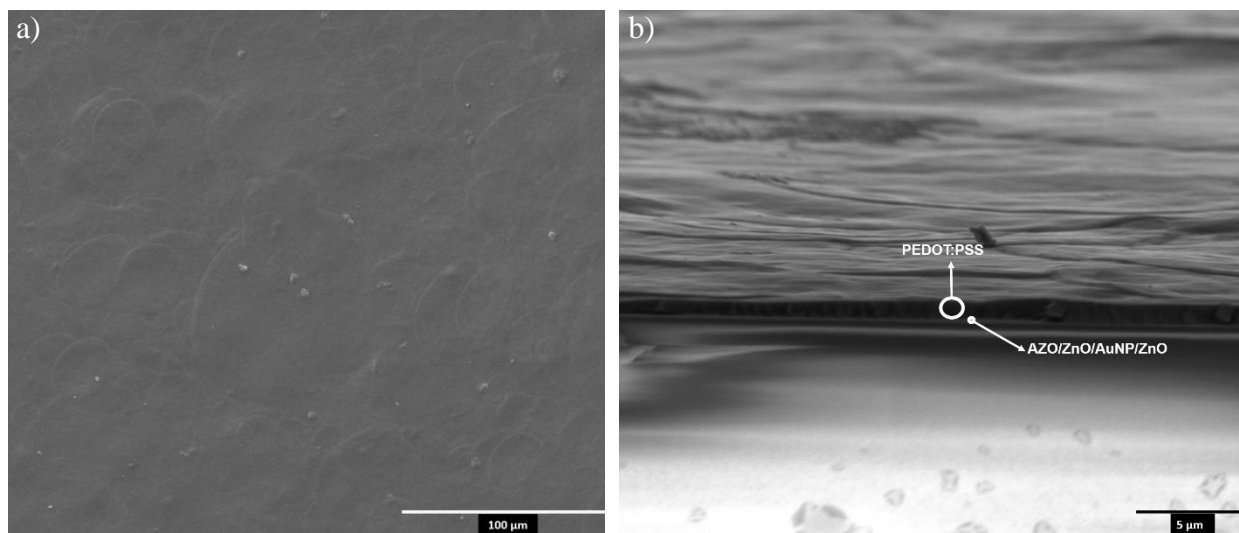


Figura 29 - Imagens de MEV mostrando a superfície do a) PEDOT:PSS e b) seção transversal do DS_AuNP.

Os eletrodos de AZO também foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis e por resistividade de folha medida pela técnica de quatro pontas. Na **Fig. 30**, mostra-se a curva de transmitância para dois filmes de Al com $\sim 10 \text{ nm}$ de espessura e para três filmes de AZO. Os filmes de Al apresentaram transmitância em torno de 50%, na região do verde em 525 nm, e R_{\square} de $16 \Omega/\square$. Os filmes de AZO apresentam, transmitância entre 65% e 70% e $R_{\square} \sim 42,5 \Omega/\square$. Embora a resistência de folha do Al seja menor, o AZO apresentou a vantagem de ser 20% mais

transparente. Além disso, a transmitância do AZO apresentou um platô entre os comprimentos de onda 400 nm e 800 nm, Ressalta-se que resistência abaixo dos $100 \Omega/\square$ associado com transmitância acima de 60% é uma boa condição para um eletrodo transparente [29].

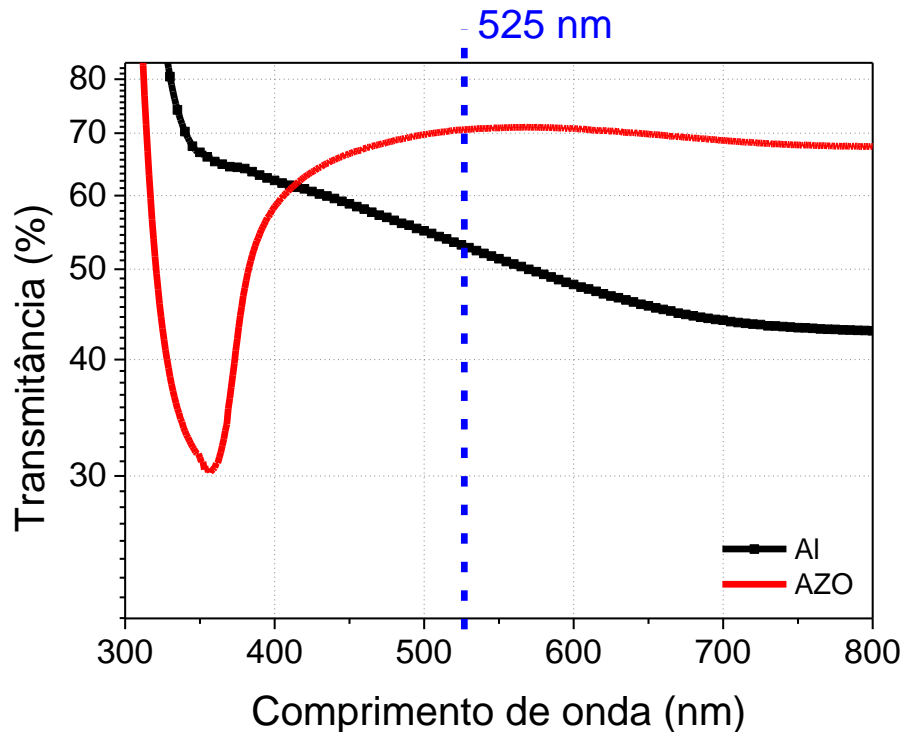


Figura 30 – Curva de transmitância para amostras de Al e AZO.

4.2. Caracterização das AuNPs

Neste trabalho, como descrito em material e métodos depositou-se 1 nm de ouro por evaporação sobre o filme de ZnO para produzir as AuNPs⁴. Mostra-se na **Fig. 31** uma curva de absorvância, obtida logo após a deposição das AuNP (curva azul). Esta curva mostra um máximo de absorção em 580 nm e a amostra tem aspecto visual de cor azul. Quando se aplica um tratamento

⁴ Como explicado em materiais e métodos, regula-se a balança de quartzo para metalizar 1 nm. Mas, este cálculo é feito considerando uma deposição uniforme em toda superfície, o que de fato não ocorre para uma espessura tão fina. Ao invés de formar um filme, forma-se núcleos, não percolados, de dimensões nanométricas e assim, são formando as AuNP. Neste texto, por simplicidade refere a este processo simplesmente informando que foi depositado 1 nm de ouro.

térmico por 30 minutos à 400 °C o máximo de absorção se desloca para 530 nm como mostrado pela curva vermelha da **Fig. 31**.

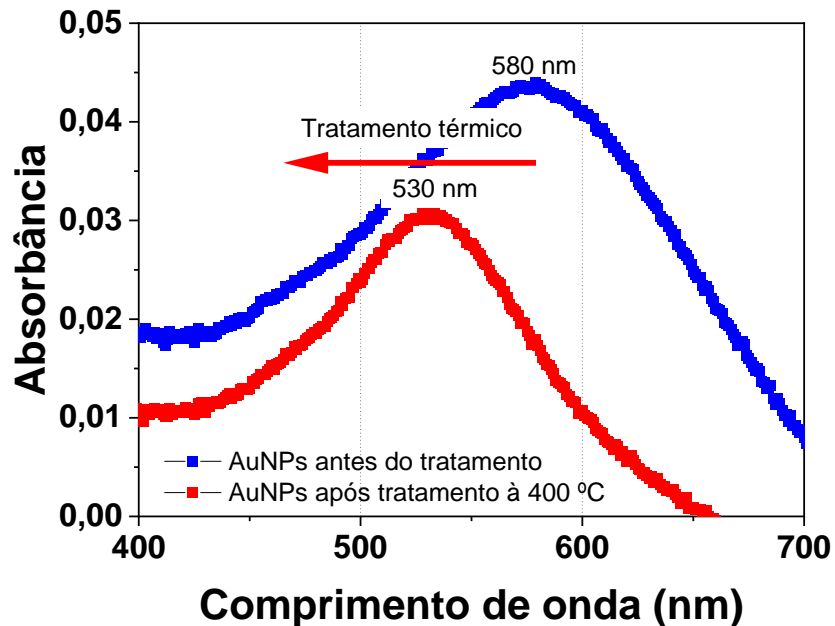


Figura 31– Espectro de absorção das AuNPs produzidas no LaDSOr antes e após tratamento térmico.

As AuNPs são depositadas de forma a ficarem imersas no volume do ZnO. Portanto, são depositadas sobre um filme de ZnO previamente preparado, e na sequência são adicionadas outras camadas de ZnO por spray. Assim ao depositar o ZnO sobre as AuNPs, estas sofrem um tratamento inerente ao processo de preparação.

As curvas de absorbância mostradas na **Fig. 32**, ilustram que o diâmetro das AuNPs provocam um deslocamento no plasmon [67]. Com base neste fato inferimos que a mudança no plasmon das AuNPs, induzidas pelo tratamento térmico, como mostrados na **Fig. 31** indica que houve uma alteração de seus tamanhos.

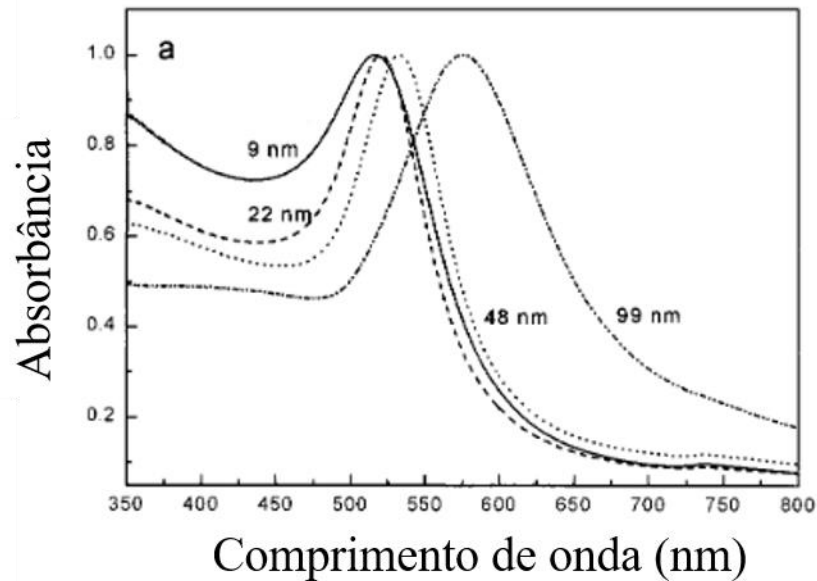


Figura 32 – Espectro de absorvância mostrando a relação de pico e diâmetro de AuNPs. Adaptado de [67].

4.3. Estudo do diodo Schottky por simulação numérica

Inicialmente simula-se esta configuração. O DS foi simulado, considerando um corpo bidimensional e tendo como parâmetros principais, altura e largura do dispositivo, além da função trabalho do contato Schottky (ϕ_S) e a densidade de doadores (N_D) do semiconductor. Os valores destes e outros parâmetros utilizados no COMSOL Multiphysics® são apresentados abaixo na **Tab.**

3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para simular o DS no COMSOL.

Parâmetros	
Altura dispositivo	150 nm
Largura dispositivo	5 μm
$\phi_{m(Au)}$	5 eV
$\phi_{S(PEDOT:PSS)}$	5,1 eV
N_d	$1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$

A curva característica I - V obtida pela simulação é apresentada na **Fig. 33a**, com aproximadamente $8,63 \times 10^{11}$ de RR, a qual apresenta forma e valores na polarização direta compatíveis com os

observados experimentalmente. Na **Fig. 33b**, apresenta-se o diagrama de bandas gerado na simulação, na condição em que a tensão de polarização é nula, onde é observado o entortamento da B_C e B_V em relação ao E_F .

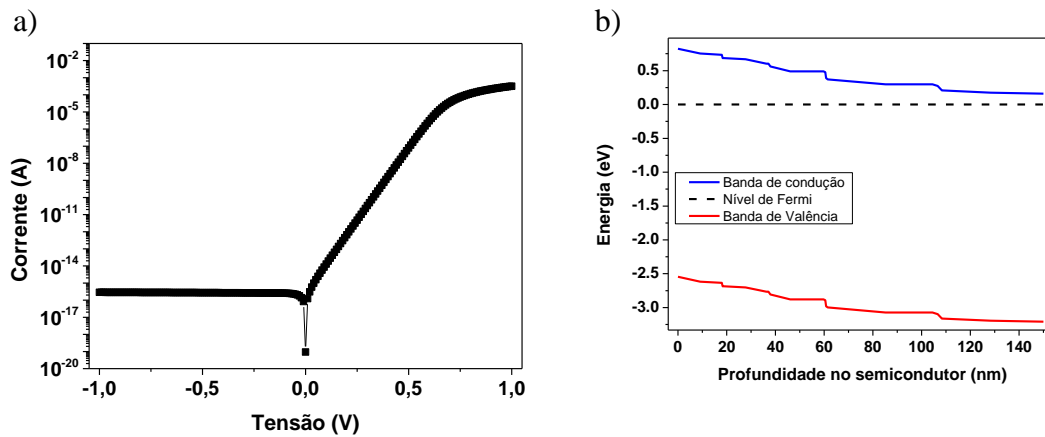


Figura 33 - a) Curva característica I - V para o DS obtida por simulação; b) diagrama de bandas com polarização nula mostrando o entortamento das bandas do ZnO em relação ao nível de Fermi da junção PEDOT:PSS/ZnO.

Os únicos parâmetros que influenciaram nas curvas observadas, são N_D , a área efetiva de contato metal/semicondutor e a mobilidade do ZnO. Ressalta-se aqui que a área efetiva escolhida para realizar as simulações foi de $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$.

Na **Fig. 34**, mostra-se a curva de R_i - V em escala logarítmica. Embora a simulação gera uma resistência R_p crescendo continuamente com o aumento da tensão para valores negativos, este valor é tão alto que pode ser considerado, em termos práticos, um circuito aberto ($R_p \rightarrow \infty$). O comportamento de R_p em polarização reversa apresentando um valor acima de $5 \times 10^{16} \Omega$, pode ser atribuída a uma boa qualidade do contato. Em polarização direta R_s apresentou um valor baixo de $\sim 1 \text{ k}\Omega$, Como foi simulado um contato ôhmico ideal esta resistência se deve unicamente à própria resistividade do ZnO.

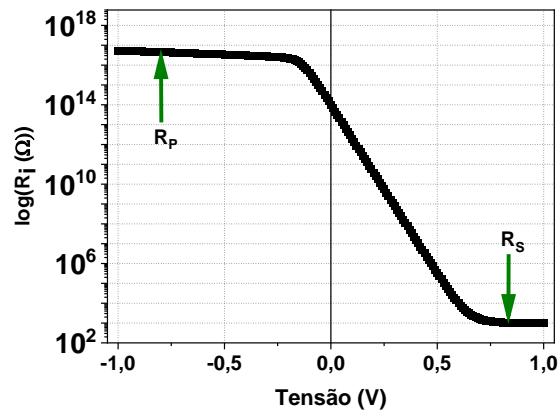


Figura 34 - Curva de $R_i - V$ em escala logarítmica que descreve o comportamento de R_p e R_s , em relação a tensão de polarização aplicada V .

Para um diodo simulado, espera-se que o efeito de emissão termiônica, seja predominante e, portanto, que a corrente seja descrita pela **Eq. 15** com $n=1$. Assim, para avaliar se a simulação do diodo Schottky corresponde realmente ao esperado foram aplicados métodos de Cheung e Norde à curva simulada. Na **Fig. 35a**, mostra-se o gráfico característico de Cheung obtido a partir das **Equações 23** e **25**, de onde obtém-se $n = \sim 1$, resistência em série $R_s = \sim 900 \Omega$, e um $\phi_B = 1 \text{ eV}$. Pelos parâmetros obtidos, principalmente pelo valor de n , nota-se que o diodo Schottky simulado de fato se aproxima do caso ideal, no qual a corrente corresponde majoritariamente ao efeito termiônico. Demais parâmetros são apresentados na **Tab. 4**.

A **Fig. 35b**, mostra a curva de Norde obtido a partir da **Eq. 26**, de onde se extrai o valor de V_0 , o mínimo da curva, que é aplicado na **Eq. 27**. Usando este valor junto com o valor de n obtido por Cheung, obtém-se ϕ_B , cujo valor é igual ao obtido pelo método de Norde, isto é, 1 eV . Todos os valores obtidos para os métodos de Cheung e de Norde são apresentados na **Tab. 4**. O valor de R_s obtido pelo método de Norde também se mostrou próximo ao obtido por Cheung 945Ω , ou seja, podemos afirmar que os parâmetros são coincidentes e estão corretos [28].

