

Universidade Federal do Paraná - UFPR

Programa de Pós-graduação em Física

Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico

Thiago Gomes da Silva

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Paraná como parte da exigência para a obtenção do título de mestre em Física na Área da Física da Matéria Condensada.

**Curitiba – PR
2010**

Universidade Federal do Paraná - UFPR

Programa de Pós-graduação em Física

Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico

Thiago Gomes da Silva

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Paraná como parte da exigência para a obtenção do título de mestre em Física na Área da Física da Matéria Condensada.

**Curitiba – PR
2010**

Resumo

A necessidade tecnológica e a busca por mercado têm feito com que indústrias invistam em dispositivos cada vez mais multifuncionais. Com isso, o estudo de materiais, tanto orgânicos quanto inorgânicos, com potencial aplicação nesta nova área industrial tem sido um tema recorrente em todo o mundo. O uso de semicondutores na produção de aparelhos modernos é consagrado e hoje domina o mercado de tecnologia, contudo, ainda assim a seleção por novos materiais tem feito com que muitos desses semicondutores sejam descartados devido à sua instabilidade em ambientes com excesso de dopantes como é o caso do ar atmosférico. Interessantes nestes casos seria o uso de óxidos semicondutores, os quais apresentam grande estabilidade além das bem conhecidas características de semicondutor. O óxido de zinco tem se demonstrado bastante estável nesse tipo de ambiente e será tratado nessa dissertação de forma estrutural e óptica. Sua energia de gap de 3,37 eV em temperatura ambiente e sua alta energia de ligação dos éxcitons (60 meV) fazem do ZnO um excelente candidato para a produção de dispositivos óptico-eletrônicos trabalhando na região do ultravioleta. E, além disso, esse óxido quando dopado com materiais magnéticos apresenta um grande potencial para ser usado em Spintrônica. Neste trabalho, propomos uma modificação na técnica de Pirólise com nebulizador ultrassônico para desenvolvermos filmes de ZnO, gerados por solução aquosa do sal acetato de zinco di-hidratado, depositados à temperatura ambiente e tratados termicamente, com variação de temperatura de 100 a 400 °C. Demonstramos, usando a técnica de Pirólise com nebulizador, uma nova maneira de obtenção de filmes com excelente qualidade para uma deposição e tratamento térmico com material crescido na atmosfera de acetato de zinco obtendo excelente qualidade dos filmes gerados. Para a caracterização destes filmes foram utilizadas as técnicas experimentais, espectroscopia Raman, microscopia óptica e eletrônica, termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura e também fotoluminescência. Também estudamos um novo tipo de estrutura micrométrica gerada sobre o substrato de Si(100) com padrões morfológicos auto-organizados, gerados aleatoriamente e que possuem um eixo principal onde as ramificações se interceptam chamado *backbone*. Medidas de fotoluminescência desse padrão foram realizadas mostrando uma energia de banda proibida maior do que a do ZnO *bulk* tradicional.

Abstract

Technological necessity and the arrived of a modern industrial market have been the first purpose to the discovery of an evolutionary kind of devices that shows multifunctional behavior. For this reason, the research to find new multifunctional materials, organic or inorganic, has been an applicant theme in whole world. Today, the use of semiconductor to production of modern devices dominates the market of electronics, however, the loss of efficiency of them with the time when exposure in environmental air makes several of them useless due its instability at excess doping atmosphere. Hence, becomes interesting the use of oxide semiconductor, due their great stability in doping rich atmosphere air, as in atmosphere air, besides their semiconductor properties. ZnO has showed great stability in this atmosphere and the optical and morphological properties of the ZnO films and microstructures will be the main target of this dissertation. ZnO is a wide band gap semiconductor (3,37 eV at Room temperature) and has a high exciton binding energy (60 meV), which makes ZnO a good candidate to produce ultraviolet optical-electronic devices. Also, when doping ZnO with a magnetic material as like Mn or Co, becomes it at a excellent material for Spintronics. In this work we have obtained ZnO films by chemical reaction of zinc acetate di-hydrate using as deposition technique known as *Ultrasonic Spray Pyrolysis*. In our case, we have made a modification in this technique to obtain zinc acetate films and followed by a thermal treatment at 400 °C, which is the pyrolytical temperature to obtain ZnO, for one hour. This temperature is ideal for the formation of crystalline ZnO films. After this, we will show how obtain ZnO films with great crystalline using this Modified Spray Pyrolysis technique. Also in this dissertation, we will show the formation of a new randomly deposited microstructures of ZnO on Si(100) substrates. Its Photoluminescence show us a *Blue Shift* with relation for the energy band gap of the ZnO bulk. Raman Spectroscopy and X-Ray diffraction measures of the films and microstructures take place to obtain the improve of the crystallization and structural lattice of the semiconductor with temperature variance. Also, Thermalgravimetry of the zinc acetate powder will be showed and the pyrolytical chemical reaction for the formation of ZnO will be analyzed and determined. In the end, Photoluminescence of the ZnO films will be obtained and its energy band gap energy will be measured with good agreement for another deposition techniques.

Agradecimentos

Primeiramente eu gostaria de agradecer a Deus por tudo o que ele tem me dado até hoje, principalmente por ele ter me dado as duas alemãzinhas mais incríveis que eu conheço. A primeira delas é a minha avó, Leonor Prochnow, a qual me incentiva nos meus estudos desde a minha infância, e que se eu consegui chegar até aqui hoje é por causa exclusiva dela. De hoje até o final da minha vida irei agradecer todo o incentivo que ela tem me dado a ser uma pessoa de bem. A segunda delas é a menina mais linda que eu conheço e que é a mulher da minha vida, Helga Pollnow, que eu amo muito e que me incentiva a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Ich liebe Dich, Helga !!

Agradeço ao Professor Edilson Silveira por todos esses anos de orientação e de amizade. Não o considero como um pai pra mim porque isso ainda seria pouco.

Agradeço ao Professor Evaldo Ribeiro por toda a ajuda e amizade que me foi passada desde os tempos de graduação e agora no mestrado.

Aos meus familiares, minha mãe Zélia Moreira e meus Irmãos Vitor Gomes da Silva e Alice Simões de Oliveira e meu padrasto Juvino Simões de Oliveira.

Aos amigos de Laboratório e de Mestrado, que sem aqueles momentos de descontração a pesquisa seria muito monótona e cansativa.

Aos professores que contribuíram de certa forma para o meu trabalho:

Professor Dante Mosca pelo empréstimo do Si(111) enquanto ainda eu estava na iniciação científica aqui na UFPR, e que contribuiu para o início da minha pesquisa.

Professor Ney Mattoso, o qual me cedeu às bolachas de Si(100) para que fossem realizadas as deposições para as medidas do mestrado e pelo auxílio com as imagens e microscopia eletrônica e espectros de EDS dos filmes e microestruturas do ZnO, também pela disciplina de microscopia e pelo bom humor.

Professor Ivo Alexandre Hümmelgen pelo empréstimo do forno para tratamento térmico das amostras e pelos artigos sobre ZnO emprestados.

Professor Irineu Mazzaro, pelo auxílio do uso do difratômetro de Raios-X e idéias sobre a qualidade do material que eu estava usando.

Ao professor Kleber Daum Machado pelo auxílio na interpretação de alguns resultados obtidos pelas medidas de Difração de Raios-X das minhas amostras e pela determinação dos parâmetros de rede do meu material por uso do método de Rietveld.

Ao Professor Carlos Maurício Lepiensi pelo uso do microscópio óptico do Labnano.

Professor Fernando Iikawa, pela ajuda com as medidas de espalhamento Raman na Universidade Estadual de Campinas.

Para todos os professores que lecionaram matérias pra mim desde meu período de graduação como bacharel em física até hoje nesse termino de mestrado aos membros da banca.

*A minha amiga Clarice Marchese a qual trabalha no Lamir-UFPR e que me ajudou com a difração de Raios-X e com as medidas de Termogravimetria do pó de acetato de zinco.
Para a CNPq pelo incentivo financeiro.*

Índice

Resumo	3
Abstract	4
Capítulo 1: Introdução.....	14
1.1 Alguns Conceitos Sobre Semicondutores e Física de Estado Sólido.....	15
1.2 Óxidos Semicondutores.....	20
1.3 Técnicas de Síntese e Deposição de Óxido de Zinco.....	24
1.4 O Reagente Acetato de Zinco Di-hidratado	27
1.5 Objetivos e Propostas	29
Capítulo 2: Técnicas de Caracterização	31
2.1 Espectroscopia Raman.....	32
2.2 Difração de Raios-X	38
2.3 Microscopia Óptica (MO).....	39
2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) – <i>Electron Dispersion Spectroscopy</i>	40
2.5 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial Simultânea (SDTA – <i>Simultaneous Differential Thermal Analysis</i>).....	45
2.6 Fotoluminescência	46
Capítulo 3: Procedimento Experimental.....	48
3.1 Análise do Acetato de Zinco Di-hidratado	48
3.2 Técnica USP Modificada.....	49
3.3 Preparação de Amostras	52
3.4 Produção de Filmes e Microestruturas de ZnO.....	54
Capítulo 4: Resultados e Discussões.....	57
4.1 Sobre a Técnica USP Modificada.....	57
4.2 Análise do Reagente Acetato de Zinco Di-hidratado	62
4.3 Filmes de ZnO.....	70
4.4 Microestruturas de Óxido de Zinco.....	90
Capítulo 5: Conclusões e Trabalhos Futuros.....	112
Referências Bibliográficas	118

Índice de Figuras

Figura 1: Classificação dos sólidos com relação à banda de energia proibida, separando-os em isolante a), semicondutor b) e condutor c).....	15
Figura 2: Transições eletrônicas em semicondutores para materiais gap diretos, caso a) e gap indiretos, caso b. [1].....	17
Figura 3: Tipos de dopagem em um semicondutor para um semicondutor tipo-n, caso a) e tipo-p, caso b).....	19
Figura 4: Diagrama esquemático dos defeitos intrínsecos de semicondutores. O caso a) corresponde a uma rede monoatômica ideal com parâmetro de rede a. Em b), temos uma desordem por ligações pendentes. Também pode ocorrer desordem no sistema devido a tensão mecânica c) ou por desordem substitucional d). Em e) temos a presença de átomos intersticial à rede.....	20
Figura 5: Estrutura do hexágono fechado, característica de cristais tipo wurtzita. No caso (a) temos a célula primitiva. No caso (b) observamos a célula unitária desse tipo de material e no caso (c) vemos que a formação desse cristal diatômico se dá por meio do empacotamento de uma espécie de átomos pela outra.....	22
Figura 6: Representação da primeira zona de Brillouin para uma rede hexagonal mostrando os pontos de alta simetria característico desse tipo de banda.....	23
Figura 7: Técnica de deposição de Pirólise com nebulizador convencional (USP).....	27
Figura 8: Esquema de espalhamento Raman para as frequências espalhadas Stokes e anti-Stokes, e o pico de espalhamento elástico de Rayleigh com frequência ω_i	35
Figura 9: Possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman.....	35
Figura 10: Representação de feixes de Raios-X para a Lei de Bragg.....	39
Figura 11: Diagrama esquemático representando o microscópio eletrônico de varredura.....	41
Figura 12: Diagrama esquemático dos sinais gerados por uma fina amostra após a incidência do feixe de elétrons primários.....	43
Figura 13: Transições possíveis para o decaimento radioativo de elétrons na fotoluminescência.....	47
Figura 14: Esquema do equipamento para a técnica de pirólise com nebulizador do nosso laboratório (USP modificado).....	50

Figura 15: Imagens obtidas dos filmes de ZnO depositados à temperatura ambiente sobre Si(111) em função do tempo de deposição. O tempo de deposição variou de (a) 1 hora de deposição; (b) 2 horas; (c) 3 horas e (d) 4 horas de deposição.....	58
Figura 16: Gráfico do tamanho das partículas em função do tempo de deposição para as amostras depositadas a temperatura ambiente (RT) e a 147 °C.....	59
Figura 17: Exemplos das imagens de microscopia óptica de algumas das partículas de ZnO obtidas em substratos de vidro (a) com uma concentração de 4 M e sobre silício (b) utilizando a concentração de 0,5 M.....	60
Figura 18: Gráfico do tamanho das partículas de ZnO em função da concentração molar. As amostras foram depositadas à temperatura de 147 °C e depois foram tratadas termicamente a 400 °C. O tempo de deposição para cada amostra foi de 30 min.....	61
Figura 19: Espectro de EDS e porcentagem quantitativa dos elementos químicos pertencentes ao pó de acetato de zinco di-hidratado.....	62
Figura 20: Análise de TG-SDTA do Acetato de Zinco di-hidratado para uma variação de temperatura de 30 - 600 °C aumentada á uma taxa de 10°C/min. As escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em vermelho temos a curva de SDTA da amostra. Na curva SDTA os processos endotérmicos são representados como os vales enquanto que processos exotérmicos são representados por picos.....	64
Figura 21: Espectro Raman do acetato de zinco di-hidratado para um intervalo em frequência de 100-3000 cm ⁻¹ . Identificado com base nas referencias [27], [43] e [44].	66
Figura 22: Espectro Raman do acetato de zinco anidro, segundo medidas de TG-SDTA. As setas em azul correspondem aos modos obtidos no espectro do acetato di-hidratado enquanto que as setas vermelhas correspondem a modos do acetato que foram intensificados devido ao tratamento térmico a 150°C. A seta em verde em 2705 cm ⁻¹ corresponde a um modo de vibração do carbono grafite.....	67
Figura 23: Difração de Raios-X do pó de Acetato de Zinco Di-hidratado, Acetato de Zinco Anidro (caso a) e de Óxido de Zinco (caso b), mostrando suas reflexões de Bragg indexadas.....	68
Figura 24: Espectro Raman de amostra do pó de Óxido de Zinco.....	69
Figura 25: Efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a homogeneidade do filme. Como exemplo, temos imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de acetato tratados a temperatura de 100 °C, caso a), e a 400 °C caso b), usando como solução precursora acetato de zinco dissolvido em água ultrapura mili-Q.....	71