Tabela 4 – Parâmetros obtidos através do método de Cheung e para o método de Norde para a simulação do DS.

Parâmetros	Cheung	Norde
n	1,06	-
R_S	904 Ω e 922 Ω	945 Ω
ϕ_B	1 eV	1 eV

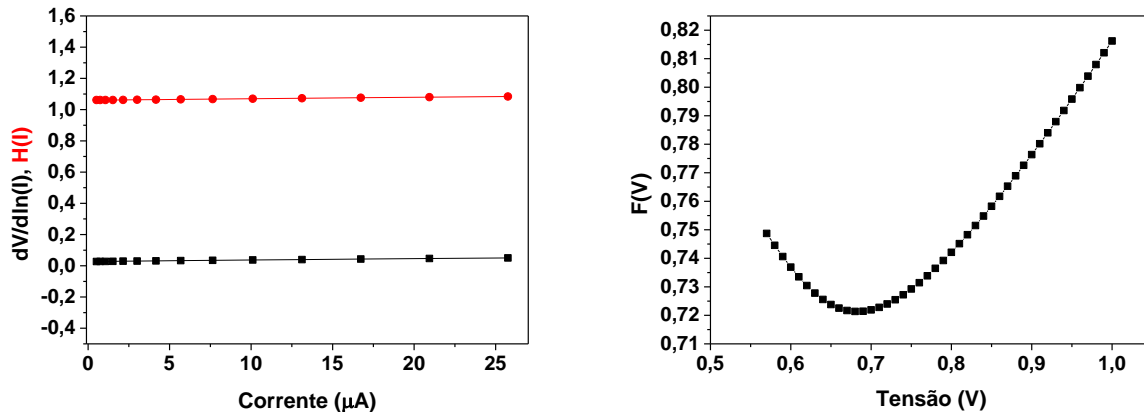


Figura 35 – a) Gráfico característico referente ao método de Cheung; b) Gráfico característico referente ao método de Norde.

4.3.1. Efeitos de uma camada contínua de Au e de uma camada descontínua de AuNP no volume do semiconductor

Para estudar o efeito da adição de AuNP no volume do ZnO, nos dispositivos denominados de DS_AuNP, primeiramente simula-se o efeito da inserção de um filme contínuo de Au no volume do ZnO. Considerou-se um filme de Au de 1 nm de espessura localizado a 30 nm do contato Schottky em um filme de ZnO com espessura total de 150 nm conforme ilustrado pela **Fig. 36a**.

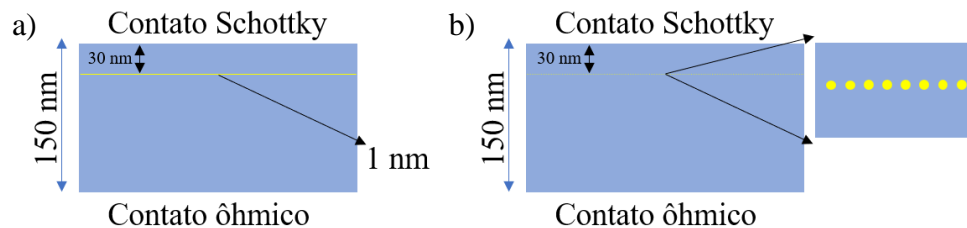


Figura 36 – Ilustração da geometria do diodo Schottky simulado, a) inserindo um filme de Au de 1 nm no volume do ZnO; b) inserindo AuNPs de 1 nm de espessura contínua no volume do ZnO.

Na simulação considerando a existência de uma lâmina fina e continua de ouro é observado que a curva I - V , apresenta comportamentos distintos quando V é aplicada no contato Schottky e aterra o contato ôhmico ou quando V é aplicado no contato ôhmico e aterra o contato Schottky, conforme é ilustrado na **Fig. 37a**.

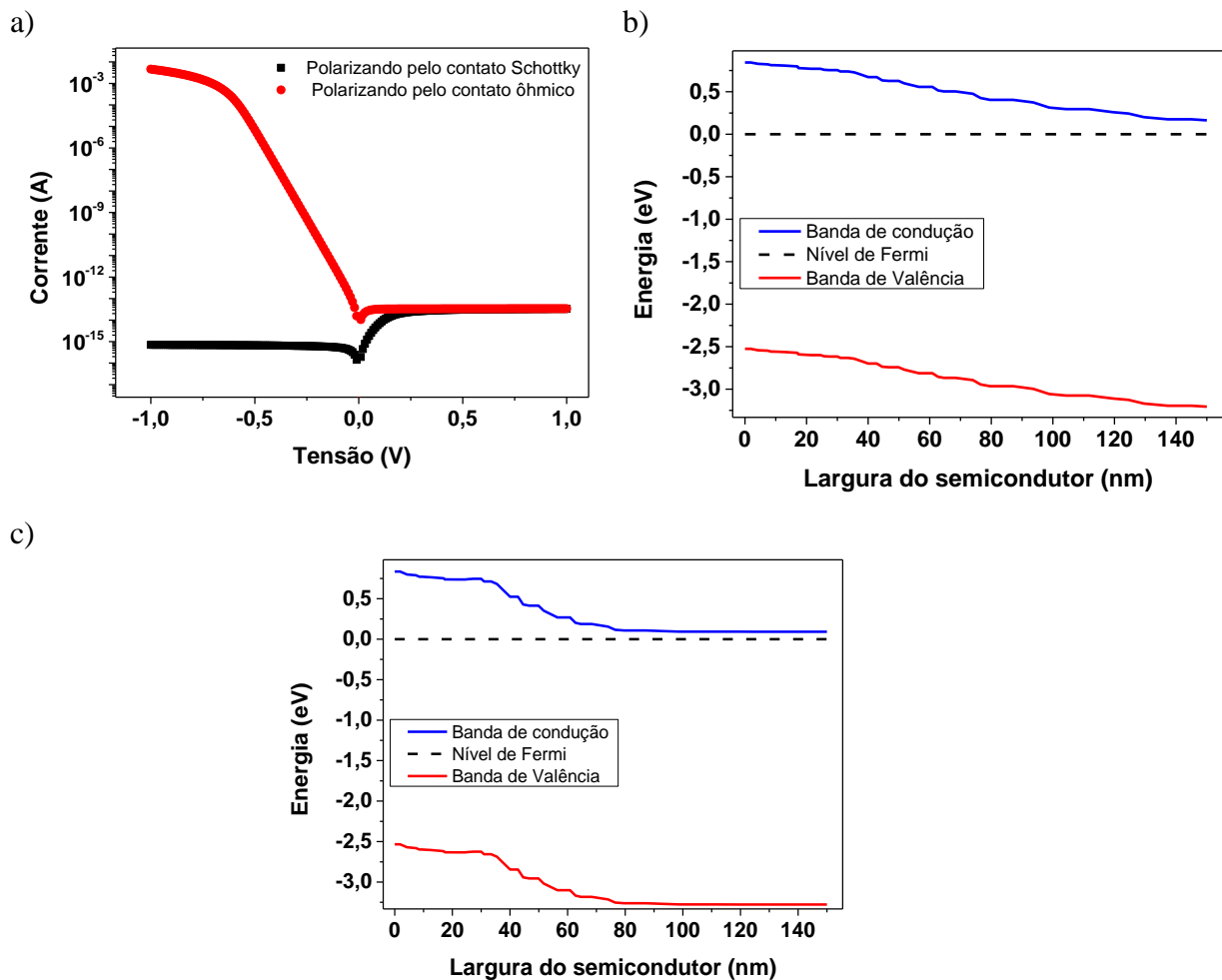


Figura 37– Curvas obtidas por simulação para o DS_AuNP: a) I - V com filme de Au no volume do ZnO com V aplicado no contato Schottky (curva na cor preto), e com V aplicado no contato ôhmico (curva na cor vermelho); b) Diagrama de bandas de energia para o diodo Schottky com filme de Au no volume do ZnO com contato Schottky aterrado; c) Diagrama de bandas de energia para o diodo Schottky com filme de Au no volume do ZnO e-contato ôhmico aterrado.

A **Fig. 37** mostra que a curva de corrente I - V , e o entortamento das bandas dependem da forma de aplicação da tensão. Isto é, quando se aterra o contato Schottky ou o contato ôhmico, o comportamento da distribuição de energia ao longo do filme não é simétrico. Na **Fig. 37b** e **37c**, é

apresentado os diagramas de banda para os casos em que V foi aplicado pelo contato Schottky e ôhmico respectivamente. Na **Fig. 38** mostra-se um esboço do diagrama de bandas quando um filme de ouro é inserido no volume do ZnO, juntamente com o circuito representando a sequência de junções Schottky. Por este circuito pode ser ver que efeito na retificação da corrente depende do sentido da polarização, não sendo simétrico.

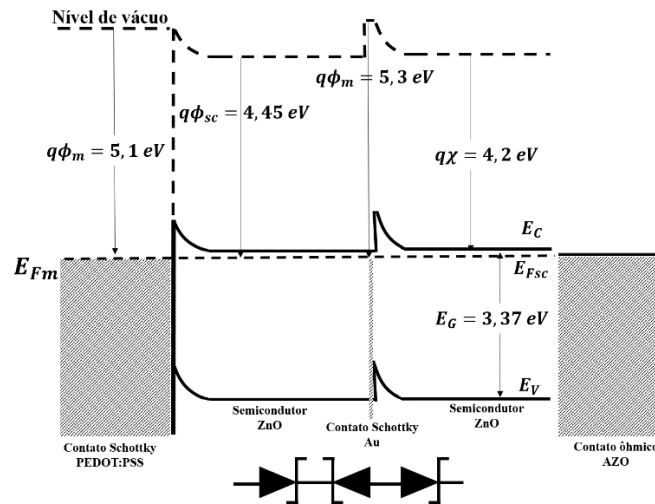


Figura 38 - Ilustração para o diagrama de bandas, tendo Filme de Au no volume do ZnO, em um diodo Schottky.

A **Fig. 36b** mostra-se o esboço da seção transversal do dispositivo simulado considerando a inserção de AuNPs com 1 nm de diâmetro no volume do ZnO e distantes entre si por 1 nm. O comportamento observado na curva $I-V$ obtida foi similar ao apresentado pelo filme contínuo de Au. Isto é, quando polarizado pelo contato Schottky apresenta um comportamento, e quando polarizado pelo contato ôhmico apresenta outro comportamento. Na **Fig. 39a** é apresentada apenas a curva quando o dispositivo é polarizado pelo contato Schottky.

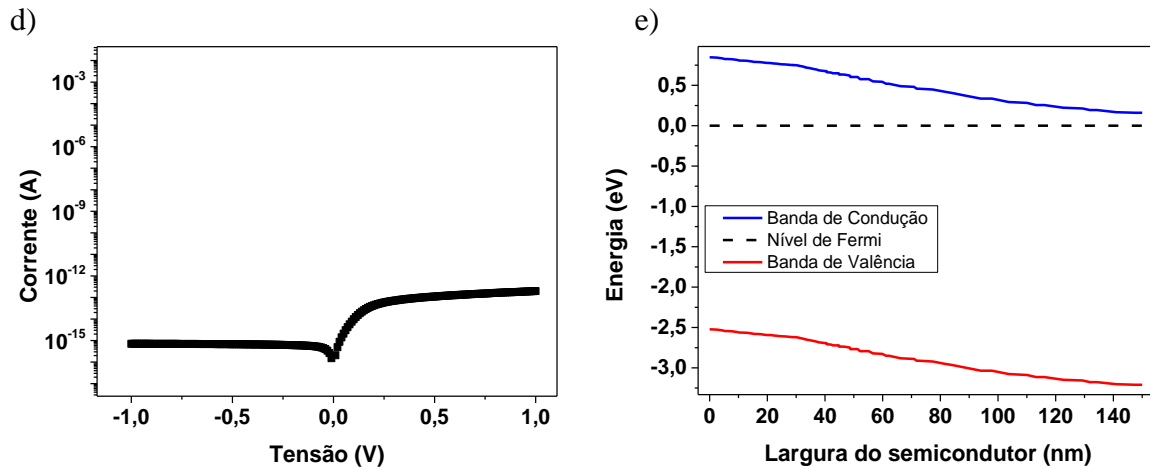


Figura 39 - a) I - V diodo Schottky com AuNPs no volume do ZnO separadas a 1 nm de distância e V aplicado pelo contato Schottky; b) Diagrama de bandas de energia para o diodo Schottky com AuNPs no volume do ZnO separadas a 1 nm de distância no volume do ZnO e 0 V aplicado pelo contato Schottky. Obs.: A escala na figura 40 é mantida na escala da Figura 38 para comparação.

Também vale ressaltar a semelhança entre os diagramas de banda de energia nas **Fig. 37b** e **39b**, em que a região de depleção W parece tomar conta de todo o comprimento do semicondutor. Isto reforça a ideia de que quando as AuNPs estão muito próximas umas das outras, o comportamento será muito semelhante ao de um filme de Au contínuo no volume do ZnO, ou seja, irá diminuir o fluxo de corrente blindando parte do filme.

4.3.2. Simulação considerando AuNPs distantes de ~30 nm no volume do ZnO

O efeito de blindagem das AuNP é bastante reduzido quando estão espaçadas por ~30 nm uma das outras conforme ilustrado pela **Fig. 40**. A escolha de 30nm se deu após várias simulações com distâncias menores as quais apresentaram o mesmo efeito discutido no tópico anterior.

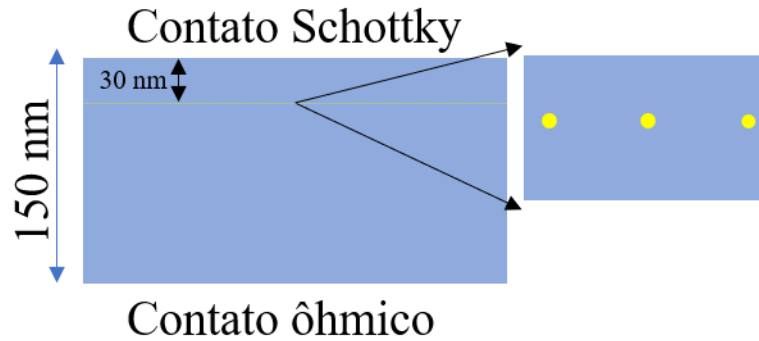


Figura 40 – Ilustração da geometria utilizada na simulação para o DS_AuNP, com as AuNPs distantes por ~30 nm.

Na **Fig. 41a** mostra-se a curva I - V obtida quando simulamos as AuNPs distanciadas a 30 nm uma das outras. Mesmo com as AuNP bastante afastadas a corrente é menor do que com a obtida sem AuNP (cerca de 4 ordens de grandeza de diferença). A **Fig. 41b**, ilustra o comportamento das bandas de energia com tensão nula com as AuNP, mostrando perfil similar ao obtido com o diodo Schottky sem AuNPs (**Fig. 33b**).

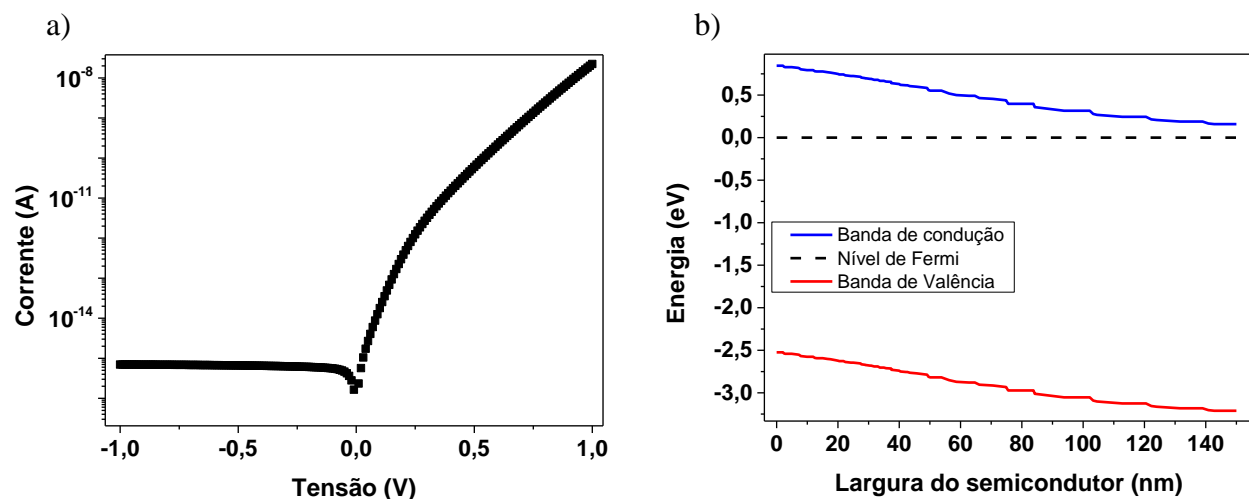


Figura 41 – a) Curva I - V e b) Diagrama de bandas de energia para o DS_AuNP com as nanopartículas separadas por ~30 nm.

Para efeitos de comparação dos resultados obtidos por simulação do DS com o DS_AuNP, foram aplicados os mesmos métodos usados anteriormente, isto é, faz-se avaliação da resistência dinâmica e a determinação dos parâmetros do diodo pelo método de Cheung e de Norde. Na **Fig.**

42, é ilustrada a curva de $R_i - V$ para o DS_AuNP. Observa-se que em polarização reversa a R_p é igual a encontrada para o DS_AuNP, isto é $\sim 10^{16} \Omega$ (Fig. 34). Por outro lado, o valor de R_s , obtido em polarização direta, é bastante maior nos DS_AuNP ($\sim 4,47 \text{ M}\Omega$). Isso é atribuído ao fato de que presença de AuNPs no volume do ZnO que dificulta o fluxo de corrente.

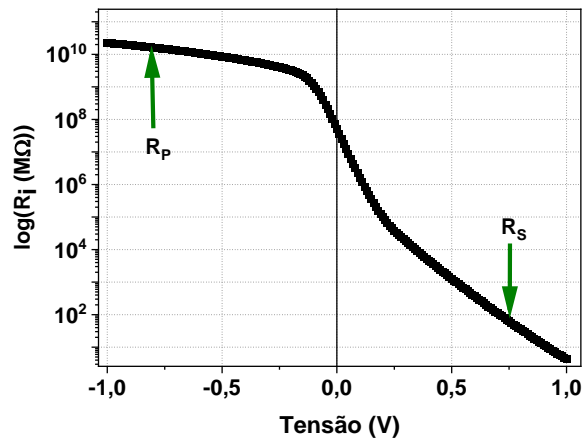


Figura 42 - curva de $R_i - V$ simulada que descreve o comportamento de R_p e R_s , em relação a tensão de polarização aplicada V no DS_AuNP com nanopartículas separadas por 30 nm.

Na Fig. 43 é ilustrada as linhas de campo entre os eletrodos que compreende o ZnO com as AuNPs, juntamente com o potencial ϕ numa escala de cores. Observa-se que as linhas de campo são atraídas para a superfície das AuNPs, levando a uma condição de ϕ aproximadamente constante (coloração azul escura constante) ao longo do semicondutor, na região onde se localiza as AuNP. Então, aplicando $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ chegamos que $\vec{E} = 0$. Por esta razão, quanto mais próximas as AuNPs estiverem (Fig. 43a) maior será o efeito de blindagem eletrostática e menor será a corrente observada em polarização direta, e assim R_s tende a apresentar valores maiores. Na Fig. 43b, é apresentado um diagrama similar quando as AuNPs estão espaçadas por 30 nm. Neste caso o potencial se mostra constante apenas ao redor da AuNP. Pode-se dizer que, nesta condição, a região de potencial constante não percola e não blinda completamente o fluxo de corrente.

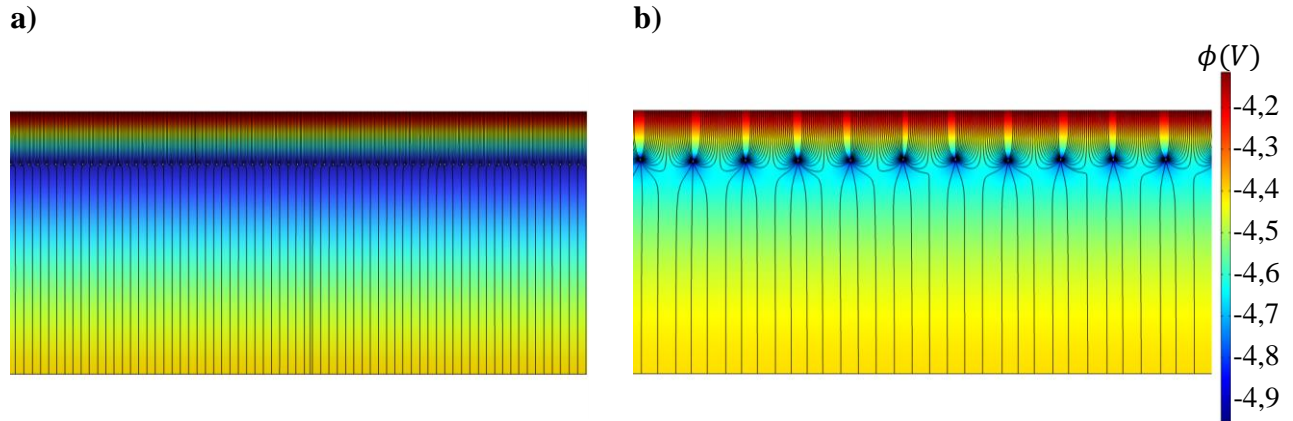


Figura 43 – Comportamento do campo elétrico \vec{E} e potencial elétrico ϕ , no volume do ZnO a) com AuNPs separadas por 1 nm e b) com as AuNPs separadas por 30 nm. Observação: a barra lateral indica os respectivos valores de potencial elétrico em relação a distribuição de cores.

Utilizando as **Equações 23** e **25**, foram calculados os parâmetros para o DS_AuNP pelo método de Cheung, de onde se obtém um fator de idealidade de 3,33, aproximadamente 3 vezes maior que o obtido com o DS. A R_S do DS_AuNP é muito maior que a do DS, devido a blindagem eletrostática no interior do semiconductor. Apenas para comparação foram calculados os parâmetros também pelo método de Norde utilizando a **Eq. 26**. Com o valor de n obtido por Cheung e utilizando a **Eq. 28**, chegou-se a uma R_S da mesma ordem que a obtida por Norde. Demais parâmetros são apresentados na **Tab. 5**.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos através do método de Cheung para a simulação de DS_AuNP.

Parâmetros	Cheung	Norde
n	3,33	-
R_S	436 M Ω e 457 M Ω	775 M Ω
ϕ_B	0,86 eV	0,86 eV

Estas simulações foram realizadas para permitir analisar o comportamento esperado ao inserir AuNP no volume do semiconductor e assim ter o conhecimento prévio de seu comportamento elétrico nas medidas DC. No próximo tópico será discutido os resultados

experimentais obtido com um diodo Schottky em medidas DC e AC, no escuro e sob a incidência de RUV.

4.4. Diodo Schottky experimental

4.4.1. Análise DC no escuro variando UR

A seguir apresenta-se as medidas DC e suas análises para o diodo Schottky padrão (DS), para as umidades relativas (UR) de aproximadamente 20% e 90%. Os parâmetros analisados foram RR , R_s e R_p , n e ϕ_B . Na **Fig. 44** mostra-se as curvas I-V para o DS em UR ~20% e em umidade de 90%. Ressalta-se que a medida foi realizada depois de deixar a amostra por 30 minutos, na referida umidade. Observa-se que RR foi de 40, e 383 respectivamente para umidade relativa do ar em ~20% e 90%.

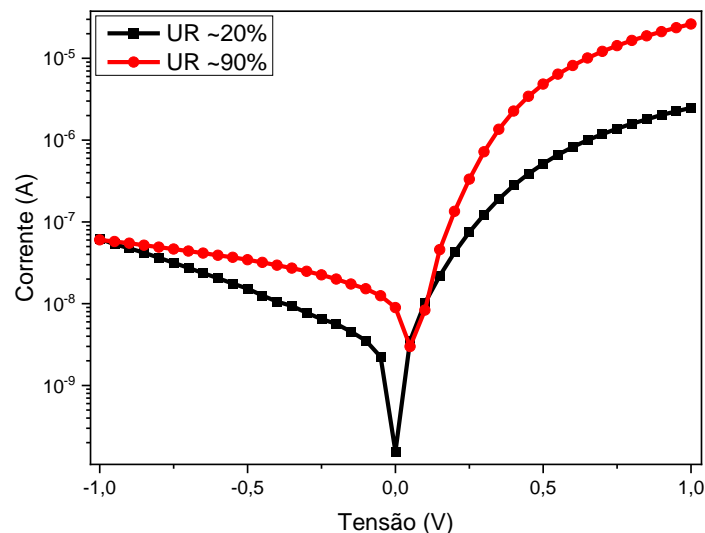


Figura 44 – Curva I-V do diodo Schottky obtidas no DS, com UR de ~20% e ~90%.

Na **Fig. 45**, é apresentada a curva de R_i -V para amostras em UR de ~20% (curva na cor preto) e ~90% (curva na cor vermelha), respectivamente. É possível observar que R_s diminui para a amostra com UR ~90% em comparação com a amostra com UR ~20%. O valor de R_p parece

depende da voltagem para a UR de 20%. Essa mudança no comportamento de R_S e R_P em condições de UR ~90% pode estar relacionada à interação da água com as vacâncias de oxigênio presentes na rede cristalina do ZnO (Ver **Fig. 2**) aumentando a sua condutividade. Esses resultados sugerem que a umidade pode ter um efeito significativo nas propriedades elétricas do ZnO, com potenciais implicações para sua aplicação em dispositivos eletrônicos. No entanto, são necessários estudos adicionais para compreender completamente os mecanismos subjacentes a esse fenômeno e suas implicações na performance do material.

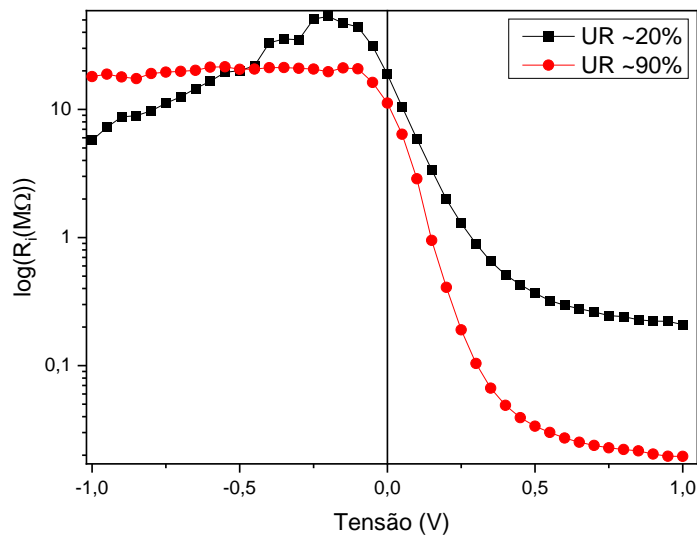


Figura 45 – Curva R_i - V do DS com UR ~20% e 90%.

Os parâmetros extraídos através da aplicação dos métodos analíticos de Cheung e Norde são apresentados na **Tab. 6**, para o DS com UR ~20% e ~90%.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos pelos métodos analíticos de Cheung e Norde para o DS com UR de ~20% e ~90%.

UR	Parâmetros	Cheung	Norde
~20 %	n	3.52	-
	R_S	183 kΩ e 184 kΩ	101 kΩ
	ϕ_B	0.55 eV	0.55 eV
~90%	n	2.87	-

	R_S	18 k Ω e 18 k Ω	4.67 k Ω
	ϕ_B	0.52 eV	0.53 eV

Entre os parâmetros calculados pelo método de Cheung e Norde mostrado na **Tab. 6**, a barreira de potencial ϕ_B foi a que apresentou a menor variação em função da variação da UR apresentado valores entre 0,53 eV e 0,55 eV, para UR ~20% e 90% respectivamente. No entanto, estes valores não parecem estar de acordo com a **Eq. 6**. Pois tem-se que $\phi_m = 5,1$ eV para o PEDOT:PSS e $\chi_{sc} = 4,2$ eV para o ZnO, e então seria esperado $\phi_B \cong 0,9$ eV. Por isso, subentende-se que existem outros fenômenos ligados a formação da barreira Schottky ZnO/PEDOT:PSS, e que podem ser ligeiramente dependentes da UR[68]. A R_S sofreu uma alteração significativa. Para a UR ~20%, foram registrados valores de aproximadamente 183 k Ω por Cheung e 100 k Ω por Norde. No entanto, quando a UR aumentou ~90%, a R_S diminuiu consideravelmente, atingindo 18 k Ω por Cheung e apenas 4,7 k Ω por Norde. Em resumo, podemos dizer que a R_S diminuiu em aproximadamente dez vezes em relação à baixa UR. A redução na R_S observada na **Fig. 45** se deve à variação da condutividade do ZnO devido ao aumento da UR.

4.4.2. Análise DC sob irradiação UV-VIS

No gráfico apresentado na **Fig. 46a**, são mostradas as curvas I-V para o DS no escuro e sob irradiação, com luz de 390 nm (UV), 470 nm, 525 nm e 628 nm com UR ~90%. Para facilitar a visualização e comparação dos resultados, a curva de corrente foi normalizada pelo seu valor em 1V, na polarização direta. Em uma atmosfera com alta UR, o dispositivo praticamente não apresentou variação nos valores de corrente em polarização reversa para a luz visível, sendo eles intermediários aos valores sob RUV e no escuro. Observa-se que, para uma umidade de 90%, ocorre retificação mesmo quando exposto à radiação UV. No entanto, quando a UR da atmosfera é de aproximadamente 20%, observa-se um grande aumento na corrente em polarização reversa

sob radiação UV, eliminando a retificação, conforme mostrado na **Fig. 46b**. Observa-se também que, em uma atmosfera seca, a corrente em polarização reversa aumenta consideravelmente quando incide luz de 470 nm.

Analisando a diferença entre I_{UV} e I_{escuro} pela expressão abaixo⁵,

$$PDCR = \frac{I_{UV} - I_{escuro}}{I_{escuro}}, \quad (50)$$

Onde a razão entre corrente no escuro e sob RUV 390 nm foi de 6,82 vezes para UR ~90%, e de 91 vezes para UR em ~20%.

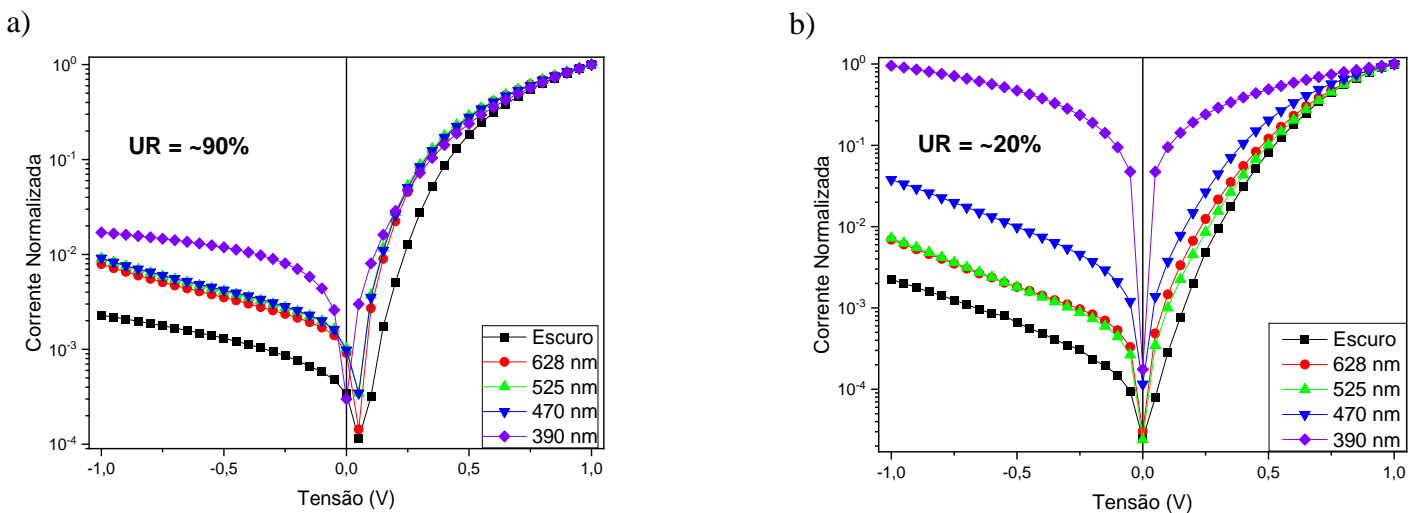


Figura 46 – Curva característica I - V no escuro e sob irradiação 390 nm, 470 nm, 525 nm e 628 nm: para UR de a) 90%; b) 20%. Obs.: As curvas estão normalizadas pela corrente em 1V na polarização direta.