Figura 26: EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme tratados termicamente a temperatura de 100 °C.....	71
Figura 27: EDS do filme crescido a 400 °C.....	72
Figura 28: Difração de Raios-X das amostras de filmes de ZnO para temperaturas de tratamento térmico de 100 °C a), 200 °C b), 300°C c) e 400 °C d).....	74
Figura 29: Espectros Raman dos filmes com reagente de água bidestilada. Tratamento térmico à temperatura de 100 °C a), 200 °C b, 300 °C c) e 400 °C d). As linhas verticais tracejadas correspondem aos modos do óxido de zinco obtidos, 101 cm ⁻¹ , 332 cm ⁻¹ , 437 cm ⁻¹ e 577 cm ⁻¹	75
Figura 30: Difratoograma do filme de ZnO tratado termicamente à 400 °C e a simulação por Rietveld, mostrando grande similaridade dos gráficos obtidos exceto pela direção cristalográfica (002) onde a intensidade do pico experimental está superior ao pico simulado.....	76
Figura 31: Difração de Raios-X do ZnO proveniente de solução aquosa ultrapura de acetato de zinco para as temperaturas de 100 °C a), 200 °C b), 300 °C c), 400 °C d).....	77
Figura 32: Espectros Raman para os filmes crescidos em 100 °C a), 200 °C b), 300 °C c) e 400°C d).O gráfico interno corresponde a uma ampliação do espectro Raman para a amostra a), e as setas nesse gráfico se referem ao pico em 400 cm ⁻¹ associado com a obtenção de acetato e ainda demonstra o pico em 286 cm ⁻¹ ainda a ser analisado.....	78
Figura 33: Difratoograma do filme tratado termicamente a 400 °C usando como solvente água ultrapura e a simulação por Rietveld dos picos do ZnO.....	79
Figura 34: Filme de ZnO a 400 °C, crescido com atmosfera de acetato de zinco dados na equação 23.....	80
Figura 35: EDS do filme de ZnO crescido a 400 °C em atmosfera de acetato.....	81
Figura 36: Difração de Raios-X dos filmes tratados a 400 °C com atmosfera de acetato, e do filme tratado termicamente à 400 °C proveniente de solução aquosa de acetato em água ultrapura.....	82
Figura 37: Difratoograma da amostra tratada termicamente a 400 °C com a atmosfera de acetato de zinco e simulação por Rietveld de alguns dos planos do ZnO.....	83
Figura 38: Difratoograma dos filmes de ZnO mostrando grande qualidade e cristalinidade desses filmes.....	84
Figura 39: Difratoograma do Filme de ZnO tratado termicamente a 450 °C sob a atmosfera de acetato e a análise de Rietveld desse espectro.....	85

Figura 40: Fotoluminescência a temperatura ambiente do filme de ZnO tratado a 400 °C usando como solvente para a deposição água bidestilada. Linha de excitação em 325nm de um laser de He-Cd.....	86
Figura 41: Fotoluminescência á temperatura ambiente do filme de ZnO tratado termicamente a 400 °C, usando como solvente para a deposição água mili-Q.....	87
Figura 42: Fotoluminescência do óxido de zinco obtido a partir de tratamento térmico a 400 °C em atmosfera de acetato de zinco.....	88
Figura 43: Fotoluminescência a temperatura ambiente da amostra tratada a 450 °C....	89
Figura 44: Imagens de microscopia óptica de alguns tipos de estruturas de ZnO obtidas sobre substratos de silício, os quais foram limpos sem a remoção da camada superficial de óxido de silício.....	91
Figura 45: Imagem de microscopia óptica das amostras de estrutura de ZnO obtidas por campo escuro, para as estruturas onde foi feita a remoção do óxido de silício anteriormente a deposição.....	92
Figura 46: Morfologia de estruturas típicas formadas sobre o substrato de silício para uma deposição de uma hora e tratamento térmico também de uma hora. No caso a) temos um exemplo de estrutura gerada no substrato sem a remoção da camada de óxido de silício e no caso b) com a retirada dessa camada.....	93
Figura 47: Padrões obtidos sobre o substrato geradas por essas estruturas de ZnO crescidas aleatoriamente sobre o substrato.....	94
Figura 48: Estrutura em forma de coluna, “backbone”, interligando todos os pontos da estrutura pela sua borda externa, característico desse crescimento desordenado.....	94
Figura 49: Ampliação de uma estrutura típica obtida no substrato de silício para aumentos de 300x a), 1000x b), 5000x c), 10000x d), 20000x e) e 30000x f).....	95
Figura 50: Imagem de MEV de uma estrutura típica sem a remoção do óxido de silício, na qual foi realizado tratamento térmico a 400 °C.....	96
Figura 51: Detalhes da borda - caso (a) e de parte do centro - caso (b) da estrutura da figura 50.....	96
Figura 52: Espectro de EDS de parte da estrutura típica da figura 50.....	97
Figura 53: Estrutura típica encontrada sobre o substrato de silício onde foi removida inicialmente a camada de óxido de silício.....	98
Figura 54: Detalhes da borda interna - caso (a) e do centro - caso (b) da estrutura da figura 53.....	98

Figura 55: Espectro de EDS da estrutura crescida a 400 °C, sobre substrato onde foi removida a camada de óxido de silício. Estrutura essa representada na figura 54(a).....	99
Figura 56: EDS da região central da estrutura, mostrada na figura 54(b), crescida a 400 °C e sobre o substrato onde foi removida a camada de óxido de silício.....	100
Figura 57: Difratoograma do substrato, referente a figura 50, o qual continha óxido de silício sobre o substrato.....	101
Figura 58: Difratoograma para o substrato de Si que continha estruturas com a remoção da camada de silício. Substrato esse referente a figura 53.....	102
Figura 59: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma das estruturas de ZnO, na qual foi feita uma investigação sobre a concentração atômica dos elementos N, Ni, O, Si e Zn, por varredura de espectros de EDS sobre a região indicada pela seta..	103
Figura 60: Varredura por EDS da estrutura de ZnO da figura 59. O gráfico mostra as concentrações de cada um dos átomos presentes na estrutura de ZnO e também dos dopantes N e Ni.....	104
Figura 61: Imagem de microscópica eletrônica de uma estrutura crescida a 400 °C e recozida por uma hora também a 400 °C.....	105
Figura 62: Espectros Raman da estrutura crescida a 400 °C, para as regiões 1(a), 2(b), 3(c) e 4(d) mostradas na figura 61. No caso (a) a seta indica a segunda ordem do silício em 301 cm ⁻¹	106
Figura 63: As regiões medidas por espalhamento Raman da estrutura tratada termicamente a 450 °C. A figura interna a imagem mostra uma ampliação da região 1.....	107
Figura 64: Espectros Raman de estrutura de ZnO obtida para um tratamento térmico de 450 °C, para cada uma das regiões da amostras, região 1(a), região 2(b), região 3(c) e região 4 (d).....	107
Figura 65: Estrutura na qual foi realizada o recozimento a 500 °C. Esta corresponde à mesma estrutura da figura 53, mas agora repartida em regiões a serem medidas por espectroscopia Raman.....	108
Figura 66: Espectro Raman da estrutura crescida a 400 °C e recozida a 500 °C. As regiões dessa estrutura estão destacadas na figura 65.....	109
Figura 67: Fotoluminescência da estrutura a 450 °C.....	110
Figura 68: Fotoluminescência da estrutura recozida a 500 °C.....	111

Índice de Tabelas

Tabela I: Fônons característicos do ZnO obtidos em espalhamento Raman. Valores em cm^{-1}	24
Tabela II: Comparação entre as técnicas de deposição empregadas na fabricação de filmes finos semicondutores transparentes.	26
Tabela III: Modos normais de vibração do acetato de zinco di-hidratado.	28
Tabela IV: Modos normais de vibração do acetato de zinco di-hidratado.	89

Capítulo 1: *Introdução*

A necessidade tecnológica e comercial tem feito com que as pesquisas de base, mais recentes, estejam voltadas cada vez mais à obtenção de materiais que concentrem a maior quantidade possível de propriedades intrínsecas de interesse tecnológico, sob condições diversas de temperatura e pressão e que sejam de fácil obtenção em larga escala. Isso porque a produção de dispositivos eletrônicos ganhou novos horizontes e o aperfeiçoamento das técnicas de deposição conhecidas para a fabricação de filmes está culminando para o surgimento de uma nova indústria, na qual os limites físicos dos materiais se reduzam à ordem de 10 nanômetros. Por sua vez, as fontes de excitação óptica estão saindo da escala de luz visível e povoando as regiões do ultravioleta próximo, subindo na escala de energia, se adequando às novas necessidades de fonte de luz para armazenamento de maior quantidade de informações em espaços cada vez menores. Além disso, com o avanço das pesquisas na área de semicondutores estão surgindo novos processos de armazenamento de dados a partir da Spintrônica e a idealização de computadores quânticos está progredindo. Devido a tudo isso, a procura de materiais que se enquadrem nos perfis dessas novas tecnologias está crescendo cada vez mais. Entretanto, o custo do material, assim como a adsorção de impurezas provenientes do meio, faz com que a busca se restrinja a um número reduzido de materiais. Um desses possíveis materiais, o qual pode ser empregado em informação quântica, é o já bem conhecido na literatura Óxido de Zinco (ZnO), que possui várias propriedades intrínsecas que serão mostradas na Seção 1.2. No primeiro Capítulo explicito um breve embasamento teórico da física de semicondutores e dos materiais utilizados, já no Capítulo 2 apresento as técnicas de caracterização experimentais empregadas nesta dissertação. No Capítulo 3 apresento o procedimento experimental para a obtenção e caracterização do ZnO tanto para a parte estrutural quanto para a parte óptica. No Capítulo 4 refiro-me aos resultados e discussões referentes às várias técnicas citadas no Capítulo 3. O Capítulo 5 refere-se às conclusões obtidas a partir deste trabalho, bem como apresenta perspectivas de trabalhos futuros sobre o material produzido.

1.1 Alguns Conceitos Sobre Semicondutores e Física do Estado Sólido

A classificação dos sólidos cristalinos quanto à ocupação das bandas de energia pelos elétrons é a forma mais comum para um primeiro entendimento sobre possíveis propriedades intrínsecas desses materiais, como por exemplo, a sua condutividade elétrica e como esta se comporta mediante uma mudança de temperatura [1-2].

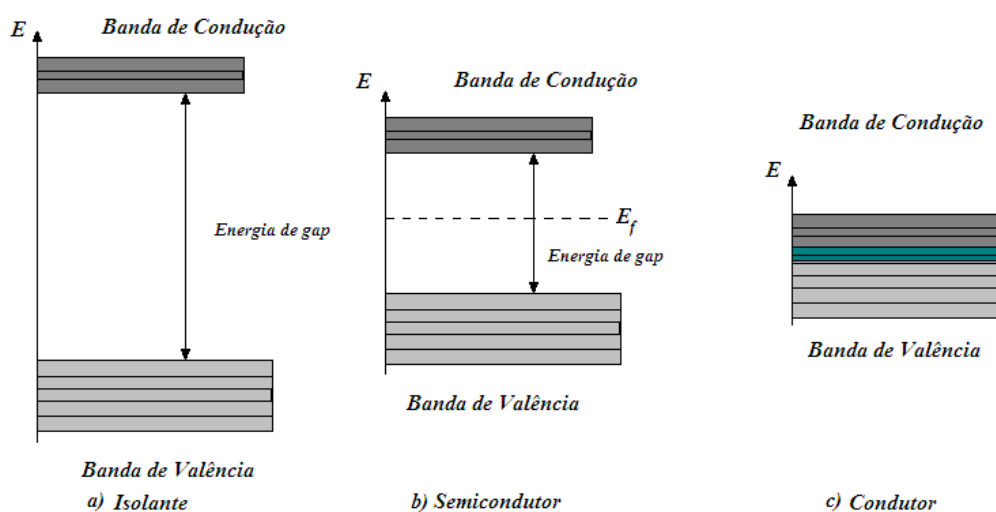


Figura 1: Classificação dos sólidos com relação à banda de energia proibida, separando-os em isolante a), semicondutor b) e condutor c).