A responsividade (R_λ), que representa a corrente por unidade de área (J_{luz}) quando o dispositivo está sobre incidência de uma dada potência, P_d , foi determinado utilizando

$$R_\lambda = \frac{J_{luz}}{P_d} \quad (51)$$

⁵ Do inglês “Photo-to-Dark Current Ratio”.

Encontrou-se o valor de $2,65 \text{ mA/W}$ quando o dispositivo sob UR $\sim 90\%$, indicando de fato a baixa eficiência do DS sob essa condição de atmosfera. Porém, quando sob umidade de $\sim 20\%$ o dispositivo apresentou um ganho na responsividade de $76,6 \text{ mA/W}$. A eficiência quântica externa (EQE), que representa em porcentagem o número de portadores de carga coletados pelo diodo Schottky para cada fóton que incide de energia hc , foi determinada utilizando

$$EQE(\%) = \frac{R_{\lambda}hc}{q\lambda} \times 100, \quad (52)$$

Sendo encontrado um valor de $0,84\%$ e $24,4\%$ para o DS sob uma atmosfera com UR $\sim 90\%$, e a $\sim 20\%$ respectivamente. A detectividade (D^*), que descreve o quanto o sinal pode ser distinguido do ruído, relacionando a densidade de corrente no escuro (J_{escuro}) com R_{λ} , calculado por

$$D^* = \frac{R_{\lambda}}{\sqrt{2qJ_{escuro}}} \quad (53)$$

é de $3,36 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ para UR $\sim 90\%$ e $6,2 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ quando UR $\sim 20\%$.

Todos os parâmetros são mostrados na **Tab. 7**.

Tabela 7 —Parâmetros para o DS em duas condições de UR distintas sob RUV.

Parâmetros	RH $\sim 90\%$	RH $\sim 20\%$
$R_{\lambda}(\text{mA/W})$	2,65	76,6
$EQE(\%)$	0,84	24,4
$D^*(\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1})$	$3,4 \times 10^{10}$	$6,2 \times 10^{11}$
PDCR	6,82	91

Na **Fig. 47** apresenta-se curva de responsividade, a qual é obtida pelo cálculo de R_{λ} para todos comprimento de onda medido, evidenciando a diferença entre UR de 20% (curva na cor preta) e 90% (curva na cor vermelha). Esse resultado destaca a influência da UR nas propriedades de responsividade do dispositivo, indicando que a UR é um fator importante a ser considerado.

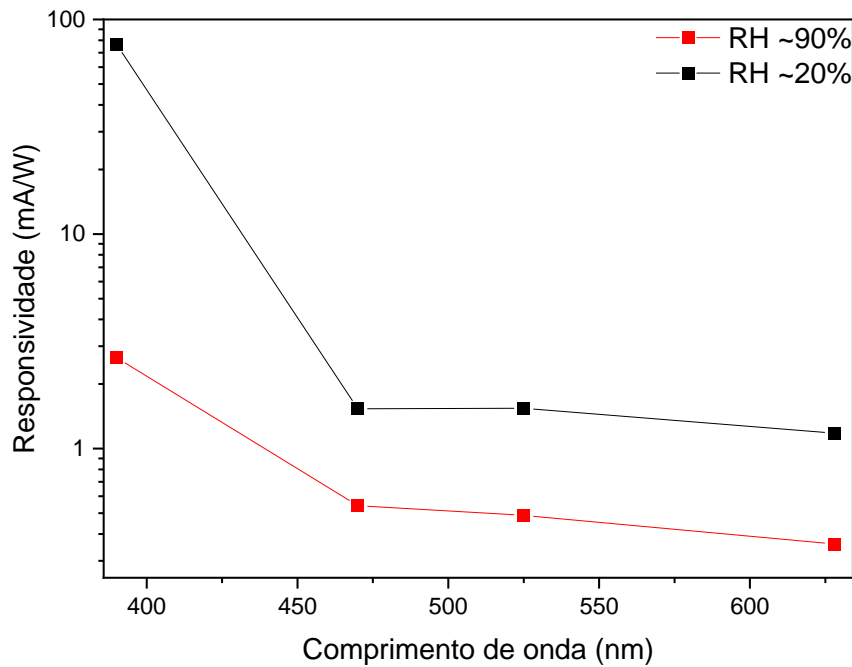


Figura 47 – Curva de responsividade obtida para o DS em UR de 20% e 90%.

O DS apresenta uma melhor retificação em alta UR, e uma eficiência melhor, como fotodetector, quando exposto a uma baixa UR.

Quando o ZnO é exposto a uma atmosfera com UR inferior a 60% apresentará uma maior geração de O_2 pela incidência de irradiação (Eq. 4) do que a recombinação de O_2 na superfície do ZnO (Eq. 3) [14]. Por outro lado, quando a UR for superior a 60%, prevalecerá a adsorção na superfície do ZnO (Eq. 3) [14], interagindo com as vacâncias de oxigênio [69]. Assim, com o “defeito” minimizado pela alta UR, a luz ultravioleta gera uma fotocorrente menor.

Estes resultados mostram que o controle da UR é importante para a caracterização, estudo e aplicações do DS. No entanto, enfatiza-se que as medidas mostradas nesta dissertação, a partir deste ponto, são realizadas em condições ambientais, isto é, em UR variando entre 40 e 60%.

4.4.3. Análise AC no escuro

A caracterização AC foi realizada por medidas de impedância, as quais permitem obter as curvas de $C-f$ e $C-V$, como mostrado no item 2.7 Eq. 46. Na Fig. 48a e 48b são mostradas as curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência, para o DS em polarização reversa. A perda dielétrica em função da frequência apresenta um pico em torno de 120 Hz. Este pico se deve a relaxação dielétrica, também denominada de relaxação Maxwell-Wagner a presença de armadilhas na interface do PEDOT:PSS com o ZnO [70]. Pode-se observar também que o espectro varia muito pouco em função da tensão aplicada, quando na polarização direta, a perda tende a aumentar.

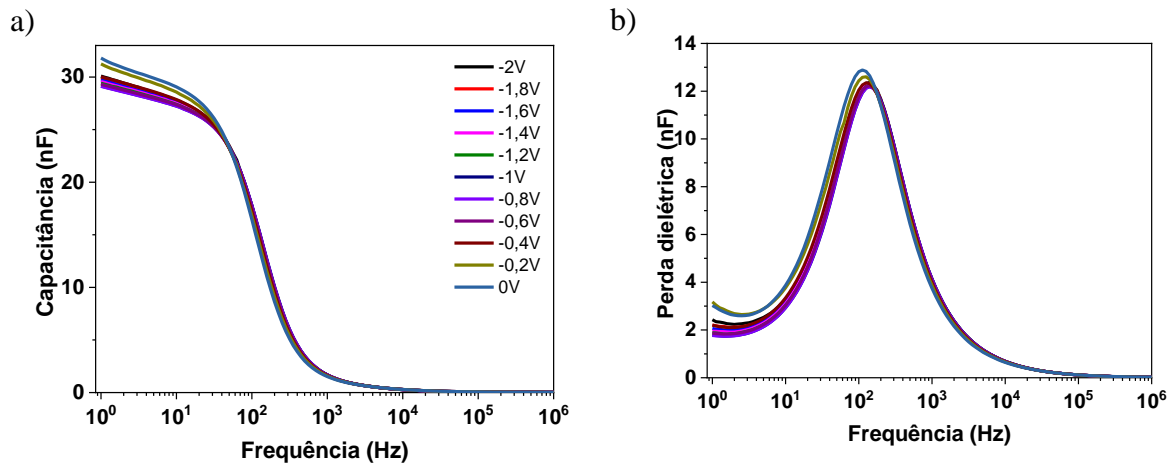


Figura 48 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS no escuro em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

Na Fig. 49a é apresentada a curva de capacitância em função da tensão ($C-V$) e na Fig. 49b a curva de perda dielétrica em função da voltagem para alguns valores de frequência, para o DS. Os valores de frequências foram escolhidos abaixo do pico de perda dielétrica observado na Fig. 48b. A capacitância é independente da tensão no intervalo mostrado para frequência de 1kHz (ver Fig. 49a), mas em baixas frequências observa-se um máximo na curva de capacitância quando se inicia a polarização direta. Nesta frequência a capacitância cai abruptamente com o aumento da tensão, e inclusive, apresenta valores negativos de capacitância. Isso ocorre simultaneamente a um

enorme aumento na capacitância imaginária. Deve se enfatizar que, na polarização direta não se tem uma situação de equilíbrio pois há o fluxo de corrente no diodo.

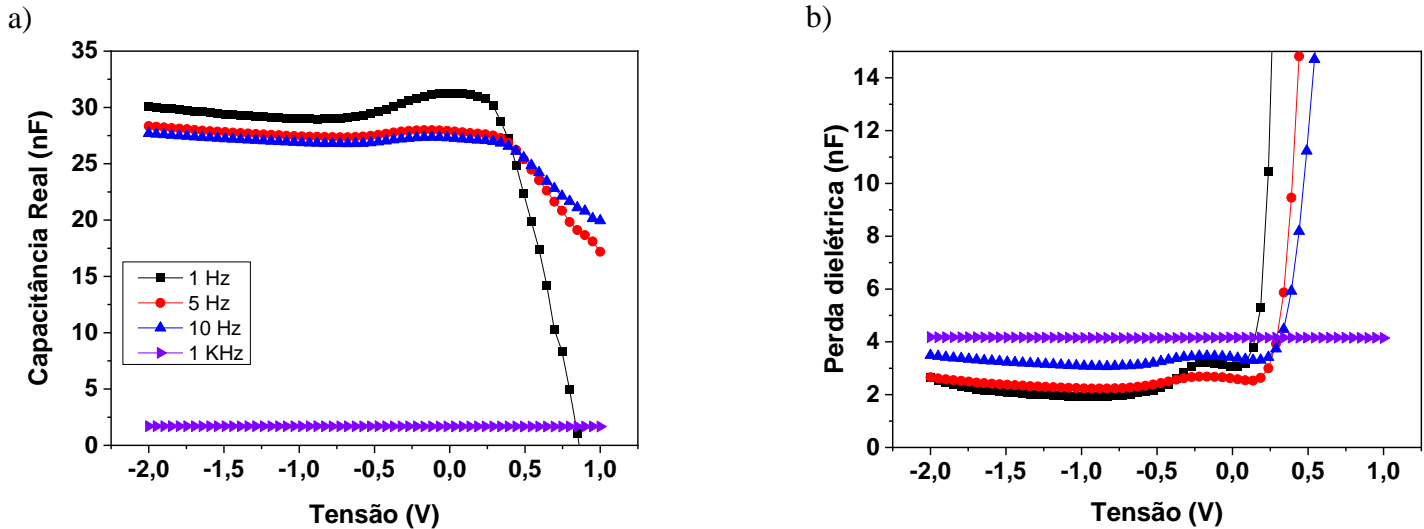


Figura 49 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS no escuro de 1 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

As curvas C-V mostradas na **Fig. 49**, relativa as frequências de 1 Hz, 5 Hz e 10 Hz, foram utilizadas para avaliar a aplicação da relação de Mott-Schottky para determinação os valores V_{bi} , N_D e W . Na **Fig. 50** apresenta-se os gráficos de $\frac{1}{C_D^2}$, destas curvas. Analisando a **Fig. 50**, nota-se que essa transição em direção a maiores valores de capacitância ocorre na região de depleção a qual aumenta conforme o DS é polarizado na direção reversa.

A partir do gráfico de $C_D^{-2} - V$ pode se calcular V_{bi} extrapolando a curva para $C_D^{-2} = 0$ e tomando o intercepto em V . No entanto, com os dados mostrados na Fig. 50 este procedimento não leva a valores coerentes. Para as três frequências foram obtidos valores muito altos e discrepantes dos previstos utilizando a **Eq. 5**, que deveria ser por volta de 0,65 V, pois $\phi_m = 5,1 V$ e $\phi_{sc} = 4,45 V$. Os valores de V_{bi} para as três frequências são apresentados na **Tab. 8**.

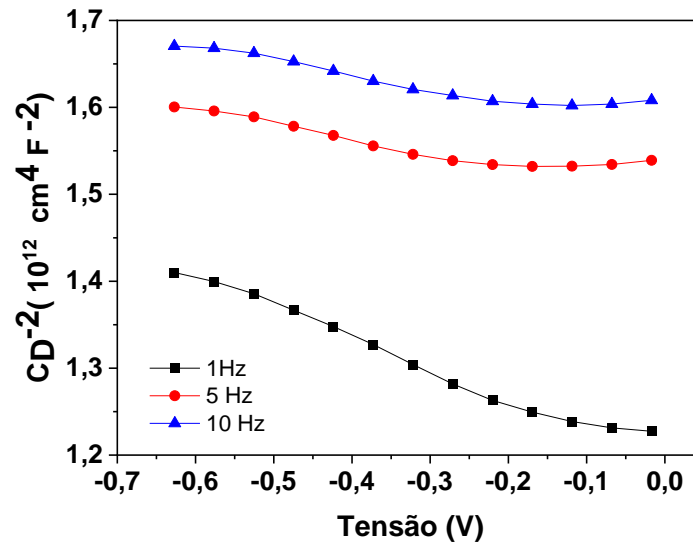


Figura 50 – Curva de Mott-Schottky $C_D^{-2} - V$, obtida a partir do $C-V$ para o DS em três diferentes frequências.

Calculando a inclinação das curvas apresentadas na **Fig. 50** e utilizando a **Eq. 36** foi calculado N_D , obtendo $3,84 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ em 1 Hz, e $7,43 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ em 10 Hz. Essa diferença entre as duas frequências é esperada, uma vez que quanto maior a frequência, menor é o número de portadores que poderão acompanhar o sinal AC. Os valores de N_D obtidos para DS se mostraram consistentes com alguns valores encontrados na literatura para o ZnO na faixa entre 10^{16} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} [70–73], os demais valores obtidos são apresentados na **Tab. 8**. A partir do conhecido valor de N_D , foi calculado W utilizando a **Eq. 33** e foram obtidos valores de 8,7 nm para 1 Hz e 9,94 nm para 10 Hz. Estes valores são coerentes uma vez que a espessura do ZnO conhecida por medida de perfilometria foi de ~150 nm. Os demais valores são apresentados na **Tab. 8**.

Tabela 8 – Parâmetros AC para o DS calculados a partir da inclinação da curva $C_D^{-2} - V$.

Frequência (Hz)	V_{bi} (V)	N_D (cm^{-3})	W_D (nm)
1	2,9	$3,84 \times 10^{19}$	8,67
5	6,78	$7,2 \times 10^{19}$	9,68
10	7,37	$7,43 \times 10^{19}$	9,94

Os valores de voltagem de *built-in* calculados pela curva de $C^{-2} - V$ são muito maiores do que o esperado para estes materiais. A origem deste problema pode estar no fato de que a capacitância não corresponde apenas à depleção. Pode haver outros efeitos ocorrendo simultaneamente que levem a este erro. Por exemplo, pode haver cargas presas em armadilhas interfaciais, em armadilha no volume e fuga por efeito de corrente lateral no canal entre o eletrodo central e o anel de guarda[75]. Também é importante ressaltar que o eletrodo de PEDOT:PSS é formado por um filme bastante espesso e de baixa condutividade, o qual pode apresentar processos que alterem o comportamento esperado para o diodo, especialmente em baixas frequências. Inclusive, observa-se uma dispersão nas curvas em baixa frequência, o que seria um sinal de que existem tais efeitos espúrios. Assim, para determinar o V_{bi} deve-se separar a contribuição da capacitância na depleção dos outros fenômenos, o que pode ser feito ajustando as curvas de impedância a um modelo de circuito equivalente. Por esta razão este tema não é abordado nesta dissertação em nenhuma configuração apresentada.