Observando a figura 1, que é um esquema de classificação dos sólidos cristalinos por meio da sua estrutura de bandas, vemos que a distinção entre um isolante e um semicondutor (casos a e b) geralmente se faz por meio da largura da **banda de energia proibida**, amplamente conhecida na literatura como **energia de gap**. Para um condutor (caso c) há a sobreposição das bandas, inexistindo uma banda proibida de energia e os elétrons podem se movimentar pelo sólido [2]. Apesar dos semicondutores já terem sido intensamente estudados, ainda existe uma grande divergência por parte dos pesquisadores para se estabelecer um limite superior da energia de gap que diferencie isolantes de semicondutores. A referência [1] considera que materiais semicondutores são aqueles com energia de gap de até 2 eV.

A partir da teoria dos sólidos para elétrons quase-livres, na qual os elétrons das camadas mais externas sofrem fraca interação com os núcleos atômicos, temos a

definição dos semicondutores homogêneos como sendo materiais que possuem uma separação intermediária em escala de energia entre as bandas de valência e de condução, conforme visto na figura 1(b). Na temperatura do zero absoluto (0K) todos os níveis de energia da banda de valência estão preenchidos, enquanto que os da banda de condução estão vazios. Neste caso, a energia inicial do sólido, conhecida por energia de Fermi E_f , possui um valor igual a metade do valor de separação da energia de gap. Com o aumento da energia térmica os elétrons vencem a energia de gap, os níveis da banda de condução começam a ser preenchidos e conseqüentemente a condutividade elétrica do semiconductor aumenta. A dissipação elétrica no semiconductor existe, mas é superada pela quantidade de portadores que são gerados. O espaço deixado na banda de valência pelo elétron promovido à banda de condução também participa do processo comportando-se como uma carga positiva. Estes são conhecidos como buracos. Devido a esse crescimento na condutividade elétrica, que facilita a transição eletrônica para os níveis de condução, os semicondutores podem ser precursores de dispositivos que trabalham em temperaturas relativamente altas, quando comparados aos condutores, os quais possuem um aumento na resistividade elétrica, diminuindo o tempo médio entre colisões entre os portadores de carga e perdendo eficiência por efeito Joule [1-2]. Usados também como chaveadores de corrente, como é o caso dos transistores, os semicondutores ganharam espaço e dominam o mercado de tecnologia de ponta e de novas áreas de pesquisa. Entretanto, na indústria, não somente a energia de gap, mas também a qualidade dos dispositivos está relacionada à facilidade de promoção dos elétrons vencendo a energia de gap e da recombinação dos portadores gerando fótons.

Quando uma determinada forma de transferência de energia, como por exemplo, a injeção eletrônica ou radiação eletromagnética, é suficiente para excitar um semiconductor além da sua energia de gap, a absorção dessa energia faz com que os elétrons da banda de valência sejam promovidos para a banda de condução, gerando assim um par elétron-buraco, o qual pode passar para um estado ligado, também conhecido por *éxciton*. Depois de um determinado tempo de relaxação, geralmente da ordem de nano a micro segundos, esses elétrons decaem para os níveis de valência gerando uma recombinação do par. Para materiais que têm *gaps diretos*, a excitação pode ser somente devido à fonte externa ao material e após a recombinação existe a emissão de um fóton por parte do semiconductor, com energia igual à energia da banda de gap característica desse semiconductor. Contudo, para materiais com *gaps indiretos*, como é o caso do silício e do germânio *bulks*, isto é, medidos a partir de uma quantidade

espessa desse material, além da energia de gap, a energia do fóton deve ser acrescentada à energia de uma vibração intrínseca da rede do material. Por isso, materiais com gap indireto possuem menor probabilidade de recombinação com emissão de um fóton característico do semicondutor.

A figura 2 exemplifica essa diferença entre o processo de gap direto e indireto, mostrando os dois possíveis modos de transição de elétrons entre as bandas. Semicondutores com gap direto, figura 2(a), tem a região de maior energia da banda de valência no mesmo ponto do espaço recíproco \vec{k} , que a região de menor energia da banda de condução. Como essa diferença é a menor possível, a probabilidade do elétron que está na banda de condução recombinar com o buraco deixado na banda de valência é máxima e a energia do fóton emitido é:

$$E_g = \hbar\omega \quad (1)$$

onde E_g é a energia de gap do semicondutor, \hbar é a constante de Planck [1-3] e ω é a frequência angular do fóton emitido.

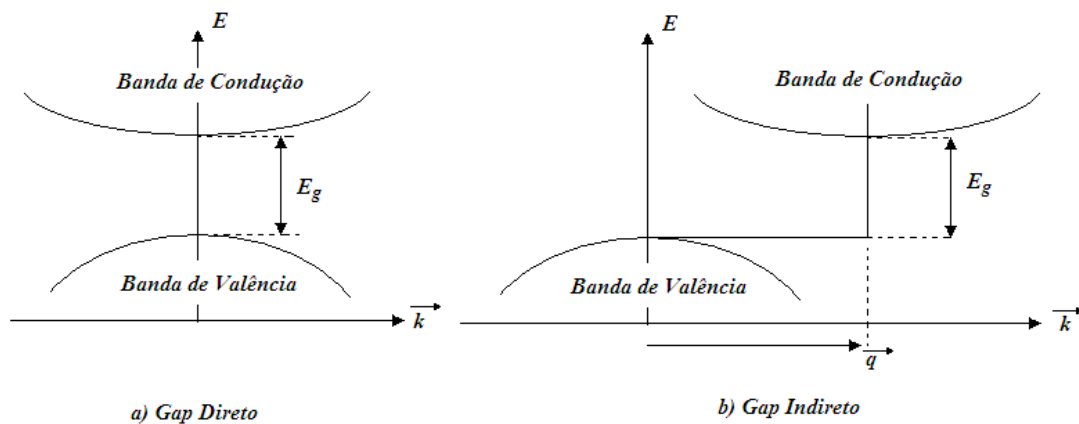


Figura 2: Transições eletrônicas em semicondutores para materiais gap diretos, caso a) e gap indiretos, caso b. [1]

Para um semicondutor com gap indireto, figura 2(b), a probabilidade de emissão de radiação no momento da recombinação é menor, pois para que seja possível a emissão de um fóton, além da energia de gap, ainda existe a necessidade de que seja absorvido pelo cristal um fônon com vetor de onda q de modo a suprir a diferença em momento. A energia de gap desse material é então:

$$E_g = \hbar\omega + \hbar\omega(\mathbf{q}) \quad (2)$$

com ω sendo a frequência angular da radiação incidente e $\omega(\mathbf{q})$ a frequência angular do fônon da rede cristalina do semicondutor.

Dopagem e Defeitos Intrínsecos

Quando estamos tratando de semicondutores reais, as não homogeneidades devidas a impurezas que são absorvidos pelo semicondutor durante a deposição, ou a criação de defeitos intrínsecos na matriz fazem com que a energia de gap dele seja modificada. No caso de dopagem, os semicondutores podem ser dopados de forma a ganhar elétrons, gerando os conhecidos semicondutores tipo-n, e também podem ser formados semicondutores com falta de elétrons formando os conhecidos semicondutores tipo-p. Geralmente esses dopantes agem de maneira a criar estados intermediários dentro da região do gap de energia do semicondutor intrínseco, conforme está esquematizado na figura 3. Contudo, a banda só é formada no caso de alta densidade de dopantes. Para baixas densidades de dopantes ocorre a *localização* do material dopante.

Para o caso de semicondutores tipo-n, figura 3(a), ocorre a doação de elétrons dos níveis de energia extras oriundos do material dopante, gerando então bandas intermediárias conhecidas como *bandas de doador de elétrons* E_d , que estão próximas à parte inferior da banda de condução do semicondutor intrínseco. No caso de semicondutores do tipo-p, figura 3(b), essa banda é uma *banda de aceitador de elétrons* E_a e está próxima a banda de valência do semicondutor. A transição eletrônica para esses semicondutores dopados ocorre por intermédio dessas novas bandas de aceitador e doador.

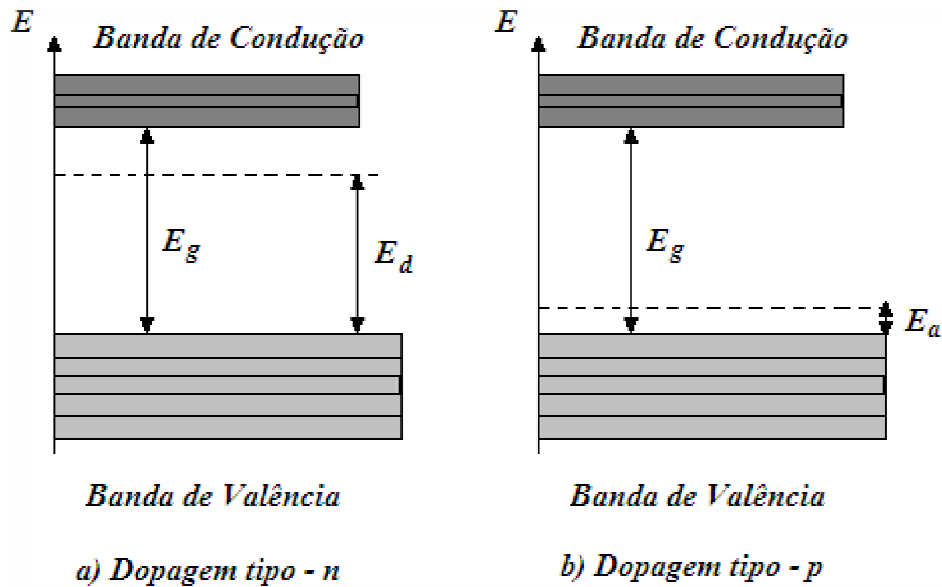


Figura 3: Tipos de dopagem em um semicondutor para um semicondutor tipo-n, caso a) e tipo-p, caso b).

Partindo da teoria de sólidos [4] podemos interpretar pequenos desvios de cristalinidade como sendo uma perturbação gerada por defeitos. Quando estamos interessados em semicondutores homogêneos e isotrópicos, consideramos que o sólido é formado por diversas células unitárias justapostas e de faces interligadas. Entretanto, dependendo do meio ao qual o semicondutor está imerso e também das condições de temperatura, alguns pontos da rede cristalina podem ter defeitos, os quais vão alterar as suas distâncias interatômicas localmente e, por conseqüência, alterar a energia de gap desse ponto de rede, criando diversos estados devidos a esses defeitos de banda. Os defeitos de rede mais comuns estão mostrados na figura 4.

A figura 4 é a representação de uma rede quadrada monoatômica, conforme escrita em [5-6], cujos átomos são representados pelos círculos brancos e o cristal possui parâmetro de rede a . Na figura 4(a) vemos um arranjo cristalino homogêneo e isotrópico. Na figura 4(b) vemos que na rede existem lacunas de átomos deixando que algumas ligações químicas estejam pendentes, conhecidas no inglês como “*dangling bonds*” ou ligações não satisfeitas. Essa desordem da rede desequilibra a quantidade de portadores na matriz do semicondutor, gerando uma maior concentração de portadores localmente. Outra desordem pela qual o semicondutor pode passar é a de variação de comprimento e de distância de ligações químicas, figura 4(c), por causa da tensão mecânica, principalmente quando o semicondutor é depositado sobre um substrato com

um parâmetro de rede diferente. As ligações químicas do semiconductor tendem a compensar as distâncias do substrato gerando essa tensão e causando um posicionamento diferente, por parte de alguns átomos, daquele obtido para a rede ideal. Em outro caso, figura 4(d), a desordem do cristal é gerada pela presença de um átomo de outro elemento químico com a mesma valência que os da rede, o qual se adere fazendo com que os átomos mais próximos a ele tenham seus parâmetros de rede ligeiramente modificados. Esse defeito intrínseco caracteriza uma desordem substitucional. Já na figura 4(e) o que ocorre é a presença de átomos intersticiais na matriz da rede que ficam aprisionados. Qualquer um desses defeitos faz com que as propriedades do semiconductor sejam alteradas, como é o caso de polarização elétrica do material e da quantidade de portadores presentes para a condutividade elétrica.

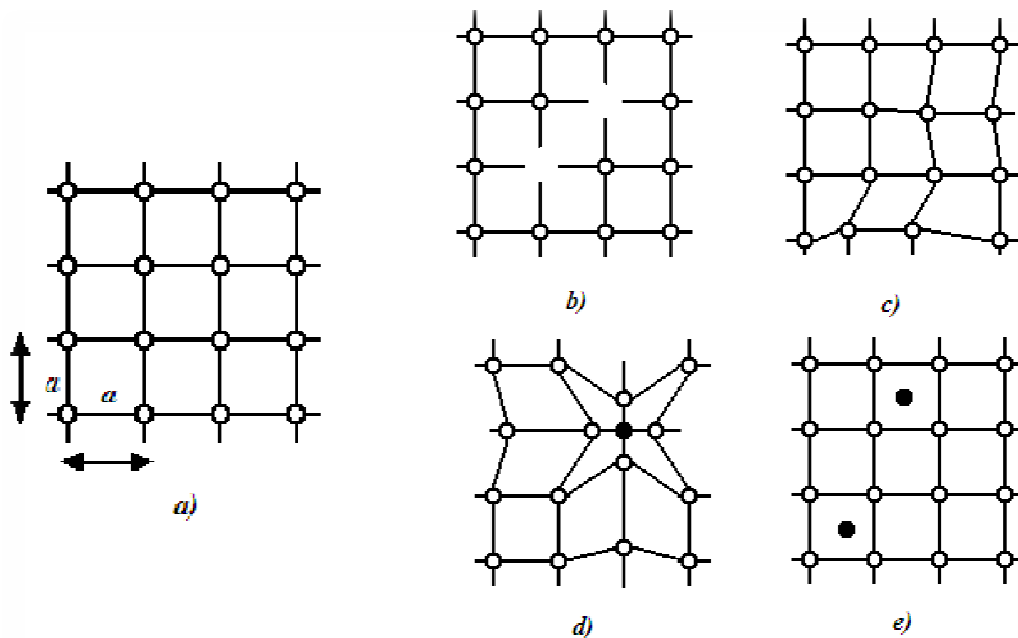


Figura 4: Diagrama esquemático dos defeitos intrínsecos de semicondutores. O caso a) corresponde a uma rede monoatômica ideal com parâmetro de rede a . Em b), temos uma desordem por ligações pendentes. Também pode ocorrer desordem no sistema devido a tensão mecânica c) ou por desordem substitucional d). Em e) temos a presença de átomos intersticiais na rede.

1.2 Óxidos Semicondutores

Os óxidos semicondutores são materiais ideais para aplicações na indústria microeletrônica e na emergente nanoeletrônica, pois além de possuírem sua condução

de portadores aumentada com o acréscimo de temperatura, assim como em outros semicondutores, pelo fato de serem óxidos, são extremamente estáveis em ambientes como o ar atmosférico. São bastante usados em células solares, revestimentos de superfícies, lâmpadas dicróicas, lasers de diodo, e em dispositivos óptico-eletrônicos como contatos transparentes condutores, revestimentos e como fonte laser, para a gravação e limpeza da memória de dispositivos de armazenamento de dados. Essas aplicações são possíveis devido a grande estabilidade que possuem em ambientes com alta concentração de dopantes e do fato deles geralmente terem energia de gap acima do ultravioleta e alta refletividade no infravermelho [7]. Também podemos considerar as propriedades de transporte de portadores com a inclusão de dopantes nos filmes de óxidos semicondutores no momento da produção, para aumentar a eficiência dos fenômenos de transporte na matriz do óxido. Alguns deles estão sendo dopados com materiais magnéticos para uso também na área de Spintrônica, a qual consiste em manipular correntes polarizadas em spin e no uso do spin dos elétrons para a produção de memória digital ou processamento quântico de informação.

O Óxido de Zinco

Há mais de cinco décadas [8] o óxido de zinco (ZnO) tem sido alvo de intenso estudo devido à grande quantidade de propriedades intrínsecas de interesse que possui, além das propriedades gerais de óxidos semicondutores citadas no começo dessa seção. O ZnO pertence ao grupo IV-VI e é encontrado na natureza como o mineral zincita [7]. Ele é um semicondutor de gap largo e direto de 3,37 eV a temperatura ambiente e apresenta uma alta energia de ligação de seus éxcitons (60 meV), fazendo com que este estado ligado ainda esteja presente à temperatura ambiente. A figura 5 [9] é uma representação da estrutura hexagonal tipo wurtzita de materiais que cristalizam igualmente ao ZnO, figura 5(a). Materiais com essa estrutura pertencem ao grupo espacial P6₃mc, contendo duas moléculas por célula primitiva, figura 5(b). No caso do ZnO os parâmetros de rede à temperatura ambiente são $a = 3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,19 \text{ \AA}$. A figura 5(c) mostra o porquê de essa estrutura ser dita hexagonal compacta. O arranjo de átomos de um dos elementos ligantes é fechado pelos átomos do outro elemento, no caso do ZnO observamos que cada átomo de oxigênio (representado na figura pelo 'B') está isolado por 4 átomos de zinco ('A') e vice-versa. Materiais com essa estrutura possuem polarização elétrica espontânea por causa da simetria gerada pelos átomos na

sua rede, e isto é a chave para o mecanismo de crescimento preferencial, para as propriedades de transporte e para a geração de defeitos intrínsecos na matriz do semiconductor. No caso do ZnO, a direção de crescimento preferencial é paralela ao vetor \vec{c} para a produção de diversas estruturas. Essas propriedades fazem do ZnO um dos únicos óxidos semicondutores multifuncionais, apresentando propriedades piezoelétricas e piroelétricas.

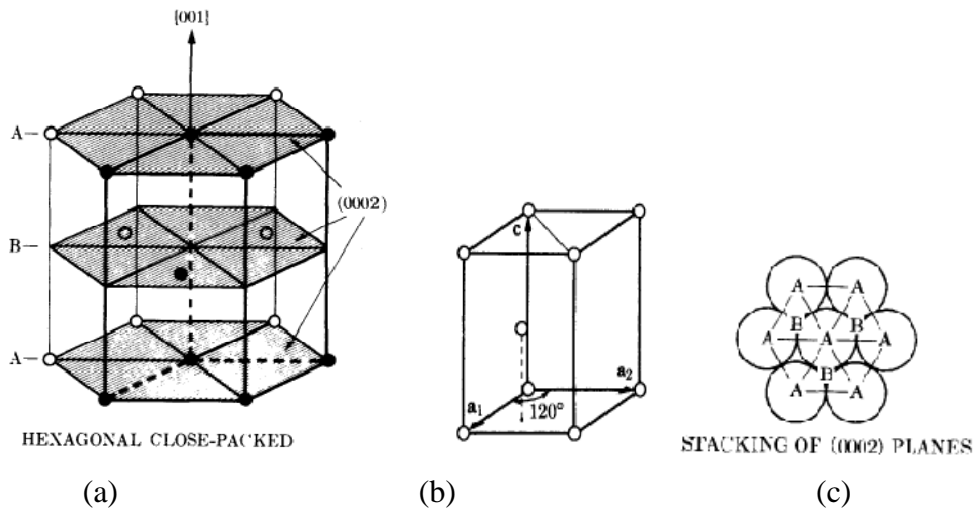


Figura 5: Estrutura do hexágono fechado, característica de cristais tipo wurtzita. No caso (a) temos a célula primitiva. No caso (b) observamos a célula unitária desse tipo de material e no caso (c) vemos que a formação desse cristal diatômico se dá por meio do empacotamento de uma espécie de átomos pela outra. Fonte: referência [9].

No espaço recíproco, a representação em primeira Zona de Brillouin da estrutura da rede hexagonal é mostrada na figura 6 [10], que mostra os pontos de alta simetria da rede hexagonal, sendo o centro da zona definido como o ponto Γ . As dispersões dos fônons em toda a primeira zona de Brillouin são medidas principalmente por espalhamento inelástico de nêutrons [10]. Para o caso de espalhamento inelástico de luz (espalhamento Raman) veremos na seção 2.1 que os momentos envolvidos são muito pequenos, uma vez que estão relacionados com os momentos dos fótons, e somente os pontos muito próximos do centro da zona serão importantes, por serem acessíveis por esta técnica.

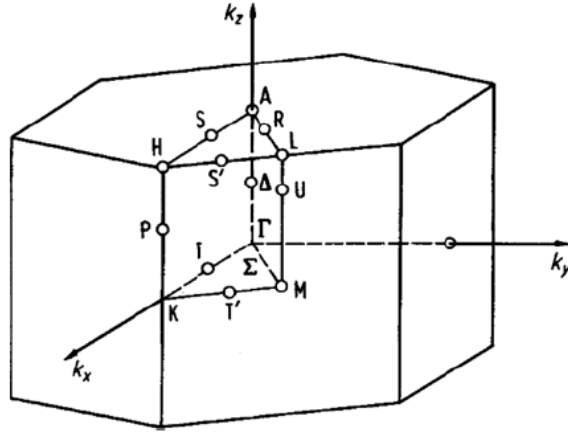


Figura 6: Representação da primeira zona de Brillouin para uma rede hexagonal mostrando os pontos de alta simetria característico desse tipo de banda. Figura extraída da referência [10].

Os fônons ópticos do ZnO no ponto Γ da primeira zona de Brillouin pertencem à seguinte representação irredutível [10-11]

$$\Gamma = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \quad (3)$$

Ambos os modos A_1 e E_1 são polares e dividem-se em fônons transversal (TO) e longitudinal (LO) ópticos com diferentes frequências devido ao campo elétrico macroscópico associado com os fônons LO. As forças de interação atômica de curto alcance causam anisotropia e por isso os modos A_1 e E_1 têm diferentes frequências. Como as forças eletrostáticas tendem a dominar a anisotropia em forças de curto alcance, o desdobramento TO-LO é maior do que o desdobramento A_1 - E_1 . Para as vibrações de rede com simetria A_1 e E_1 , os átomos se movem paralelamente e perpendicularmente a direção c , respectivamente. Ambos A_1 e E_1 são modos ativos tanto em espalhamento Raman quanto em Infravermelho. Os dois modos não polares inativos no infravermelho, os modos $[E_2^{(1)}, E_2^{(2)}]$, são ativos em Raman. Os modos B_1 são inativos tanto em espectros Raman quanto Infravermelhos, sendo observados apenas em medidas de Espalhamento de Nêutrons, e por isso são conhecidos por *modos silenciosos*.

Utilizando os dados de algumas referências bibliográficas [12-13], obtivemos os modos normais de vibração Raman ativos, que estão sendo mostrados na Tabela I a seguir.

Tabela I: *Fônons característicos do ZnO obtidos em espalhamento Raman. Valores em cm^{-1} .*

$E_2(\text{low})$	$2.E_2(\text{M})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$E_2(\text{high})$	PMP	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$	PMP	PMP
101	332	380	409	437	541	574	587	665	1123

A Tabela I apresenta os modos vibracionais do cristal de óxido de zinco, em notação irreduzível, com as suas respectivas frequências. O modo $2.E_2(\text{M})$ identificado por Calleja e Cardona [14] corresponde ao modo de vibração de segunda ordem do ZnO. Em geral, a assinatura do ZnO em espectros Raman é o modo $E_2(\text{high})$ cuja frequência do fônon é 437 cm^{-1} . Os modos ditos PMP são considerados por Kaschner et al. e Bundesmann et al. [12-13] como sendo possíveis modos de vibração devido a processos de multifônons.

As aplicações do ZnO estão se ramificando para vários campos das ciências exatas, biológicas e tecnológicas. Algumas propriedades de transporte quando o ZnO é dopado com materiais magnéticos, como exemplo o manganês, estão sendo avaliadas para futuras aplicações em Spintrônica [15]. Encontramos também o ZnO como camada de revestimento para sensores de gás [16] e para contatos semitransparentes em painéis solares [17-18]. Na área de pesquisa básica, nos últimos anos, dezenas de nanoestruturas de ZnO foram sintetizadas e suas propriedades ópticas e elétricas foram determinadas em termos da formação dessas estruturas. Alguns pesquisadores consideram o ZnO como sendo o precursor de uma das mais ricas famílias de nanoestruturas até hoje conhecida [19-21]. Recentemente, alguns estudos em ciências biológicas mostram que nanopartículas de ZnO podem ser eficazes também para a produção de papéis de parede com propriedades antibacterianas [22], e por ser um material de gap direto ele continua sendo utilizado na produção de dispositivos óptico-eletrônicos, tais como chaves ópticas e sensores [23].

1.3 Técnicas de Síntese e Deposição de Óxido de Zinco

Como um dos procedimentos mais comuns apresentados na literatura para a obtenção de ZnO, podemos destacar a deposição por vapor físico, na qual geralmente uma barra metálica de zinco com 99% de pureza é evaporada sobre os substratos por meio de feixe eletrônico e então a oxidação ocorre com o oxigênio presente no ar atmosférico. Há também as técnicas de deposição por reação química, que consistem na sintetização do ZnO a partir de uma reação química de materiais contendo zinco em ambientes ricos em oxigênio, usado em técnicas de deposição como em MOCVD

(*Metalorganic Chemical Vapour Deposition*), Sol-Gel e Pirólise. Nesta dissertação utilizamos a técnica de Pirólise com nebulizador ultrassônico, *Ultrasonic Spray Pyrolysis - USP*, bem conhecida na literatura, [7] e [24], e muito empregada para a deposição de diversos tipos de óxidos semicondutores, pois reúne boa qualidade e baixo custo, conforme veremos nas seções seguintes.