4.4.4. Análise AC sob RUV

Na **Fig. 51a** e **51b** mostram-se as curvas de capacitância e de perda dielétrica em função da frequência para tensões de 0 à -2 V, isto é, em polarização reversa, obtida com a amostra sob a incidência de RUV. Neste caso há um aumento da ordem de 50 vezes na perda dielétrica mascarando o pico de relaxação Maxwell-Wagner. No entanto, o *inset* na **Fig. 51b**, mostra um “ombro” na curva, em torno de 100 Hz, evidenciando a existência do pico de perda. Assim, o efeito da irradiação UV é gerar uma perda mais acentuada em baixa frequência.

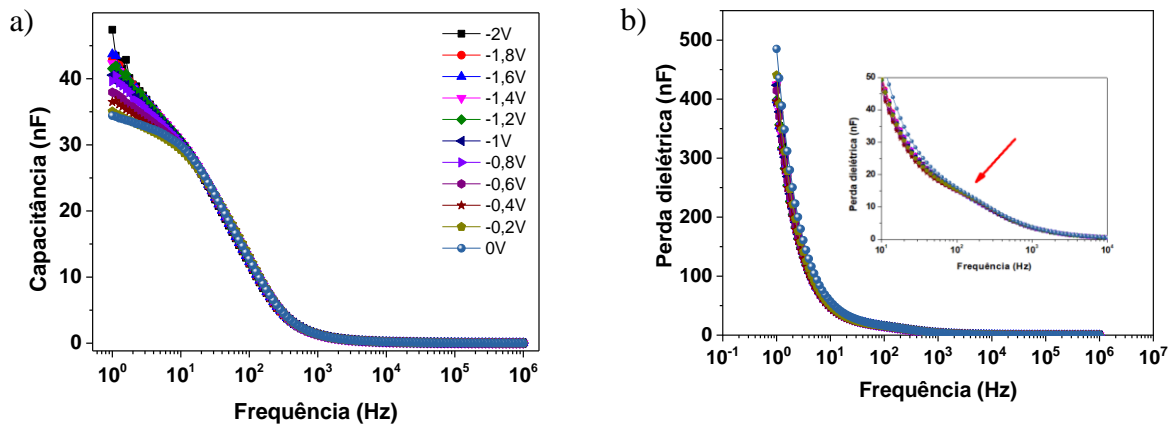


Figura 51 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS sob RUV em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica. *Inset*: Destaque da curva principal indicando um ombro em ~100 Hz.

A **Fig. 52** mostra curvas de C-V em 5 Hz no escuro e sob RUV. Esta frequência de 5 Hz foi escolhida abaixo da região onde observou-se o pico de relaxação Maxwell-Wagner (ver **Fig. 48**).

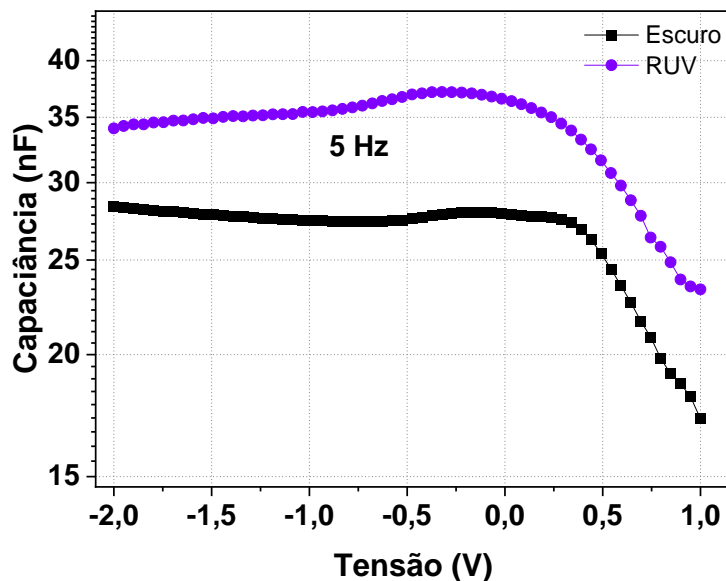


Figura 52 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS no escuro e sob RUV de 1 a -2 V.

Então, como pode ser observado na **Fig. 52** é clara a diferença da capacitância no escuro e sob RUV em baixas frequências. Na **Fig. 53**, são ilustrados todos os processos que podem ocorrer

devido a interação da RUV com o ZnO. Enfatiza-se aqui, que a **Fig. 53** é um complemento da **Fig. 3**, ilustrando os efeitos provocados pela RUV em uma barreira Schottky. No item d) da **Fig. 53**, mostra-se a interação da radiação com portadores na região de depleção que a modifica, já no item e) ocorre a ativação de portadores (elétrons) no eletrodo (metal) fazendo-os superar a barreira Schottky.

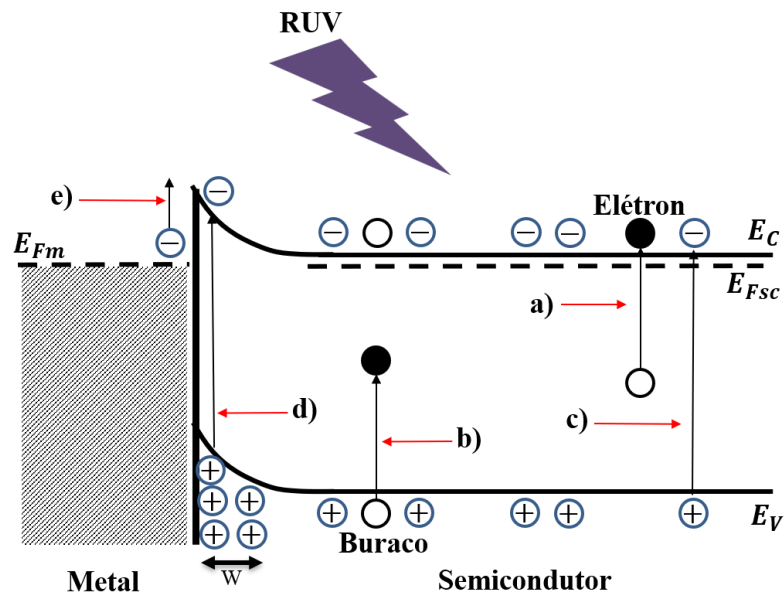


Figura 53 - Diagrama de bandas de um diodo Schottky ilustrando todos os efeitos da interação da RUV no ZnO⁶.

Não ocorrem alteração nos valores de capacitância devido à incidência de RUV para frequências acima de 1kHz. Em altas frequências os portadores foto gerados não conseguem acompanhar a oscilação do sinal AC, fazendo com que não haja contribuição para a capacitância.

4.5. Diodo Schottky com AuNPs no ZnO (DS_AuNP)

4.5.1. Análise DC no escuro

⁶ A **Fig. 53**, é complemento da **Fig. 3** que ilustra apenas os processos referentes ao semicondutor ZnO com a RUV.

A seguir são apresentadas as análises para o diodo com nanopartículas inseridas no volume do ZnO. Vale ressaltar que o filme de ZnO é formado pela deposição de 10 camadas e tem uma espessura de ~150 nm, ou seja, cada camada corresponde a ~15 nm. Como sobre as AuNPs são depositadas duas camadas de ZnO espera-se que elas estejam localizadas a ~30 nm do eletrodo de PEDOT:PSS como ilustra o esboço na **Fig. 54**.

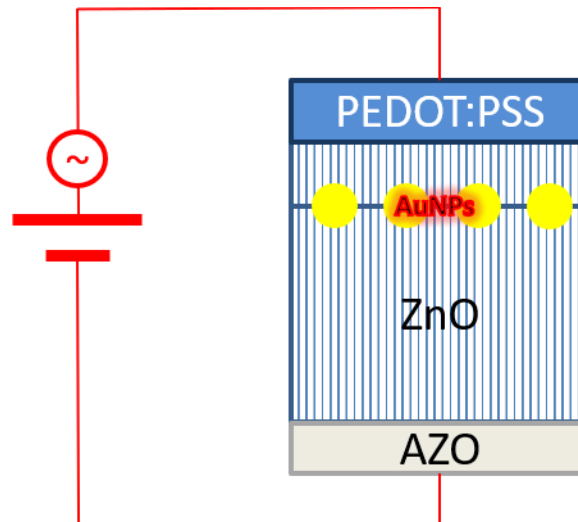


Figura 54 - Esboço, fora de escala, ilustrado o DS_AuNP.

Para ser passível de comparação, foram preparados simultaneamente dois lotes de dispositivos similares, sendo que em um deles foram inseridas as AuNPs no volume do ZnO, ou seja, foi preparado um lote de DS e um lote de DS_AuNP. Embora exista uma considerável variabilidade entre os dispositivos, percebe-se no trabalho experimental, que os resultados aqui apresentados correspondem a um comportamento típico e reproduzível. Na **Fig. 55** é apresentada a curva característica I - V para o DS_AuNP juntamente com uma curva do DS, na escala semi-logarítmica obtida no escuro. O DS apresentou uma RR de 1411 vezes enquanto o DS_AuNP apresentou RR de 325 vezes e, portanto, o valor da RR no DS é 4,3 vezes maior que o do DS_AuNP. A diferença no valor de RR deveria ser atribuída a blindagem eletrostática que as AuNPs proporcionam no volume do semiconductor, efeito demonstrado com as simulações. No

entanto, não é esse o efeito encontrado experimentalmente, pois ao contrário do esperado, tem-se em polarização reversa uma corrente elétrica maior no DS_AuNP. Esta observação pode ser associada a existência de uma resistência paralela menor nos DS_AuNP. Isto pode acontecer devido a artefatos associados aos processos de fabricação do diodo. Desta forma pode se afirmar que a inserção de AuNPs no ZnO piora o fator RR devido ao aumento na corrente em polarização reversa, o qual ocorre em virtude de um decréscimo em R_p .

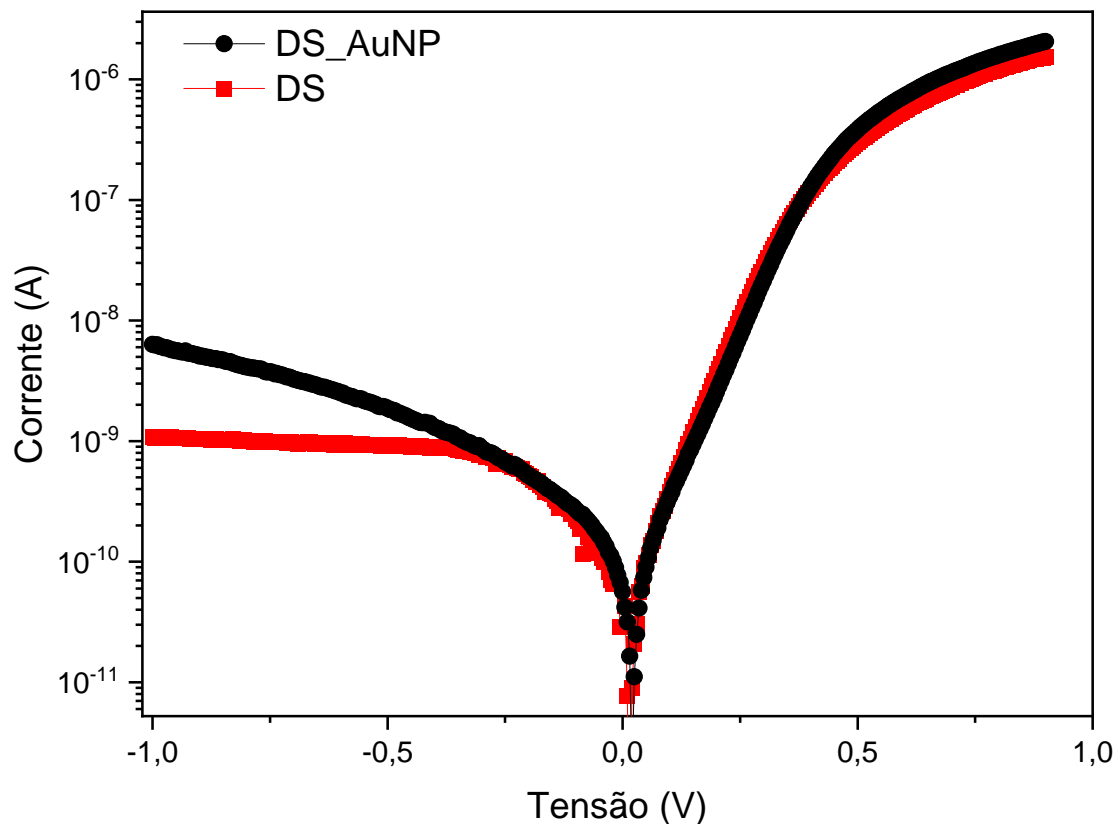


Figura 55 – Curva $I-V$ para o DS (curva preta) e DS_AuNP (curva vermelha).

A **Fig. 56** mostra a curva de $R_i - V$ calculada usando a **Eq. 21** para o DS_AuNP juntamente com a curva para o DS. A curva de $R_i - V$ mostra um valor de R_S na faixa de $k\Omega$ em polarização direta, e uma R_P na ordem de $M\Omega$ em polarização reversa.

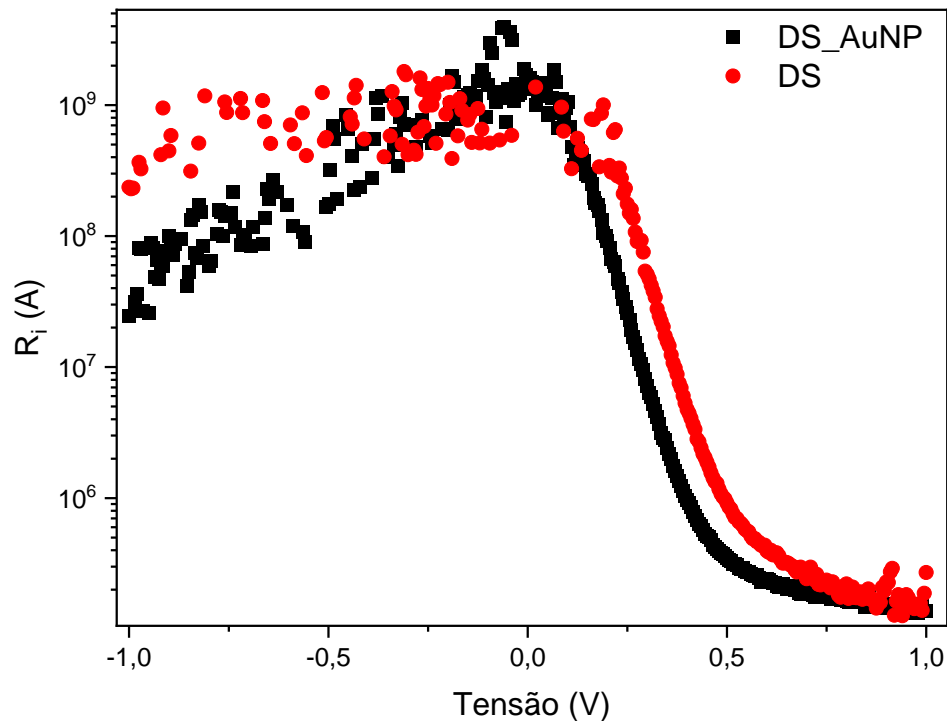


Figura 56 – Curva de R_f -V para o DS_AuNP (curva em preto) e para o DS (curva em vermelho).

O valor do fator de idealidade, n , determinados pelos métodos analíticos de Cheung e de Norde é 2,41 para o DS_AuNP e 2,74 para o DS. Ou seja, os dois tipos de diodos apresentam valores próximos para o fator de idealidade. Ressalta-se que este resultado difere do obtido com a simulação, onde encontrou-se um valor de n maior para o diodo com AuNPs. Esta diferença entre o fator de idealidade, n , obtido pela simulação com os obtidos em medidas experimentais revela, que experimentalmente as nanopartículas não causam tanto impacto, pois provavelmente existem outros fatores, não considerados na simulação, que também contribuem para elevar o valor de n . Os valores de n e de R_s obtidos pelos métodos de Cheung e de Norde para os dois diodos são mostrados na **Tab. 9**, juntamente com os valores de ϕ_B . Ressalta-se que os valores de R_s obtidos experimentalmente são bastante elevados provavelmente, devido ao fato de que o contato Schottky é formado por um filme de PEDOT:PSS depositado por spray, o qual apresenta condutividade

relativamente baixa. O contato Ôhmico, que é formado pelo filme de AZO também não apresenta uma resistência muito baixa contribuindo para elevar R_s . A altura da barreira Schottky encontrada experimentalmente, $\phi_B = 0,89 \text{ eV}$, para o DS e $0,91 \text{ eV}$ para DS_AuNP é compatível com o valor esperado para a junção PEDOT:PSS/ZnO, que deveria ser de $0,9 \text{ eV}$.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos pelos métodos analíticos de Cheung e Norde para o DS_AuNP.

Parâmetros		Cheung	Norde
DS_AuNP	n	2,41	-
	R_s	132,5 k Ω e 133 k Ω	84,2 k Ω
	ϕ_B	0,89 eV	0,89 eV
DS	n	2,74	-
	R_s	123,7 k Ω e 123,8 k Ω	40 k Ω
	ϕ_B	0,9 eV	0,91 eV

4.5.2. Análise DC sob RUV

Na **Fig. 57a** e **57b**, mostram-se as curvas de I - V obtidas sob RUV com o DS_AuNP e o DS, respectivamente, obtidas com a UR ambiente em $\sim 40\%$. Na **Tab. 10** apresenta-se os parâmetros de desempenho como sensor de RUV R_λ EQE D^* e PDCR, calculados para estes dois diodos, comparativamente.

Tabela 10 – Parâmetros de desempenho como sensor de RUV para o DS e DS_AuNP.

Parâmetros	DS	DS_AuNP
$R_\lambda (mA/W)$	20,2	29,7
EQE (%)	6,5	9,46
$D^* (cmHz^{1/2}W^{-1})$	2×10^{11}	$1,23 \times 10^{11}$
PDCR	3500	930

Então analisando os parâmetros elencados na **Tab. 10**, o PDCR para o DS_AuNP, foi calculado fazendo uso da **Eq. 50**, e foi obtido um valor de $0,93 \times 10^3$. Um valor cerca de 26,6% menor do que para DS. Calculando R_λ pela **Eq. 51**, foi obtido um valor de $29,7 \text{ mA/W}$, o que chega a ser um valor cerca de 47% maior de resposta a RUV do que o encontrado para o DS. Outro

parâmetro chave para um fotodiodo que pode indicar melhora é justamente a EQE que é diretamente proporcional a R_λ . Utilizando a **Eq. 52** foi obtido um valor de 9,46%, ou seja, aumentou na mesma proporção de R_λ , 47%. A quantidade de portadores majoritários (elétrons) coletados pelo fotodiodo Schottky é maior devido a inserção de AuNPs no volume do ZnO. Por fim, foi calculada a D^* que distingue sinal de ruído, utilizando a **Eq. 53**, obtendo-se um valor de $1,23 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$, um valor levemente menor do que o apresentado no DS. Acredita-se que está melhora nos parâmetros, especialmente R_λ no possa ser atribuída a PICS proporcionada pelas AuNPs inseridas no volume do ZnO. No entanto, ao comparar estes resultados com os resultados anteriores, de uma forma geral, podemos atribuir as diferenças no desempenho ao efeito da variação da umidade.

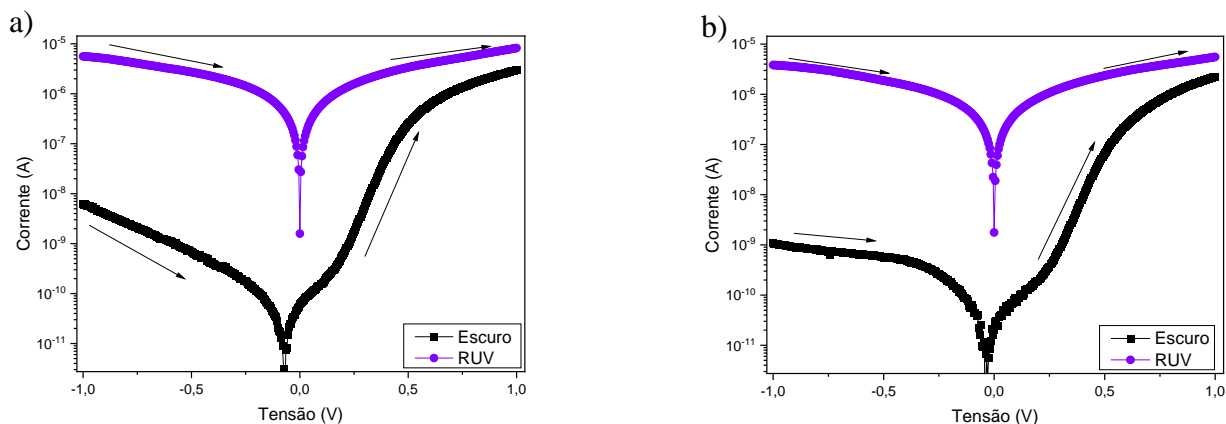
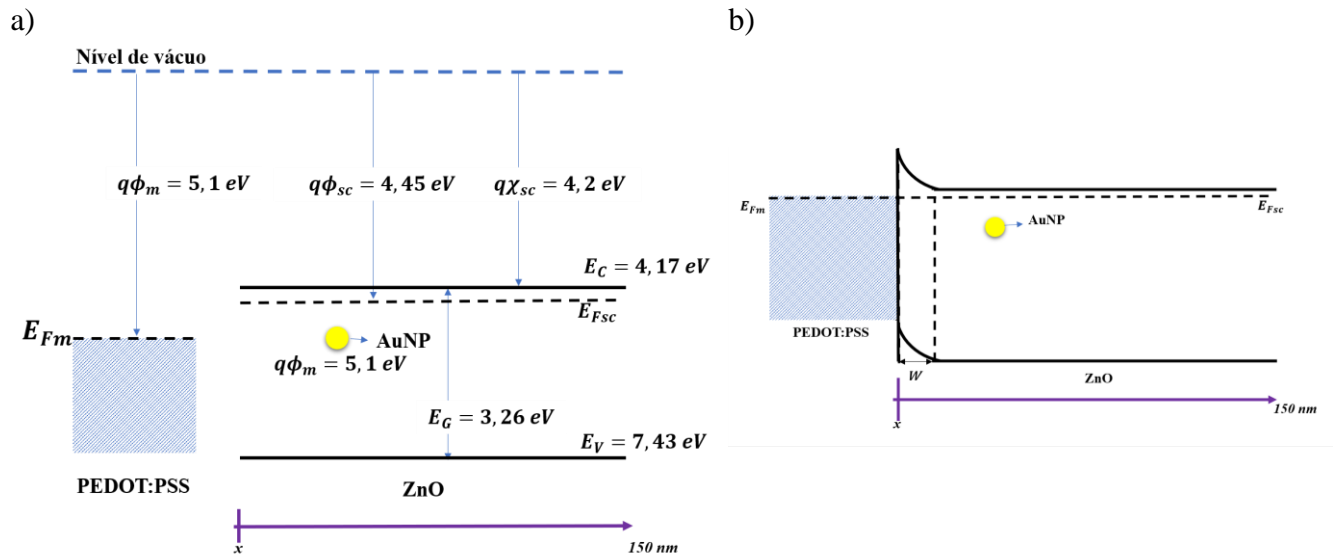


Figura 57 – Curva I - V no escuro e sob irradiação 390 nm para: a) DS_AuNP e b) DS.

Nesta etapa da caracterização DC sob RUV, observou-se claramente o efeito positivo da adição de AuNPs no volume do ZnO na geração de fotocorrente. Portanto, é evidente que a incorporação de AuNPs melhora significativamente a aplicação como fotodiodo, resultando em melhorias nos parâmetros R_λ e EQE.

4.5.3. Análise AC do DS_AuNP no escuro

A **Fig. 58** mostra o diagrama de banda em quatro condições de polarização para o DS_AuNP, no qual tem se o cuidado de manter as escalas de energia e de distância constantes. Ressalta-se que mostra em todos os itens da **Fig. 58** um ponto amarelo representando a posição e a energia das nanopartículas. Na **Fig. 58a** é ilustrada os níveis de energia do PEDOT/PSS e do ZnO antes do contato, na **58b** mostra se as bandas curvadas após o contato, com tensão nula, na **58c** em polarização reversa com tensão de 1 V, e em **58d** com tensão de -2 V. Os diagramas da **Fig. 58** evidenciam que para observar os efeitos provocados pelas AuNPs no volume do ZnO por medida AC, o diodo Schottky deverá ser polarizado até tensões da ordem de -2 V⁷. Pois, para as cargas entrarem e saírem das nanopartículas o nível de Fermi deve de coincidir com o nível energético delas na posição em que foram colocadas, como pode ser observado na **Fig. 58d**.



⁷ Para padronizar as medidas AC, foi adotada a polarização até -2 V.

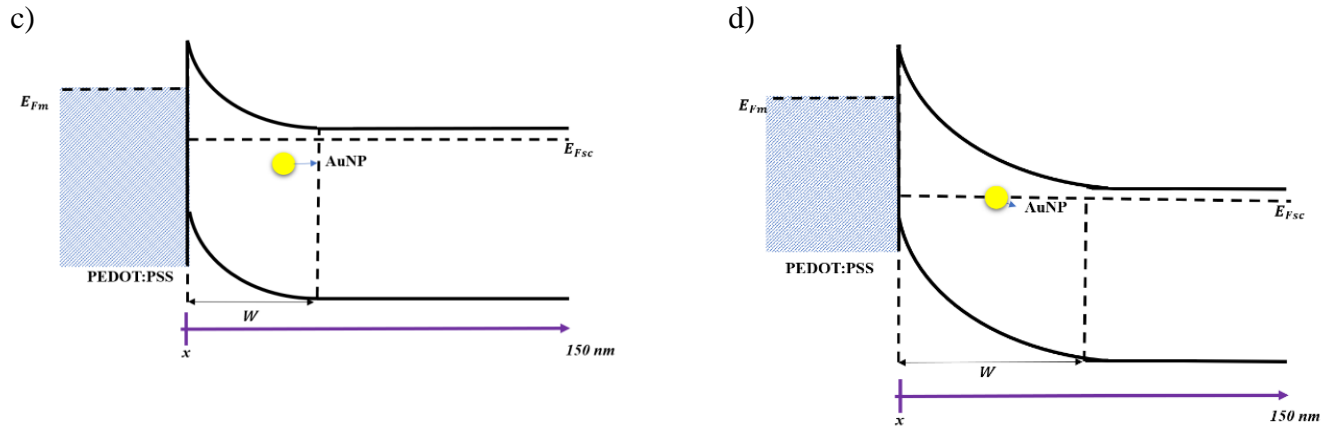


Figura 58 – Diagrama de bandas para o DS_AuNP em diferentes situações de polarização: a) antes do contato; b) após o contato em 0 V; c) após o contato em polarização reversa -1 V; d) após o contato em polarização reversa -2 V.

Na **Fig. 59a e 59b** são apresentadas as curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência em polarização reversa. Ao se comparar as medidas de capacitância em função da frequência no DS_AuNP com as realizadas no DS é evidente que as nanopartículas induzem diferenças importantes (Ver **Fig. 48a e 48b**).

Ressalta-se que as amostras são do mesmo lote e as medidas foram realizadas nos mesmos dias. As curvas apresentadas ilustram o comportamento geral das amostras. Observa-se, para o DS_AuNP em comparação com o DS (obs.: deve ser comparado a **Fig. 59** com **Fig. 48**), que: i) a capacitância em -2V diminui em torno de uma ordem de grandeza; ii) há uma grande dispersão na capacitância na frequência de 1 Hz; iii) Os valores de perda dielétrica no pico são menores, mantendo a mesma proporção observada nas curvas de capacitância, mas há um aumento considerável para os valores de perda em baixas frequências; iv) O valor do pico de perda e a sua frequência varia com a tensão, e apresenta-se deslocado para frequências mais altas.

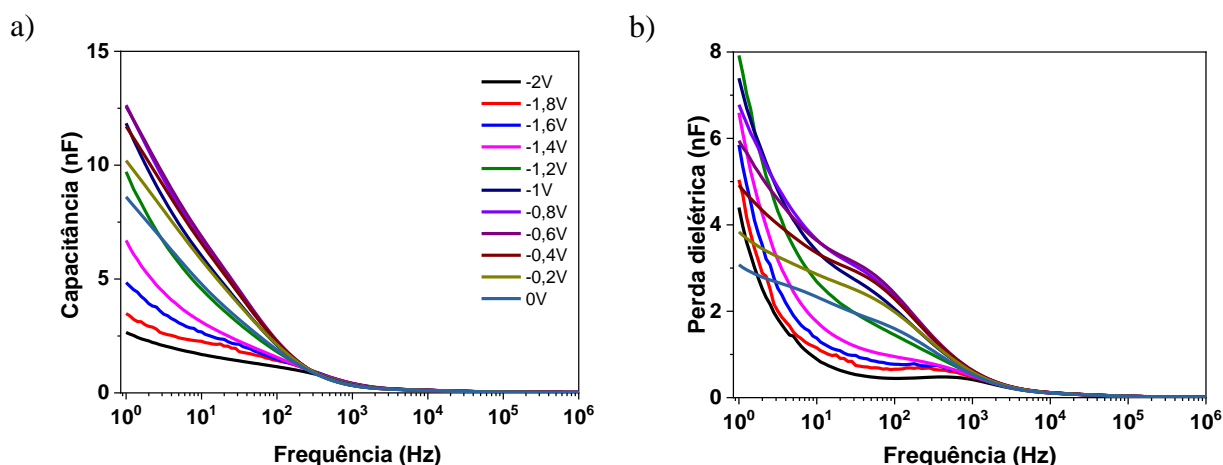


Figura 59 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS_AuNP no escuro em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

A curva de capacitância e perda dielétrica em função da tensão para várias frequências são apresentadas na **Fig. 60a** e **60b**, respectivamente. Na curva de perda dielétrica por tensão observa-se, em baixas frequências, um pico em torno de -0,7V. A curva de capacitância mostra um perfil similar àquela observada no DS, mas com um deslocamento do máximo para a esquerda. A curva de perda, mostra também um pico em torno 0,7V para baixas frequências. Ao comparar está curva com as mostradas na **Fig. 49** para o DS, observa-se um comportamento diferente em baixas frequências com o aparecimento de um pico tanto na capacitância quanto na perda dielétrica. Este pico em tensões perto de -0,7V parece estar associado a presença de nanopartículas. Como mostrado na **Fig. 60** a interação com as nanopartículas seria esperada para tensões maiores, mas pode haver variações na função trabalho dos materiais (tanto das nanopartículas quando do ZnO e do PEDOT), variações nos tamanhos e nas espessuras, as quais não se tem um controle experimental. Portanto, acredita-se que está variação entre as curvas é devido à presença das nanopartículas.

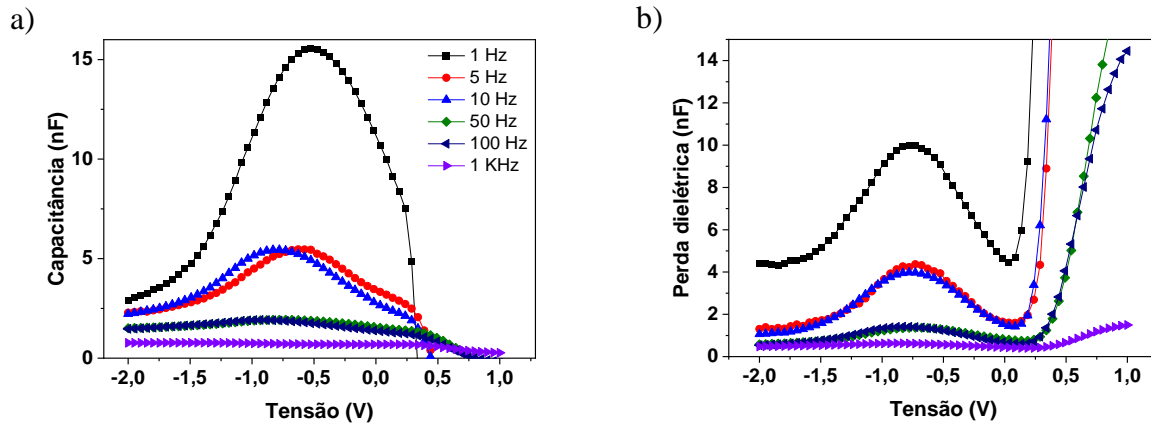


Figura 60 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS_AuNP no escuro de 1 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

Outro importante detalhe que foi observado na **Fig. 60a**, é que conforme a frequência aumenta há um deslocamento do pico, que em 1 Hz está em 0,52 V e em 100 Hz em 0,93 V. Este efeito pode estar relacionado a não uniformidades das nanopartículas ou a características da resposta dos portadores em frequência e a investigação deste efeito exige um estudo mais aprofundado baseado em circuitos equivalentes.