A Técnica de Pirólise com Nebulizador Ultrassônico (“Ultrasonic Spray Pyrolysis”- USP)

A técnica de deposição por nebulizador ultrassônico é uma das técnicas de deposição mais simples e de baixo custo, para a produção de revestimento de superfícies em grande escala, usadas em aplicações industriais. É uma técnica bastante empregada para a obtenção de filmes finos semicondutores transparentes como, por exemplo, o SnO₂, In₂O₃, ITO, Cd₂SnO₄ e ZnO conforme citados na referência [7]. A tabela II mostra uma relação qualitativa entre algumas das técnicas de deposição mais utilizadas para a produção de filmes finos semicondutores transparentes.

A partir desta percebemos que apesar de se tratar de uma técnica de deposição de baixo custo e que nem sempre gera filmes extremamente uniformes, a técnica de Pirólise com nebulizador pode ser usada para a obtenção de filmes com boa condutividade elétrica e transmissão óptica.

A técnica convencional está baseada na decomposição pirolítica de um material metálico dissolvido em uma solução líquida, e este é então vaporizado sobre um substrato pré-aquecido [7]. Esse método depende da hidrólise do metal sobre a superfície do substrato aquecido, geralmente de acordo com a seguinte reação:



onde M é algum metal hospedeiro tal como Sn, In, Zn ou outros e MCl_x é um cloreto desse metal. Devido a essa reação e pela reatividade do cloro o produto final da reação de pirólise é o óxido do metal e uma parcela de ácido clorídrico. No nosso caso utilizamos como solução precursora um sal orgânico de zinco ao invés do composto cloreto de zinco, para evitar a contaminação das amostras com cloro. Usando essa técnica, filmes com temperaturas de substrato menores do que 300 °C são amorfos enquanto que, para temperaturas mais elevadas ocorre uma oxidação total do material metálico e esses filmes tornam-se mais cristalinos [7] e [24].

Tabela II: Comparação entre as técnicas de deposição empregadas na fabricação de filmes finos semicondutores transparentes. Referência [7].

Técnica de deposição	Temperatura do substrato	Uniformidade	Reprodutibilidade	Custo	Condutividade elétrica	Transmissão óptica
CVD	Alta	Alta	Alta	Moderado	Moderada - excelente	Moderada - excelente
Nebulizador	Alta	Baixa	Moderada	Baixo	Moderada - excelente	Moderada - excelente
Sputtering	Baixa	Excelente	Excelente	Alto	Excelente	Excelente
Ablação por íons	Ambiente	Excelente	Excelente	Alto	Excelente	Excelente
Evaporação	Alta	Moderada	Moderada	Moderado	Moderada - excelente	Moderada

Geralmente o arranjo experimental para uso dessa técnica é o esquematizado na figura 7.

A Técnica de Deposição por Spray-Pirólise

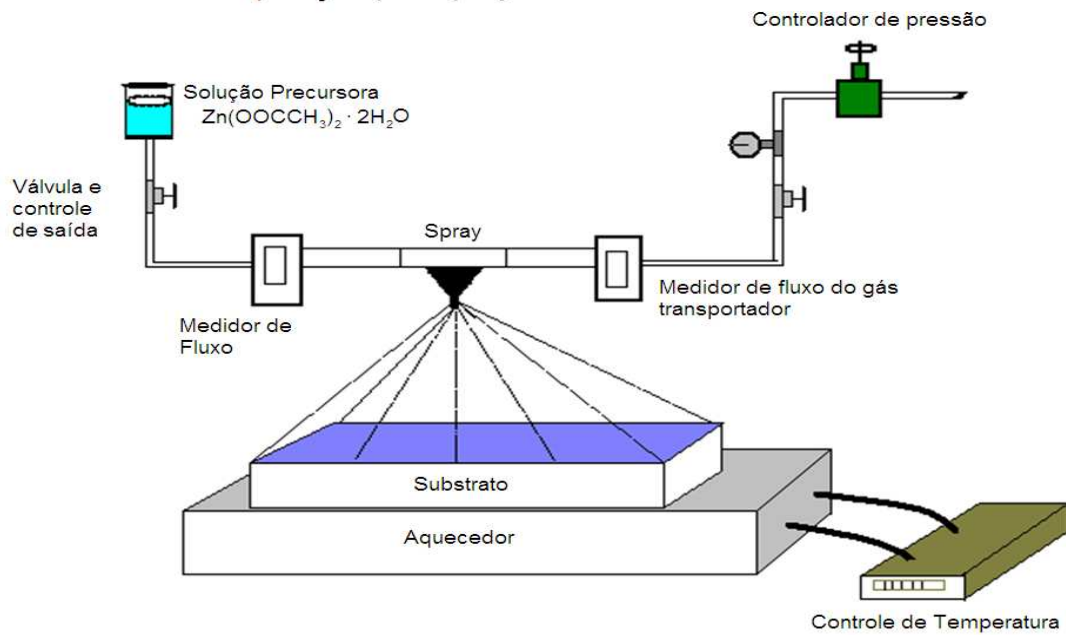


Figura 7: Técnica de deposição de Pirólise com nebulizador convencional (USP).

Observando a figura 7 vemos que nessa técnica a solução aquosa de acetato encontra um gás pressurizado, geralmente um gás inerte ou ar comprimido, o qual irá transportar as gotículas da solução da boca do nebulizador até o substrato. A distância entre a boca do nebulizador e o substrato irá aumentar o tamanho da área a ser revestida e a homogeneidade do filme está ligada principalmente à regulagem entre a pressão do gás transportador e o fluxo de solução que irá passar pelo nebulizador. O substrato pré-aquecido à temperatura de reação química recebe as gotículas de solução e a evaporação é muito rápida, considerando que geralmente as temperaturas de reação pirolítica são em torno de 400 °C [7]. No caso de utilizarmos um nebulizador que gere gotículas por cavitação da solução devido a vibração ultrassônica de um cristal piezolétrico na sua frequência de ressonância, como no caso do quartzo, temos certa modificação da técnica de pirólise com nebulizador e ela é conhecida na literatura em inglês por *Ultrasonic Spray Pyrolysis*, ou em português por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico.

1.4 O Reagente Acetato de Zinco Di-hidratado

O reagente químico acetato de zinco di-hidratado, cuja fórmula mínima é $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, consiste de microcristais de um sólido branco cristalino e possui um moderado odor de ácido acético. Esse sal orgânico tem sido utilizado para

determinação de pigmentação de materiais tais como o sódio, proteínas e como reagente de análise cromatográfica, assim como em reações para a obtenção de ZnO, e em medicina, forma a base do medicamento para o tratamento da “Doença de Wilson”, a qual consiste de uma absorção excessiva de cobre pelo organismo da pessoa.

Recentemente foram iniciados diversos estudos do sólido de acetato de zinco para a obtenção de um novo material não linear com aplicações em ciência de laser e tecnologia como cristais dobradores de frequência [25]. Os cristais de acetato de zinco di-hidratado são monoclinicos com grupo espacial C2/c, e geralmente cristalizam na forma de agulhas [26]. São polimorfos devido às moléculas de água presentes na sua estrutura e que de certa forma orientam a estrutura do acetato. Sua célula unitária possui quatro fórmulas mínimas e os seis vizinhos mais próximos dos átomos de zinco são quatro átomos de oxigênio e duas moléculas de água. A célula unitária é fortemente ligada por pontes de hidrogênio para a criação de folhas bidimensionais.

Alguns dos modos Raman característicos do acetato de zinco di-hidratado são [27] apresentados na tabela III a seguir.

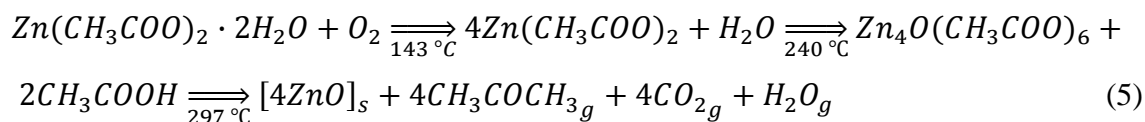
Tabela III: Modos normais de vibração do acetato de zinco di-hidratado. [27]

Modos	Acetato de zinco di-hidratado “ <i>bulk</i> ” (cm ⁻¹)
B _{1g} , (ZnO ₄)	229
A _g , (ZnO ₄)	264
ν _{sym} , (Zn-OH ₂)	415
E ₂ ^{high} , (Zn-O)	437
B _{2g} , (COO)	478
A _g , (COO)	696
A _g , (CC)	956

Na tabela III vemos alguns modos de vibração do acetato de zinco, juntamente com seus respectivos grupos de átomos vibrantes. Entre esses modos, temos o modo E₂^{high}, assinatura do ZnO, referindo-se a vibração da ligação Zn-O. A assinatura do acetato de zinco, segundo [27] são os modos A_g(COO) = 956 cm⁻¹ e A_g(CC) = 696 cm⁻¹.

Nessa dissertação utilizamos o acetato de zinco como reagente orgânico precursor para a obtenção de ZnO conforme feito na referência [24]. Nessa referência os autores obtêm ZnO a partir de reação pirolítica do sal orgânico acetato de zinco di-hidratado Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O. Eles descrevem a reação química de pirólise do sal a partir de

medidas de espectrometria de massa com variação de temperatura (TG-DSC-MS), (ver seção 2.5 para um entendimento sobre a técnica de caracterização por termogravimetria) obtendo:



A reação pirolítica de algum material é caracterizada pela decomposição dele por combustão com o oxigênio do ar atmosférico. Analisando a reação de pirólise do acetato de zinco mostrada acima, equação (5), vemos que ela se inicia à 143 °C quando a molécula de acetato perde a hidratação tornando-se acetato de zinco anidro. Continuando a reação de pirólise vemos que à temperatura de 240 °C começa a ocorrer uma nova mudança no material, havendo agora a decomposição do sal anidro e a obtenção de duas partes de ácido acético (CH_3COOH). Para temperaturas superiores a 297°C o sal orgânico rompe todas as ligações com os compostos de carbono e obtemos como produto final da equação de reação quatro partes de ZnO sólido, quatro partes de acetona no estado de vapor ($\text{CH}_3\text{COCH}_3_g$), quatro partes de gás carbônico (CO_{2_g}) e mais uma parte de água na forma de vapor. Portanto, após uma temperatura de pirólise de 297 °C o único produto da reação que permanece sobre o substrato segundo a referência é o ZnO, sendo que todas as outras partes evaporam para o meio.

1.5 Objetivos e Propostas

- ❖ O objetivo inicial desse trabalho é a obtenção de óxido de zinco a partir de uma reação de pirólise do sal orgânico de acetato de zinco di-hidratado conforme obtido na referência [24] e explicada em detalhes na seção 1.4 dessa dissertação.
- ❖ Estudar a influência dos elementos químicos presentes no sal orgânico, utilizado como reagente, sobre o resultado da obtenção de ZnO.
- ❖ Realizar a produção de filmes de ZnO usando a técnica de Pirólise com nebulizador ultrassônico. No nosso caso estamos propondo uma modificação na técnica de deposição USP com relação aos trabalhos encontrados na literatura para não somente obter filmes, mas também para a produção de partículas e

padrões morfológicos de ZnO tratados nesse trabalho por microestruturas de ZnO. A modificação da técnica será apresentada na seção 3.2.

- ❖ Para os filmes, otimizar a concentração de acetato para a produção de filmes mais homogêneos e estudar as mudanças de cristalinidade para filmes crescidos a diferentes temperaturas.
- ❖ Para as microestruturas, caracterizar morfológicamente e opticamente esses padrões auto-organizados crescidos sobre o substrato de silício.

Capítulo 2: *Técnicas de Caracterização*

O conhecimento de certos parâmetros como a qualidade do material em estudo e a cristalinidade da amostra, além da incorporação de impurezas pelo material a ser estudado, são os principais fundamentos para obtermos posteriormente uma correlação entre as propriedades morfológicas com suas propriedades ópticas e elétricas. Podemos citar como exemplo dessa dependência as propriedades elétricas e ópticas do ZnO para diferentes tipos de nanoestruturas obtidas por diversos pesquisadores [19] e [28].

No nosso caso estamos interessados em caracterizar morfológicamente e opticamente o acetato de zinco e o ZnO obtido pela pirólise do acetato de zinco, por isso iremos utilizar algumas técnicas de caracterização estrutural largamente empregadas na literatura e em diversas áreas das ciências. Para a caracterização óptica iremos estudar as propriedades de fotoluminescência tanto dos filmes quanto das microestruturas. A Espectroscopia Raman, que será tratada na seção 2.1, é um poderoso método de caracterização e de identificação química de amostras tanto inorgânicas quanto orgânicas, a partir de oscilações das redes cristalinas, nos dando a informação sobre ligações químicas presentes no material a ser estudado bem como a observação de defeitos estruturais do mesmo. A Difração de Raios-X, tratada na seção 2.2, nos exhibe, a partir das direções planares, informação sobre as orientações preferenciais e de cristalinidade da amostra a ser caracterizada. As imagens de microscopia óptica, seção 2.3, nos permitem a caracterização morfológica de materiais em escala micrométrica, fornecendo para nós a primeira visualização dos padrões morfológicos gerados e da uniformidade dos filmes a serem estudados. A microscopia eletrônica de varredura, apresentada na seção 2.4, será utilizada para uma observação mais detalhada das rugosidades e de padrões nas camadas do ZnO. Espectros de EDS (*Electron Dispersion Spectroscopy*) serão usados para um estudo qualitativo das amostras no que se refere à concentração de material e de possíveis dopantes presentes nas mesmas. Para um estudo mais concreto sobre a obtenção de ZnO a partir de uma reação pirolítica foram feitas medidas de Termogravimetria e análise térmica diferencial (*Simultaneous Differential Thermal Analysis - SDTA*) do acetato de zinco, seção 2.5, para uma comparação com trabalhos encontrados na literatura referindo-se a esse tipo de tratamento.