Na **Fig. 61** mostra-se a capacitância em 10Hz para o DS e o DS_AuNP, comparativamente. Observa-se que, aparentemente, as nanopartículas induzem o aparecimento de um pico e reduz a capacitância. Esta redução na capacitância pode estar relacionada à blindagem eletrostática das AuNPs no volume do ZnO, que foi visualizado na etapa das simulações, e que foi observado experimentalmente nas medidas DC pela diferença na *RR*.

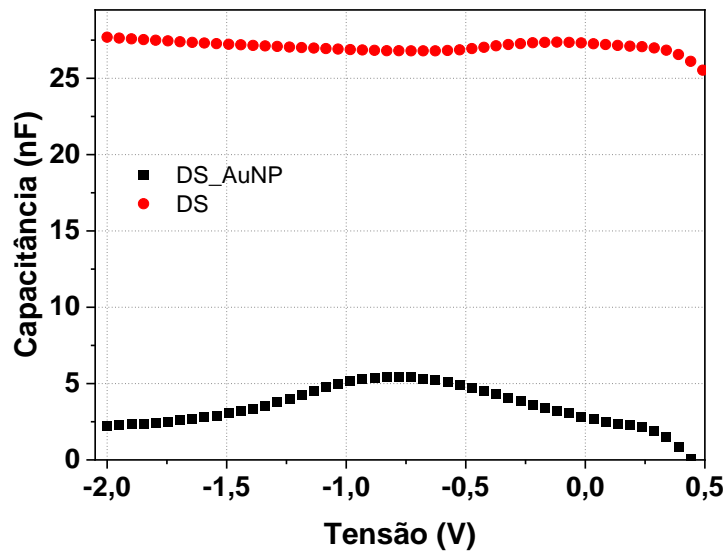


Figura 61 – comparação curva C-V em 10 Hz para o DS e o DS_AuNP.

4.5.4. Análise AC do DS_AuNP sob RUV

Na **Fig. 62a** e **62b** são apresentadas as curvas de capacitância e de perda dielétrica em função da frequência em polarização reversa sob RUV gerada pelo LED 390nm. Exceto pelos valores reduzidos de capacitância, estas curvas são similares as obtidas para o DS (ver **Fig. 51a** e **51b**).

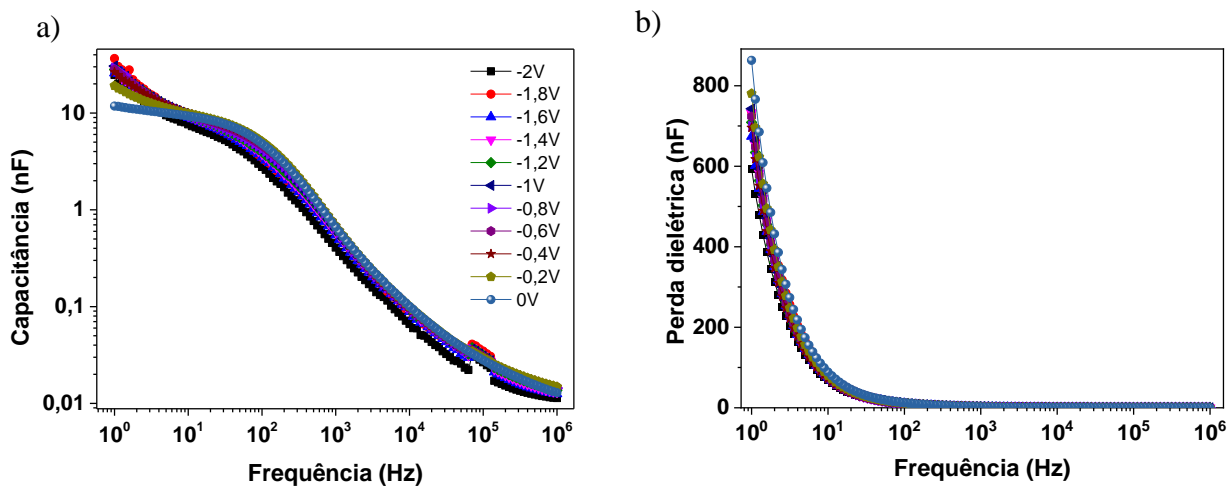


Figura 62 – Curvas de capacitância em função da frequência para o DS_AuNP sob RUV em polarização reversa de 0 a -2 V: a) capacitância e b) perda dielétrica.

A medida de $C-V$ em 5 Hz sob RUV comparada com a curva no escuro é ilustrado pela **Fig. 63**. Observa-se que a capacitância sob RUV aumenta quatro vezes em -2 V para o DS_AuNP, contra uma vez para o DS. Podemos inferir que essa diferença, é devido a melhora na fotogeração de portadores (elétrons) promovidos pela inserção das AuNPs no volume do ZnO.

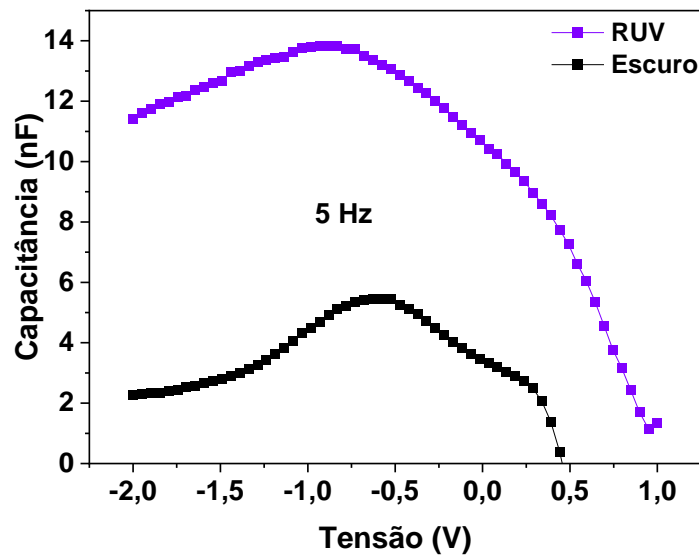
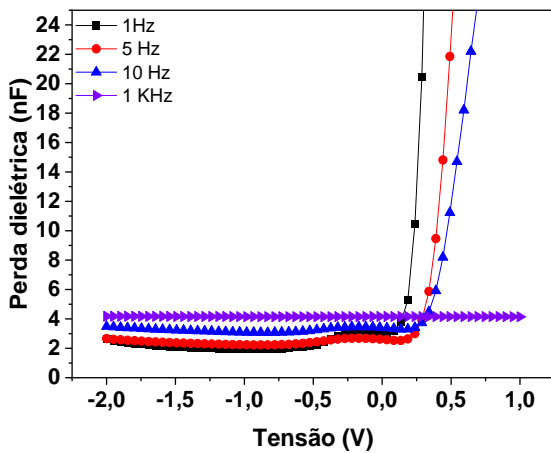


Figura 63 – Curvas de capacitância em função da tensão para o DS_AuNP sob RUV e escuro de 1 a -2 V.

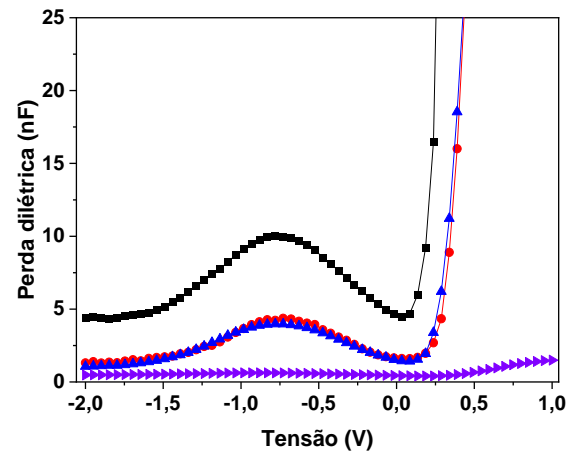
O comportamento comparativo, típico e completo, da perda dielétrica em função da tensão para o DS e DS_AuNP quando expostos a diferentes radiações é apresentado na **Fig. 64**. Neste caso para maior clareza e para facilitar a comparação, repete-se as **Fig. 49 e 60**. Essa análise foi realizada nas frequências de 1Hz, 5 Hz, 10 Hz e 1 kHz. É importante ressaltar que foram realizadas várias tentativas de observar o comportamento representado na **Fig. 64**, porém, sem sucesso. Contudo, este lote em particular apresentou que acredita ser uma das assinaturas esperadas das nanopartículas, identificada como o pico observado em aproximadamente -0,7 V no $C-V$. Um dos efeitos esperados ao adicionar nanopartículas era a expandir a detecção para o espectro visível, devido ao efeito plasmônico, mas essa influência não foi observada. Nas **Fig. 64e e 64f**, observa-

se uma resposta do DS_AuNP em 525 nm, que poderia ser atribuída efeito do plasmon das AuNPs. No entanto, o pico em referência ocorre também, de forma parecida no DS. Uma hipótese possível é que os eletrodos estejam influenciando nestes resultados. Por exemplo o AZO apresenta uma absorvância na região 525nm. É interessante notar que o DS_AuNP se destacou em relação ao DS sob a exposição ao RUV, exibindo uma maior capacitância. Isso indica que as AuNPs podem contribuir para o comportamento observado, possivelmente devido à interação metal/semicondutor entre ZnO/AuNPs, podendo estar associado ao fenômeno conhecido como PICS.

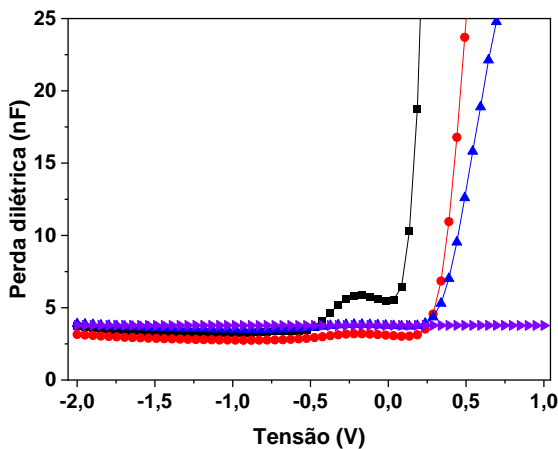
a)



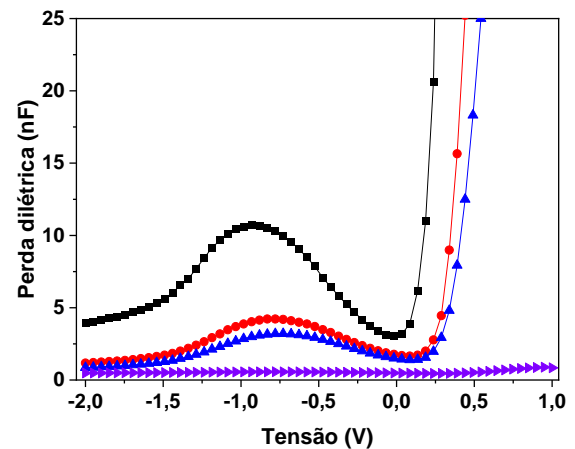
b)



c)



d)



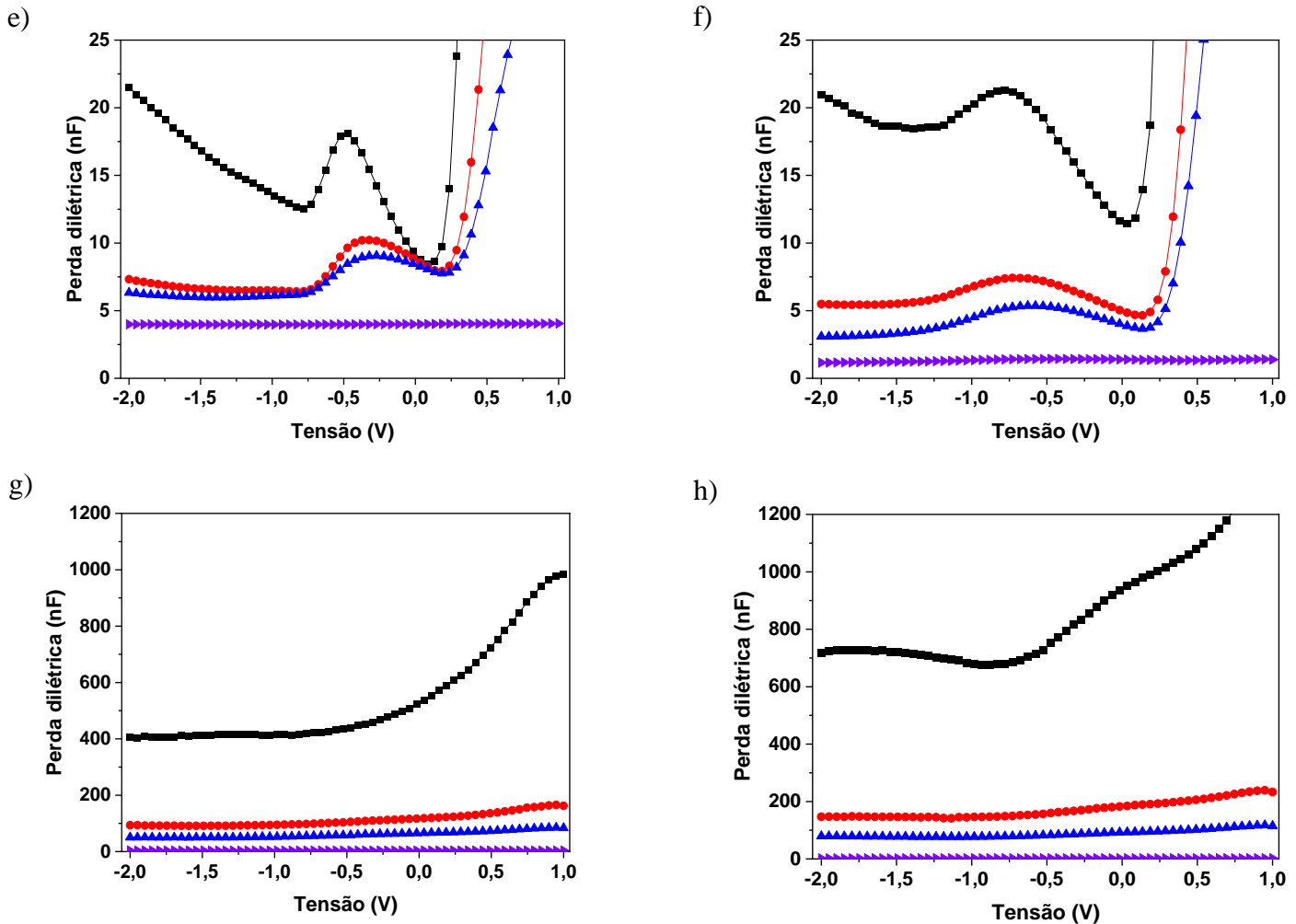


Figura 64 - Curvas de perda dielétrica em função da tensão no escuro, sob radiação visível e RUV de 1 a -2 V: a) DS escuro; b) DS_AuNP escuro; c) DS 628 nm; d) DS_AuNP 628 nm; e) DS 525 nm; f) DS_AuNP 525 nm; g) DS 390 nm; h) DS_AuNP 390 nm.

Mais de uma dezena de lotes de diodos DS e DS_AuNP foram investigados e não foi possível reproduzir os efeitos esperados, de forma quantitativa. No entanto, pode-se afirmar que os resultados da **Fig. 64** são aqueles esperados para a curva de perda dielétrica em função da tensão. Embora no DS também observe picos em baixa frequência, no DS_AuNP os picos têm um comportamento melhor ordenado. A tensão em que ocorre o pico no DS_AuNP varia ligeiramente em função do comprimento de onda da radiação incidente e da tensão de polarização do diodo.