2.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido uma das principais técnicas empregadas para a caracterização química de moléculas e sólidos devido a sua versatilidade, uma vez que pode ser utilizada tanto para o estudo de materiais orgânicos quanto inorgânicos [29]. Além de ser uma ferramenta de grande poder para a medida dos modos vibracionais de moléculas e sólidos, a espectroscopia Raman nos dá informações sobre a simetria dos fônons do centro da zona de Brillouin de materiais cristalinos e também é possível estimar a densidade de estados vibracionais do material estudando-se espalhamento multifônons. Além de vibrações da rede, é possível obter-se espalhamento Raman relacionado a diversas excitações num sólido. Em suma, podemos estudar as transições eletrônicas interbandas, éxcitons e as interações elétron-fônon, por exemplo [30].

A espectroscopia Raman está baseada no fato de que quando uma radiação eletromagnética interage com um meio material existe a probabilidade de que haja espalhamento inelástico dessa radiação provocado pela perda (ou ganho) energética para fônons (ou excitações) da rede cristalina.

Inicialmente consideramos um meio infinito e isotrópico, com susceptibilidade elétrica χ . Quando esse meio é atravessado por um campo elétrico de uma onda eletromagnética plana, descrita por:

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = \vec{F}_i(\vec{k}, \omega) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (6)$$

sendo $\vec{F}(\vec{r}, t)$ o vetor de campo elétrico da onda incidente, então, uma polarização elétrica senoidal será induzida no meio,

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (7)$$

e sua frequência é a mesma da radiação incidente, enquanto que sua amplitude irá depender das propriedades do meio:

$$\vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) = \chi(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{F}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \quad (8)$$

Se o meio está em uma temperatura finita existem flutuações em χ devido às vibrações atômicas excitadas termicamente. Os modos normais de vibração são quantizados para fônons em um semicondutor cristalino. O deslocamento atômico

associado aos fônons $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ pode ser expresso por ondas planas, onde \vec{q} é o vetor de onda e ω_0 é a frequência eletrônica:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (9)$$

Essas vibrações atômicas irão modificar χ . Nós assumimos que as frequências eletrônicas características, as quais determinam χ , são muito maiores que ω_0 , por isso χ pode ser considerado como uma função de \vec{Q} . Isso é conhecido como aproximação quase-estática ou adiabática. Normalmente a amplitude dessas vibrações em temperatura ambiente é pequena se comparada ao parâmetro de rede e nós podemos expandir χ em Série de Taylor em $\vec{Q}(\vec{r}, t)$:

$$\chi(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}(\vec{r}, t)) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \chi \right)_{\chi_0} \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \quad (10)$$

com χ_0 sendo a susceptibilidade elétrica do meio material sem flutuações devido a vibrações térmicas. Substituindo a equação (10) na equação (8) obtemos:

$$\vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) = \left(\chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \chi \right)_{\chi_0} \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \right) \cdot \vec{F}(\vec{k}_i, \omega_i) \quad (11)$$

Porém, a partir da equação (7) temos:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \chi \right)_{\chi_0} \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \right) \cdot \vec{F}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (12)$$

Desprezando os termos superiores em segunda ordem na série de Taylor, e definindo:

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \left(\chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) \right) \cdot \vec{F}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (13)$$

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\left(\frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \chi \right)_{\chi_0} \vec{Q}(\vec{r}, t) \right) \cdot \vec{F}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (14)$$

temos que:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) \quad (15)$$

onde $\vec{P}_0(\vec{r}, t)$ é a polarização vibrando em fase com a radiação incidente e $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ é a polarização induzida pelo fônon ou outra flutuação similar. Ondas de polarização

também podem ser obtidas usando seus campos elétricos macroscópicos gerando fônons longitudinais ópticos. Para determinar a frequência e o número de onda de \vec{P}_{ind} nós escrevemos $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ como

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) &= \left(\left(\frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \chi \right)_{\chi_0} \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \right) \cdot \vec{F}_1(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \chi \right)_{\chi_0} \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cdot \vec{F}_1(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot [\cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\vec{k}_i - \\ &\vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)t]] \end{aligned} \quad (16)$$

Portanto, \vec{P}_{ind} consiste de duas ondas senoidais, uma onda desviada dita Stokes, na qual o vetor de onda é $\vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q})$ e a frequência é $\omega_S = (\omega_i - \omega_0)$, e uma onda chamada anti-Stokes, com vetor de onda $\vec{k}_{AS} = (\vec{k}_i + \vec{q})$ e frequência $\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_0)$.

As radiações produzidas por essas duas ondas de polarização são conhecidas como luz inelasticamente espalhada Stokes e anti-Stokes e geralmente tem intensidade muitíssimo menor que 1/1000 da intensidade da linha Rayleigh de frequência ω_i , figura 8 [5]. Como as frequências dos fônons são iguais à diferença entre a frequência incidente do fóton e a frequência espalhada, essa diferença é referida como frequência Raman, também conhecida por deslocamento Raman (“*Raman Shift*”). A diferença entre a intensidade das linhas Stokes e anti-Stokes na figura 8 é obtida por teoria de mecânica quântica do espalhamento Raman, onde a interação indireta entre o fóton da radiação incidente e o meio material faz com que o meio excite os elétrons para estados virtuais [31].

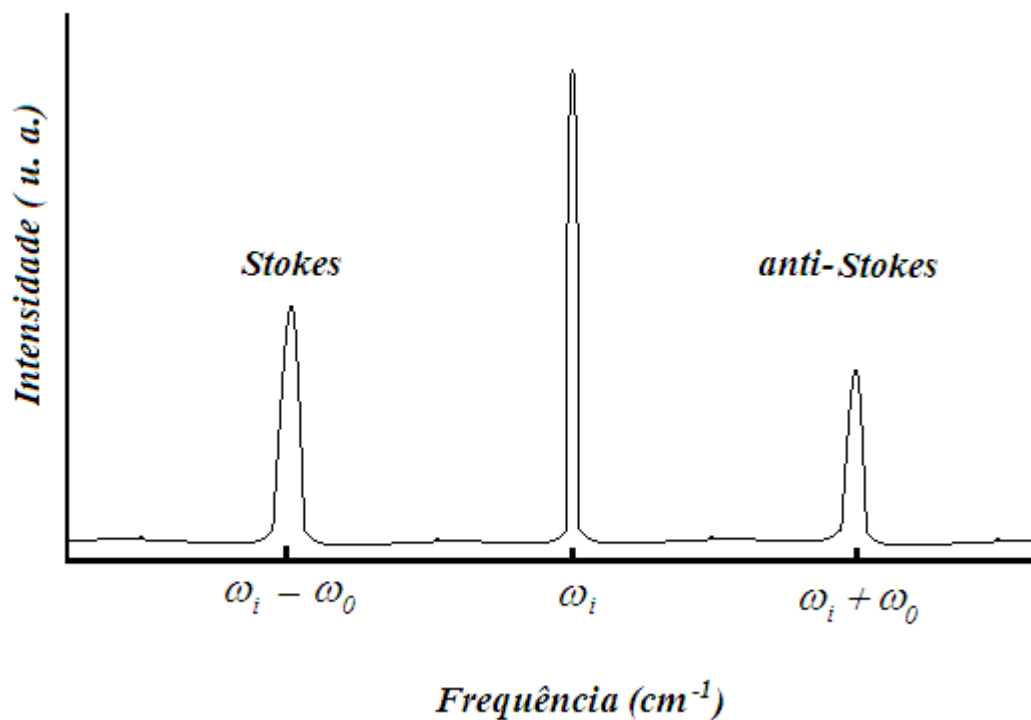


Figura 8: Esquema de espalhamento Raman para as frequências espalhadas Stokes e anti-Stokes, e o pico de espalhamento elástico de Rayleigh com frequência ω_i .

A figura 9 mostra essas transições para o caso Stokes (onde a radiação espalhada possui energia menor que a incidente), o espalhamento elástico Rayleigh e o espalhamento anti-Stokes (radiação espalhada com energia maior que a radiação incidente).

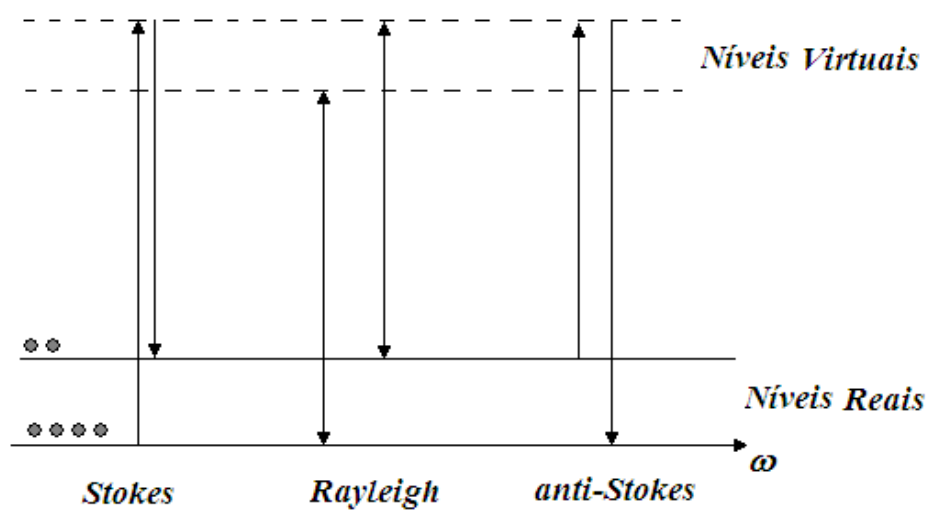


Figura 9: Possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman.

Consideramos um estado quântico com dois níveis, $|0\rangle$ e $|1\rangle$, no qual o nível $|0\rangle$ corresponde ao estado fundamental. Quando a radiação eletromagnética chega ao meio material, essa faz com que ele passe para um nível virtual de energia, conforme mostra a figura 9. Essa transição eletrônica virtual consiste em uma forma de espalhamento na qual as vibrações de rede são afetadas, e um fônon de rede é gerado como parte deste espalhamento. Quando os átomos estão no nível fundamental, parte da energia da radiação eletromagnética é conservada nesse fônon da rede cristalina e o sinal da radiação espalhada é menos energética, processo Stokes. Esse processo de espalhamento possui uma probabilidade muito maior de ocorrer do que o caso em que a radiação encontre já populado o nível $|1\rangle$, excite-o para um estado virtual e posteriormente decaia para o nível fundamental $|0\rangle$, gerando uma radiação espalhada com energia maior do que aquela da radiação incidente. Ou seja, o fônon da rede o qual já estava presente é aniquilado, caracterizando assim um processo anti-Stokes. Por isso temos que a intensidade Stokes é maior que a intensidade anti-Stokes (figura 8), resultado não óbvio se usarmos termos clássicos para responder essa pergunta. Tanto o vetor de onda quanto as energias são conservados no processo de espalhamento ($\vec{k}_s = \vec{k}_i - \vec{q}$) e $\omega_s = (\omega_i - \omega_0)$). Como resultado da conservação do momento temos que o vetor de onda dos fônons espalhados deve ser muito menor do que duas vezes o vetor de onda do fóton. Na prática temos que \vec{q} é geralmente da ordem de um centésimo do tamanho da primeira zona de Brillouin em um semicondutor. *Portanto, o espalhamento Raman para um fônon sonda somente os fônons muito próximos do centro da primeira zona de Brillouin* [5] e [29-33].

As Regras de Seleção e o Tensor Raman

A intensidade da radiação que é espalhada pode ser calculada por meio da potência média fornecida pela polarização induzida em uma determinada faixa de ângulo sólido. Para um espalhamento Stokes (no qual a energia espalhada é menor que a do fóton incidente) temos que a intensidade depende da polarização da radiação espalhada, \hat{e}_s , como $|\vec{P}_{ind} \cdot \hat{e}_s|^2$. Sendo a polarização da radiação incidente dada por \hat{e}_i , a intensidade espalhada I_s é proporcional à:

$$I_s \propto |\hat{e}_i \cdot \left(\frac{\partial}{\partial Q} \chi \right)_{\chi_0} \cdot \vec{Q}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s|^2 \quad (17)$$

onde \vec{q} é igual a zero para o espalhamento por um fônon. Essa expressão da intensidade de luz espalhada mostra que não haverá espalhamento Stokes se não existirem vibrações atômicas. Quantizando os modos vibracionais para fônons no espalhamento Stokes, a intensidade torna-se proporcional ao fator de espalhamento de Bose ($N_q + 1$), onde N_q é a ocupação do fônon e o fator um é para um movimento de ponto zero em conexão com o que ocorre com os fótons. Similarmente, o anti-Stokes deve ser proporcional à N_q e desaparece a baixas temperaturas, o que quer dizer que não existe energia para o ponto zero anti-Stokes.

Se assumirmos que \vec{Q} é o vetor de deslocamento de um dado átomo induzido pelo fônon, podemos introduzir um vetor unitário $\hat{q} = \vec{Q}/|\vec{Q}|$ paralelo ao deslocamento do fônon, o qual possui momento aproximadamente nulo para espalhamento por um fônon, e podemos definir um tensor de segunda ordem como

$$\bar{\mathfrak{R}} = \left(\frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \chi \right)_{\chi_0} \hat{Q}(\omega_0) \quad (18)$$

tal que I_s é proporcional a

$$I_s \propto |\hat{e}_i \cdot \bar{\mathfrak{R}} \cdot \hat{e}_s|^2 \quad (19)$$

com $\bar{\mathfrak{R}}$ sendo chamado o *Tensor Raman*.

Medindo a dependência da intensidade espalhada com relação à incidente e analisando também as polarizações das radiações incidente e espalhada podemos deduzir a simetria do tensor Raman e, portanto, a simetria do fônon Raman ativo. Assim sendo, podemos usar o espalhamento Raman para determinar ambas a frequência e a simetria dos modos dos fônons do centro da zona de Brillouin. Além disso, considerando o espalhamento por dois fônons, a densidade de estados do material também poderá ser estimada.

A primeira idéia que se tem do tensor Raman é que ele é um tensor simétrico, pois depende da variação da susceptibilidade elétrica, a qual é um tensor simétrico. *Como estamos considerando um meio homogêneo e não magnético, o tensor Raman é simétrico.* Outros requerimentos são impostos para o tensor Raman como o resultado da simetria do meio e dos modos vibracionais envolvidos no espalhamento. O resultado dessas simetrias é que a radiação espalhada desaparece para algumas escolhas predeterminadas das polarizações \hat{e}_i e \hat{e}_s dos feixes incidente e espalhado e as

geometrias de espalhamento. A essa dependência da polarização dos feixes com a geometria de espalhamento dá-se o nome de **Regras de Seleção** para o espalhamento e com isso podemos determinar as simetrias dos fônons Raman ativos da rede em estudo.

A quantidade medida frequentemente em um experimento de espalhamento é a eficiência de espalhamento η . Ela é definida como a razão entre a energia da onda eletromagnética espalhada dentro de uma faixa de ângulo sólido por unidade de intervalo de frequência dividido pela energia dos modos eletromagnéticos incidentes atravessando a área espalhadora na unidade de tempo. Nesse caso temos:

$$\eta = \left(\frac{\omega_s}{c}\right)^4 VL \left| \hat{e}_i \cdot \left(\frac{\partial}{\partial Q}\chi\right)_{\chi_0} \cdot \vec{Q}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s \right|^2 \quad (20)$$

com L sendo o comprimento de espalhamento. Se a amostra é transparente para a luz incidente, L é igual ao comprimento da amostra, caso contrário $L = (\alpha)^{-1}$, onde α é o coeficiente de absorção da amostra. E, $V = A \cdot L$ é o volume de amostra de onde esta sendo produzida a luz espalhada, com A sendo a área do feixe incidente.

2.2 Difração de Raios-X

A caracterização da estrutura de materiais por meio da técnica de Difração de Raios-X tem sido utilizada desde sua descoberta para a caracterização de diversos tipos de materiais na forma de pós, filmes finos e amostras espessas (*Bulks*). Não apenas para a determinação de cristalinidade e de análise estrutural, a Difração de Raios-X pode ser também empregada para estudar a estrutura de agregados policristalinos, determinação do diagrama de fase de ligas metálicas ou ligas metal-ametal, obtenção do parâmetro de rede indiretamente por meio da distância interplanar, estimar tamanho de grão e espessura de filmes, análise quantitativa de fases, transformações ordem-desordem em materiais e cálculos de tensão residual [9]. Nesta dissertação a técnica de Difração de Raios-X é empregada para a observação da cristalinidade das amostras de filmes e de estruturas obtidas com a fabricação por Pirólise com nebulizador ultrassônico.

A Difração de Raios-X está baseada na difração de radiação eletromagnética de comprimentos de onda da ordem de 10^{-10} - 10^{-12} m, por materiais cristalinos ou policristalinos. Por se tratar de uma radiação que possui comprimento de onda comparável à distância interplanar e até interatômica, o uso desse tipo de radiação para a determinação de parâmetros de rede de materiais e de distância entre planos cristalinos torna-se ideal.

Considerando que a difração corresponde à interferência entre feixes de radiação espalhada por plano de átomos paralelos, conforme a representação esquemática de feixes da figura 10 para raios incidentes r_1 e r_2 , podemos deduzir a equação que descreve a interferência construtiva dos feixes por:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (21)$$

com d sendo alguma distância interplanar do material em estudo (geralmente da ordem de 10^{-10} m, λ é o comprimento de onda da radiação de Raios-X incidentes e n é a ordem da difração. Essa equação (21) corresponde à famosa Lei de Bragg, que é a base para o estudo de distâncias interplanares e cristalinidade de materiais. Como geralmente estamos interessados na primeira ordem da difração, a equação (21) pode ser escrita por:

$$2d\text{sen}\theta = \lambda \quad (22)$$

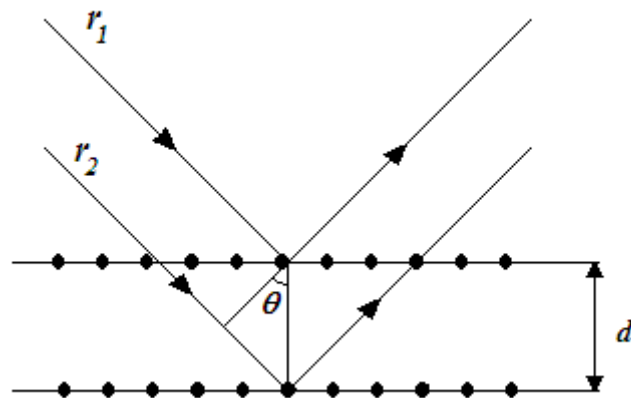


Figura 10: Representação de feixes de Raios-X para a Lei de Bragg.

A medida de Difração de Raios-X de uma amostra se dá por meio da varredura angular do feixe difratado (espalhado). Um detector recebe o feixe difratado e registra um gráfico Intensidade x Ângulo (2θ), chamado de difratograma. [9].

2.3 Microscopia Óptica (MO)

Neste trabalho a microscopia óptica foi uma das primeiras formas de caracterização morfológica dos filmes, partículas e estruturas obtidas por meio de imagens de campo escuro (pois eram mais simples de caracterizar devido a não apresentação de interferência) e foi a primeira motivação para estudar as estruturas de ZnO. Com a

microscopia óptica podemos observar objetos com tamanhos micrométricos e ampliá-los até 1000 vezes o tamanho original, limite máximo para esse tipo de aparelho.

O microscópio óptico é um instrumento que utiliza luz para fazer a ampliação da imagem de algum objeto ou espécime sobre a retina ou sobre um sistema de captação de imagens [34]. Os principais componentes do microscópio óptico para a formação da imagem são as lentes *objetiva* e *condensadora*. A primeira lente coleta a luz refletida pela amostra e forma uma imagem real ampliada no plano imagem intermediário próximo a lente ocular. Já a condensadora foca a luz proveniente da fonte de iluminação do microscópio sobre uma pequena área da amostra. Os microscópios ópticos mais modernos possuem um sistema de captação de imagens acoplado à lente objetiva, o qual forma a imagem em uma câmara CCD e transmite a informação para um computador acoplado ao sistema do microscópio.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) - *Electron Dispersion Spectroscopy*

Tem-se na microscopia eletrônica de varredura uma técnica apropriada para observar, analisar e explicar fenômenos que ocorrem em escalas com resolução nanométrica, pois possibilita aumento muito superior ao microscópio óptico, podendo chegar a 600 mil vezes de acordo com o material e com o sistema de produção do feixe eletrônico. Em microscopia de varredura a amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons sob potenciais de aceleração. Como resultado desta interação várias radiações são emitidas, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, Raios-X característicos e elétrons Auger. As radiações capturadas fornecem informações das características da amostra, como a topografia da superfície, a composição, a estrutura cristalográfica, entre outros.

Quando os elétrons primários, os quais são os elétrons do feixe, varrem a amostra, os sinais sofrem modificações em função de variações na superfície. As imagens de topografia da superfície da amostra são provenientes dos elétrons secundários obtendo imagens de alta resolução. Enquanto a imagem característica de variação de composição é feita por elétrons retroespalhados. A análise química da amostra se dá por meio dos Raios-X característicos emitidos pela mesma, devido à interação dos elétrons primários (elétrons provenientes do feixe) com a superfície.

Princípio de Funcionamento do MEV

A ampliação média da imagem no MEV é superior ao do Microscópio Ótico (MO) e inferior ao do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), porém o MEV tem a vantagem da alta resolução, facilidade de preparação das amostras, grande profundidade de foco e a combinação da análise microestrutural com a microanálise química.

Conforme mostra a figura 11, a coluna do microscópio é composta pelo “canhão de elétrons”, constituído por um cátodo, um cilindro de Wehnelt (colimadores magnéticos) e um ânodo, pelo sistema de focalização, unidade de varredura, câmara da amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem [35].

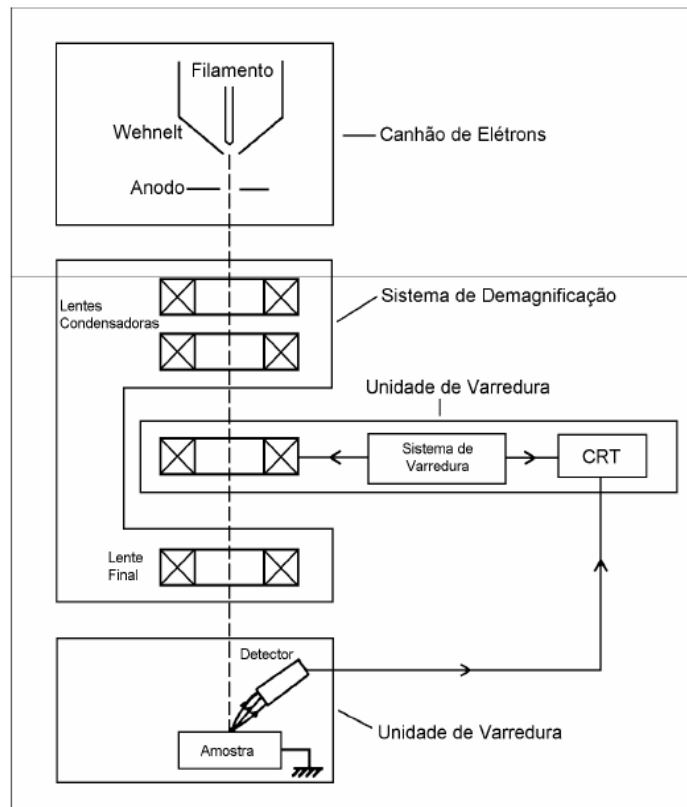


Figura 11: Diagrama esquemático representando o microscópio eletrônico de varredura.

O feixe de elétrons é emitido pela fonte de elétrons (cátodo) e acelerado por uma tensão de - 0,5 a - 30 kV aplicada entre o cátodo e o ânodo, o que forma um pequeno feixe de cruzamento (chamado de *crossover*) próximo ao ânodo de diâmetro em torno de 10 a 50 μm . Esse ponto que está sendo focalizado sobre a amostra, conhecido do inglês como “*spot size*”, é muito grande para produzir uma boa imagem. Por isso, o *crossover* é focalizado pelas lentes condensadoras e pela lente objetiva. É importante

que a imagem do primeiro foco (*crossover*) seja a menor possível porque a função das lentes condensadoras é tornar o feixe eletrônico que se afasta do canhão em um feixe o mais fino possível focado na superfície da amostra. O diâmetro do “*crossover*” é o ponto de partida para a colimação e focagem do feixe eletrônico sobre a amostra [36].

O filamento de tungstênio funciona pelo efeito termiônico de emissão dos elétrons, produzindo um feixe de alta densidade a uma temperatura de 2.427 °C, que é relativamente baixa em relação a sua temperatura de fusão 3.410 °C, resultando em uma baixa evaporação e maior tempo de vida. Apesar de existirem outras fontes emissoras como o Hexaborreto de Lantânio (LaB₆), e o *Field Emission Gun (FEG)*, com brilho mais intenso, a fonte de tungstênio ainda é a mais utilizada, devido ao baixo custo e bom desempenho. As fontes termiônicas têm a desvantagem de evaporarem e ter menor brilho. Já o FEG é um monocristal de tungstênio com forma de um fio e com ponta extremamente fina. Com isso, tem-se uma grande emissão de elétrons e uma elevada densidade de corrente, porém estas fontes necessitam de vácuo mais elevado do que as aquecidas.