5. Considerações Finais

Neste trabalho de mestrado, foi realizado o desenvolvimento e caracterização de um fotodiodo de barreira Schottky que incorpora AuNPs na camada semicondutora e ativa de ZnO. As AuNPs foram depositadas na camada por meio da técnica de PVD, exibindo uma morfologia regular e um tamanho médio de aproximadamente 20 nm, conforme evidenciado pelas imagens obtidas por MEV. O dispositivo apresentou parâmetros característicos excelentes de um diodo Schottky, tais como um RR de $\sim 10^3$, uma altura de barreira Schottky de 0,9 eV, consistente com a equação proposta na teoria fundamental da junção metal-semicondutor, e uma R_s de cerca de $\sim 10^5 \Omega$. Ao ser exposto a RUV de 390 nm, comparado ao DS, observou-se uma melhoria nos parâmetros, como R_λ , e EQE , indicando uma contribuição significativa das AuNPs. Além disso, ao realizar medidas AC, o fotodiodo DS_AuNP apresentou um pico característico na curva de capacitância em função da voltagem, em polarização reversa, o qual não foi observado no DS, sugerindo a presença das AuNPs no volume do ZnO como responsável por esse efeito. Outro ponto crucial evidenciado pelo DS_AuNP foi a melhoria na capacitância em relação ao DS, alcançando quatro vezes o valor nas mesmas condições de medição durante a exposição à RUV. Em resumo, o estudo de mestrado, intitulado "Estudo de um fotodiodo Schottky híbrido à base de ZnO/AuNPs e PEDOT:PSS visando aplicações como sensor UV-VIS", foi desenvolvido de maneira satisfatória. Como trabalhos futuros, há o desafio de otimizar o eletrodo de topo (PEDOT:PSS) diminuindo sua condutividade ou substituindo-o por um material similar com resistência de folha menor. Outro ponto a ser estudado para melhorar o desempenho dos diodos é modificar sua arquitetura para uma que possua uma área efetiva de contato Schottky menor. No caso dos diodos com AuNPs, a aquisição de AuNPs comerciais com tamanhos bem definidos e uniformes pode ajudar a reduzir a

fuga de corrente lateral. Os resultados apresentados nesta dissertação são promissores e abrem caminho para a elaboração de um artigo científico.

6. Referências

- [1] Y. Woo *et al.*, “Large-Area CVD-Grown MoS₂ Driver Circuit Array for Flexible Organic Light-Emitting Diode Display,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 8–15, 2018, doi: 10.1002/aelm.201800251.
- [2] M. Choi, S. R. Bae, L. Hu, A. T. Hoang, S. Y. Kim, and J. H. Ahn, “Full-color active-matrix organic light-emitting diode display on human skin based on a large-Area MoS₂backplane,” *Sci. Adv.*, vol. 6, no. 28, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1126/sciadv.abb5898.
- [3] J. Semple, D. G. Georgiadou, G. Wyatt-Moon, G. Gelinck, and T. D. Anthopoulos, “Flexible diodes for radio frequency (RF) electronics: A materials perspective,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 12, 2017, doi: 10.1088/1361-6641/aa89ce.
- [4] H. Kang *et al.*, “Fully roll-to-roll gravure printable wireless (13.56 MHz) sensor-signage tags for smart packaging,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 2–8, 2014, doi: 10.1038/srep05387.
- [5] Y. Chu, C. Qian, P. Chahal, and C. Cao, “Printed Diodes: Materials Processing, Fabrication, and Applications,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 6, 2019, doi: 10.1002/advs.201801653.
- [6] W. Kou *et al.*, “A Review of Terahertz Sources Based on Planar Schottky Diodes,” *Chinese J. Electron.*, vol. 31, no. 3, pp. 467–487, 2022, doi: 10.1049/cje.2021.00.302.
- [7] N. Matsuhisa *et al.*, “High-frequency and intrinsically stretchable polymer diodes,” *Nature*, vol. 600, no. 7888, pp. 246–252, 2021, doi: 10.1038/s41586-021-04053-6.
- [8] E. C. De Fabo, “Initial studies on an in vivo action spectrum for melanoma induction,” *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, vol. 92, no. 1, pp. 97–104, 2006, doi: 10.1016/j.pbiomolbio.2006.02.024.
- [9] T. ting Wong *et al.*, “Degradation of nano-ZnO particles filled styrene-based and epoxy-based SMPs under UVA exposure,” *Compos. Struct.*, vol. 132, pp. 1056–1064, 2015, doi: 10.1016/j.compstruct.2015.07.023.
- [10] M. Watson, D. M. Holman, and M. Maguire-Eisen, “Ultraviolet Radiation Exposure and Its Impact on Skin Cancer Risk,” *Semin. Oncol. Nurs.*, vol. 32, no. 3, pp. 241–254, 2016, doi: 10.1016/j.soncn.2016.05.005.
- [11] K. Biniek, K. Levi, and R. H. Dauskardt, “Solar UV radiation reduces the barrier function of human skin,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 42, pp. 17111–17116, Oct. 2012, doi: 10.1073/pnas.1206851109.
- [12] M. P. Corrêa, P. Dubuisson, and A. Plana-Fattori, “An Overview of the Ultraviolet Index and the Skin Cancer Cases in Brazil,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 78, no. 1, pp. 49–54, 2003, doi: 10.1562/0031-8655(2003)0780049AOOTUI2.0.CO2.
- [13] M. Thepnurat, T. Chairuangstri, N. Hongsih, P. Ruankham, and S. Choopun, “Realization of Interlinked ZnO Tetrapod Networks for UV Sensor and Room-Temperature Gas Sensor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 43, pp. 24177–27184, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b07491.
- [14] S. K. Panda and C. Jacob, “Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices,” *Solid. State. Electron.*, vol. 73, pp. 44–50, 2012, doi: 10.1016/j.sse.2012.03.004.
- [15] K. K. N. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Third. San Jose, California, 2006.
- [16] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005, doi: 10.1063/1.1992666.

- [17] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 2945–2986, 2012, doi: 10.1002/adma.201103228.
- [18] H. Gómez-Pozos *et al.*, "ZnO thin films as propane sensors: Band structure models to explicate the dependence between the structural and morphological properties on gas sensitivity," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 106, no. March, pp. 16–28, 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.02.012.
- [19] Y. Tu *et al.*, "Control of oxygen vacancies in ZnO nanorods by annealing and their influence on ZnO/PEDOT:PSS diode behaviour," *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 7, pp. 1815–1821, 2018, doi: 10.1039/c7tc04284a.
- [20] A. J. Gimenez and J. M. Ya, "ZnO - Paper Based Photoconductive UV Sensor," vol. 2, no. 3, pp. 282–287, 2011.
- [21] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, "Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 7, pp. 1–7, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.075205.
- [22] S. S. Shinde and K. Y. Rajpure, "High-performance UV detector based on Ga-doped zinc oxide thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 22, pp. 9595–9599, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.073.
- [23] L. T. Tsai, S. P. Chiu, J. G. Lu, and J. J. Lin, "Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires (II)," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 14, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/14/145202.
- [24] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, "ZnO - nanostructures, defects, and devices," *Mater. Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0.
- [25] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, "Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 7357–7377, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.013.
- [26] M. Willander *et al.*, "Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 4, pp. 2643–2667, 2010, doi: 10.3390/ma3042643.
- [27] L. Guo *et al.*, "High responsivity ZnO nanowires based UV detector fabricated by the dielectrophoresis method," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 166–167, pp. 12–16, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.08.049.
- [28] L. H. T. Bertoldo, G. L. Nogueira, D. H. Vieira, M. S. Klem, M. S. Ozório, and N. Alves, "Analytical study of a solution-processed diode based on ZnO nanoparticles using multi-walled carbon nanotubes as Schottky contact," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, no. 18, pp. 14508–14518, 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08371-x.
- [29] M. S. Ozório *et al.*, "AZO transparent electrodes grown in situ during the deposition of zinc acetate dihydrate onto aluminum thin film by spray pyrolysis," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 14, pp. 13454–13461, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01713-2.
- [30] A. S. Sokolov, Y. R. Jeon, S. Kim, B. Ku, and C. Choi, "Bio-realistic synaptic characteristics in the cone-shaped ZnO memristive device," *NPG Asia Mater.*, vol. 11, no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41427-018-0105-7.
- [31] S. Wilken, J. Parisi, and H. Borchert, "Role of Oxygen Adsorption in Nanocrystalline ZnO Interfacial Layers for Polymer – Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells," vol. 2, 2014.

- [32] P. Liu, C. Chang, and C. Fuh, "Enhancement of reliability and stability for transparent amorphous indium-zinc-tin-oxide thin film transistors," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 106374–106379, 2016, doi: 10.1039/C6RA22423G.
- [33] G. Lu, J. Xu, J. Sun, Y. Yu, Y. Zhang, and F. Liu, "UV-enhanced room temperature NO₂ sensor using ZnO nanorods modified with SnO₂ nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 162, no. 1, pp. 82–88, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.12.039.
- [34] F. Fang, J. Futter, A. Markwitz, and J. Kennedy, "UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/24/245502.
- [35] I. K. Cheng, C. Y. Lin, and F. M. Pan, "Gas sensing behavior of ZnO toward H₂ at temperatures below 300°C and its dependence on humidity and Pt-decoration," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 541, no. November 2020, p. 148551, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148551.
- [36] D. H. Vieira, M. da Silva Ozório, G. L. Nogueira, L. Fugikawa-Santos, and N. Alves, "UV-photocurrent response of zinc oxide based devices: Application to ZnO/PEDOT:PSS hybrid Schottky diodes," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 121, no. March 2020, 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105339.
- [37] A. Seemann, H. J. Egelhaaf, C. J. Brabec, and J. A. Hauch, "Influence of oxygen on semi-transparent organic solar cells with gas permeable electrodes," *Org. Electron.*, vol. 10, no. 8, pp. 1424–1428, 2009, doi: 10.1016/j.orgel.2009.08.001.
- [38] K. Tantisantisom, K. Jiramitmonkon, T. Jiemsakul, T. Chodjarusawad, and U. Asawapirom, "Ultraviolet Sensor Based on Organic/Inorganic Heterojunction between PEDOT:PSS and ZnO Nanoparticles Thin Films," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1131, pp. 157–162, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1131.157.
- [39] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, "Metal-Semiconductor Contacts SECOND EDITION," 1988.
- [40] L. Yao and W. Lixi, "Recent progress of ohmic contact on ZnO," *Proceedings, 2008 Int. Conf. Electron. Packag. Technol. High Density Packag. ICEPT-HDP 2008*, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1109/ICEPT.2008.4606940.
- [41] O. W. Richardson, "Thermionic phenomena and the laws which govern them," 1928. Accessed: Feb. 13, 2022. [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/richardson-lecture.pdf>
- [42] P. A. Redhead, "The birth of electronics: Thermionic emission and vacuum," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 3, pp. 1394–1401, May 1998, doi: 10.1116/1.581157.
- [43] J. P. Colinge and C. A. Colinge, "PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES," 2002.
- [44] H. Norde, "A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 7, pp. 5052–5053, 1979, doi: 10.1063/1.325607.
- [45] A. Di Bartolomeo, "Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction," *Physics Reports*, vol. 606. Elsevier, pp. 1–58, Jan. 08, 2016. doi: 10.1016/j.physrep.2015.10.003.
- [46] S. K. Cheung and N. W. Cheung, "Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 2, pp. 85–87, 1986, doi: 10.1063/1.97359.
- [47] K. E. Bohlin, "Generalized Norde plot including determination of the ideality factor," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 1223–1224, 1986, doi: 10.1063/1.337372.
- [48] T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, "Plasmon-induced charge separation: Chemistry and

- wide applications,” *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 3325–3337, 2017, doi: 10.1039/c7sc00031f.
- [49] M. Notarianni, K. Vernon, A. Chou, M. Aljada, J. Liu, and N. Motta, “Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 106, pp. 23–37, 2014, doi: 10.1016/j.solener.2013.09.026.
- [50] S. Eustis and M. A. El-Sayed, “Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 3, pp. 209–217, 2006, doi: 10.1039/b514191e.
- [51] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith, and M. Ishikawa, “Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: Syntheses, optical properties, and biological applications,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 391, no. 7, pp. 2469–2495, 2008, doi: 10.1007/s00216-008-2185-7.
- [52] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, “Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 7357–7377, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.013.
- [53] K. Wu, J. Chen, J. R. McBride, and T. Lian, “Research reports 16,” vol. 3588, no. 2003, pp. 3584–3588, 2015.
- [54] Q. Zhu, J. Lu, Y. Wang, F. Qin, Z. Shi, and C. Xu, “Burstein-Moss Effect Behind Au Surface Plasmon Enhanced Intrinsic Emission of ZnO Microdisks,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep36194.
- [55] M. R. Sekhar, R. R. Kumar, S. Kumari, R. Laha, S. K. Pandey, and M. Kar, “Visible light photoconductivity studies of gold nanoparticle embedded ZnO thin films for photo detector application,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, 2020, doi: 10.1088/1361-6641/abac94.
- [56] A. Bilgaiyan, T. Dixit, I. A. Palani, and V. Singh, “Performance improvement of ZnO/P3HT hybrid UV photo-detector by interfacial Au nanolayer,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 86, no. July 2016, pp. 136–141, 2017, doi: 10.1016/j.physe.2016.07.010.
- [57] and M. J. W. Kaushik Mallick, *Quantum Dots: Research, Technology, and Applications*, vol. 1, no. New York, 2009.
- [58] J. R. M. E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy: Theory, Experiment, and applications*. John Wiley & sons, 2005.
- [59] M. Naftaly *et al.*, “Sheet resistance measurements of conductive thin films: A comparison of techniques,” *Electron.*, vol. 10, no. 8, 2021, doi: 10.3390/electronics10080960.
- [60] J. Krupka, “Contactless methods of conductivity and sheet resistance measurement for semiconductors, conductors and superconductors,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 6, 2013, doi: 10.1088/0957-0233/24/6/062001.
- [61] E. M. Giroto and I. A. Santos, “Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 639–647, 2002.
- [62] G. B. Smith, G. A. Niklasson, J. S. E. M. Svensson, and C. G. Granqvist, “Noble-metal-based transparent infrared reflectors: Experiments and theoretical analyses for very thin gold films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 2, pp. 571–581, 1986, doi: 10.1063/1.336615.
- [63] V. N. Rai and A. K. Srivastava, “Correlation Between Optical and Morphological Properties of Nanostructured Gold Thin Film,” *JSM Nanotech-nol Nanomed*, vol. 4, no. 1, p. 1039, 2016.
- [64] J. J. H. Miller, W. H. A. Schilders, and S. Wang, “Application of finite element methods

- to the simulation of semiconductor devices,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 62, no. 3, pp. 277–353, 1999, doi: 10.1088/0034-4885/62/3/001.
- [65] M. Duta, D. Perniu, and A. Duta, “Photocatalytic zinc oxide thin films obtained by surfactant assisted spray pyrolysis deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 306, pp. 80–88, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.132.
- [66] H. Jiang *et al.*, “In situ polymerization of PEDOT:PSS films based on EMI-TFSI and the analysis of electrochromic performance,” *E-Polymers*, vol. 21, no. 1, pp. 722–733, 2021, doi: 10.1515/epoly-2021-0073.
- [67] S. Link and M. A. El-Sayed, “Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 21, pp. 4212–4217, 1999, doi: 10.1021/jp984796o.
- [68] L. J. Brillson and Y. Lu, “ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, 2011, doi: 10.1063/1.3581173.
- [69] S. Yu, H. Zhang, J. Zhang, and Z. Li, “Effects of pH on High-Performance ZnO Resistive,” 2019.
- [70] I. Hussain, M. Y. Soomro, N. Bano, O. Nur, and M. Willander, “Interface trap characterization and electrical properties of Au-ZnO nanorod Schottky diodes by conductance and capacitance methods,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 6, 2012, doi: 10.1063/1.4752402.
- [71] I. Mora-Seró *et al.*, “Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 20, pp. 4–7, 2006, doi: 10.1063/1.2390667.
- [72] Y. J. Lee, H. H. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, H. J. Choi, and W. K. Choi, “Electron transport phenomena at the interface of Al electrode and heavily doped degenerate ZnO nanoparticles in quantum dot light emitting diode,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 36, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab209c.
- [73] Y. Ohteki and M. Sugiyama, “Electrical properties of ZnO:H films fabricated by RF sputtering deposition and fabrication of p-NiO/n-ZnO heterojunction devices,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 7, 2018, doi: 10.7567/JJAP.57.071101.
- [74] J. Park, Y. S. Rim, P. Senanayake, J. Wu, and D. Streit, “Electrical defect state distribution in single crystal ZnO schottky barrier diodes,” *Coatings*, vol. 10, no. 3, 2020, doi: 10.3390/coatings10030206.
- [75] D. M. Taylor and N. Alves, “Separating interface state response from parasitic effects in conductance measurements on organic metal-insulator-semiconductor capacitors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 5, 2008, doi: 10.1063/1.2844435.