A lente objetiva do MEV tem como principal papel focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico (eixo Z) da coluna. Como a lente objetiva é a lente mais potente do MEV, com uma intensa corrente fluindo através de suas bobinas, ela normalmente precisa ser refrigerada. Esta lente também contém as bobinas defletoras, as bobinas de correção do astigmatismo e a abertura final.

A formação de imagem no MEV depende da aquisição de sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Estas interações podem ser divididas basicamente em duas categorias: elástica e inelástica. O espalhamento elástico resulta do desvio do elétron incidente causado pela deflexão com o núcleo atômico da amostra ou com colisão com elétrons de camadas exteriores. Esse tipo de interação é caracterizado por perda de energia nula e mudança direcional de amplo ângulo do elétron espalhado. Elétrons do feixe incidente que são espalhados elasticamente por um ângulo maior que 90° são chamados de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electrons – BSE*) e possuem energia maior que 50 eV. O espalhamento inelástico ocorre devido a várias interações entre os elétrons do feixe incidente com os elétrons e núcleos da amostra. A quantidade de perda de energia depende se os elétrons da amostra são excitados individualmente ou coletivamente e depende da energia de ligação do elétron com o átomo. Essa excitação leva a geração de elétrons secundários (SE), que por

definição, possuem energias menores que 50 eV e podem ser usados para formar imagens ou analisar a amostra [37].

De acordo com a figura 12, além dos elétrons secundários e retroespalhados, outros sinais são produzidos quando o feixe de elétrons atinge a amostra, incluindo a emissão de Raio-X característico, elétrons Auger e catodoluminescência.

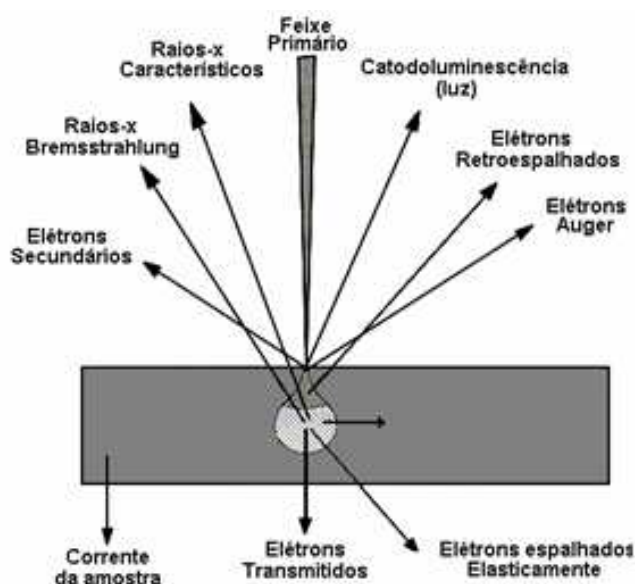


Figura 12: Diagrama esquemático dos sinais gerados por uma fina amostra após a incidência do feixe de elétrons primários.

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição.

Imagem por Elétrons Retroespalhados (ERE)

Os elétrons retroespalhados (ERE) são provenientes de colisões elásticas e inelásticas, onde a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra. A energia dos ERE varia de 50 eV até a energia do elétron primário. A maioria dos sinais é proveniente do espalhamento elástico com energia próxima a dos elétrons primários. Já

os EREs de alta energia resultam de uma colisão elástica e são provenientes da camada superficial da amostra. Os sinais resultantes de interações que acontecem no interior da amostra geram imagens com menor resolução que a imagem correspondente dos ES. Mas, a resolução também depende do material da amostra, ou seja, quanto maior o número atômico do material, maior a resolução. Para a detecção dos elétrons retroespalhados, existem dois tipos de detectores, o a base de cintilador, que é constituído de uma tela fluorescente, um tubo de luz e uma fotomultiplicadora, e os de estado sólido que consistem de uma junção p-n entre a objetiva e a amostra. Quando estes elétrons penetram no detector eles geram um fluxo de corrente, que é amplificado e tratado para produzir a imagem. No caso do EREs o mecanismo de contraste é feito por *contraste de composição*, onde a emissão dos elétrons retroespalhados está relacionada com o número atômico do material da amostra. Este mecanismo de contraste possibilita distinguir em uma imagem regiões com diferentes composições, além de ter informações sobre a topografia da amostra, devido a emissão dos EREs depender do ângulo de incidência do feixe de elétrons primários com a superfície da amostra.

Microanálise por Energia Dispersiva

A energia do fóton de Raios-X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie, onde a radiação característica fornece informações sobre a composição da amostra. Na espectroscopia por energia dispersiva (EDS) os Raios-X característicos dos elementos químicos pertencentes à amostra em estudo são distribuídos por um espectro em ordem de energia, normalmente medido do elemento com menor número atômico para o elemento de maior número atômico.

A microanálise é uma forma para a análise química, de materiais orgânicos e inorgânicos, pela identificação dos Raios-X emitidos pela amostra, e é possível realizar a análise de regiões de até 1 μm de diâmetro. A detecção dos Raios-X pode ser feita pela medida de EDS ou pelo comprimento de onda da radiação (WDS). Os Raios-X gerados na interação do feixe com a amostra são de duas formas, Raios-X contínuos e Raios-X característicos. Na radiação contínua quando um elétron com determinada energia é desacelerado na interação com a amostra, a energia perdida aparece na forma de radiação como um fóton de Raios-X. Para a formação do espectro contínuo os

elétrons do feixe incidente perdem diferentes quantidades de energia durante as colisões até o elétron chegar ao repouso. Para a radiação característica o elétron do feixe incidente interage com os elétrons das camadas mais internas, ocasionando a ejeção do mesmo e deixando uma vacância na camada, sendo esta diferença de energia na transição entre as camadas, característica de cada átomo, liberada de duas formas: *processo Auger*, uma transição não radioativa causando a emissão de um elétron com energia cinética específica, e o *processo de Raios-X característicos* no qual a transição é radioativa e a diferença de energia surge como um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica.

2.5 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial Simultânea (SDTA)

A termogravimetria (TG-“*Thermogravimetry*”) é uma técnica de análise composicional de amostras, usando como parâmetro de medida a porcentagem de massa perdida de algumas miligramas dessa amostra em função do aumento da temperatura. Essa técnica de medida de perda de massa é empregada tanto no estudo de reações químicas (degradação, oxidação) quanto físicas (evaporação, sublimação) e tem por objetivo a análise de estabilidade térmica e dinâmica de decomposição da amostra para uma variação de temperatura. Entretanto, processos nos quais não ocorre a mudança de massa não são detectados pela TG e por isso medidas de calorimetria diferencial de varredura (cujas siglas em inglês são DSC) podem ser elaboradas simultaneamente com relação à caracterização por TG, para realização de uma análise dos processos termoquímicos envolvidos nessa TG.

A caracterização por DSC (“*Differential Scanning Calorimetry*”) nos indica as possíveis cristalizações e as formações de novos materiais por meio da análise dos picos exotérmicos e endotérmicos provenientes da amostra durante a medida da TG. Algumas técnicas semelhantes ao DSC são também bastante empregadas no estudo desses processos termoquímicos, entre elas está a Análise Térmica Diferencial (“*Differential Thermal Analysis*” – DTA).

A Análise Térmica Diferencial (DTA) consiste em obter os picos exotérmicos e endotérmicos de uma amostra por variação da temperatura sofrida por ela no momento em que ocorre a TG. Isso é devido ao fato que a amostra quando libera ou absorve calor tende a variar a temperatura interna dela, e esta temperatura é diferente da temperatura

de tratamento térmico ao qual ela está sendo submetida para estudo da termogravimetria.

Para a caracterização dos vapores que saem das amostras devido ao tratamento térmico realizado durante a TG podem ser elaboradas medidas de espectrometria de massa (MS), a qual indica os picos referentes à evaporação dos solventes orgânicos por meio da análise dos pontos de ebulição de materiais conhecidos, gerando assim uma medida sistemática sobre as reações químicas em relação à temperatura, as quais a amostra submetida à TG está sofrendo.

2.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência é um dos principais métodos não destrutivos de caracterização óptica de uma amostra. Sua grande eficiência faz com que ela seja usada para a determinação de estados quânticos eletrônicos de materiais, análise da energia da banda proibida (“*Energy Band Gap*”) e de ligação do par elétron-buraco, ou seja, a energia do éxciton (“*Exciton Energy*”) em semicondutores. O processo de absorção de energia e emissão de fótons por decaimento eletrônico tem feito com que inúmeras pesquisas envolvendo propriedades quânticas da matéria e a obtenção de dispositivos re-emissores de luz tivessem êxito.

A fotoluminescência é um efeito de natureza quântica onde radiação eletromagnética com energia $h\nu_0$, figura 13, excita um determinado material que estava inicialmente no nível fundamental ou algum nível mais estável, fazendo com que o elétron popule níveis de energia mais energéticos e instáveis. Após um determinado tempo de relaxação, ocorre o decaimento do elétron para o nível fundamental, gerando com isso uma radiação eletromagnética característica dessa transição eletrônica. A essa radiação emitida pela amostra denominamos luminescência.

No caso de semicondutores (ver figuras 1, 2 e 3 do Capítulo 1), temos que a energia necessária para a excitação corresponde a energia de gap direto dele, por isso a necessidade de uma fonte com energia acima da energia de gap da amostra precisa ser usada. Quando o semicondutor possui bandas referentes a dopantes, temos ainda a luminescência devida a esses dopantes. No caso de termos defeitos intrínsecos, ocorre certo distanciamento entre os níveis de energia para pontos localizados do material, isso faz com que a energia de gap e conseqüentemente a luminescência do semicondutor variem.

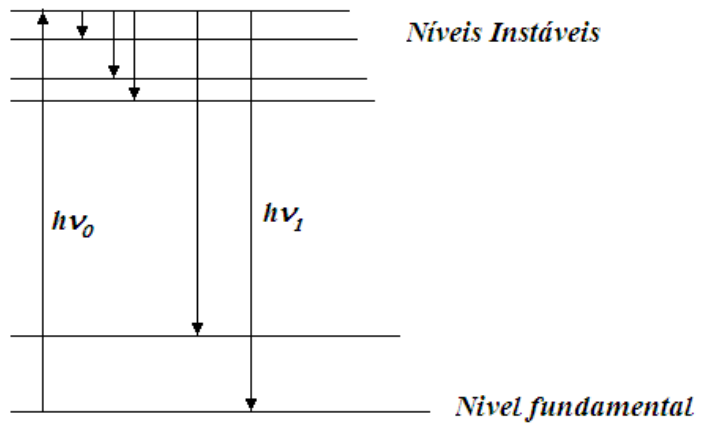


Figura 13: Transições possíveis para o decaimento radioativo de elétrons na fotoluminescência.

Capítulo 3: *Procedimento Experimental*

Após uma breve descrição das técnicas a serem empregadas, começamos o procedimento experimental para a obtenção de filmes e microestruturas de ZnO sobre o substrato de silício. Neste capítulo iremos abordar de forma sistemática todos os passos dados por nós desde a obtenção do acetato de zinco e análise do mesmo até os produtos finais.

3.1 Análise do Acetato de Zinco Di-hidratado

Para seguir uma ordem linear de ideias, antes de estudarmos o ZnO propriamente dito, inicialmente iremos fazer uma análise do reagente químico *Acetato de Zinco di-hidratado* ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) grau P.A, fabricado pela indústria Labsynth de São Paulo.

Como uma primeira análise do acetato adquirido, fizemos medidas de EDS do pó cristalino para a observação dos elementos químicos presentes na amostra e que poderiam agir como dopantes no produto final. As medidas de EDS foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná com a supervisão do Professor Doutor Ney Mattoso do Departamento de Física. Utilizamos o sistema de obtenção de sinal de EDS da empresa *Thermo Noran* e para a obtenção do espectro o *Software Noran System Six*. O detector de EDS usado é um detector feito de silício da marca *Pioneer* e está acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo *JSM-6360LV Scanning Electron Microscope* (300 mil vezes) com filamento de tungstênio, resolução máxima de 3 nm e trabalhando em um regime de alto vácuo, 10^{-6} Torr. O potencial de aceleração do qual os elétrons estavam submetidos para a medida de EDS e as imagens de microscopia eletrônica de varredura era de 20 kV.

Com o intuito de compararmos a reação química do acetato obtida e descrita pela reação de pirólise da equação (5) realizada por Zao et al. [24], também foram elaboradas medidas de TG-SDTA para uma amostra inicial de 37,8658 mg de acetato de zinco, variando a temperatura de 30 à 600 °C a uma taxa de 10 °C / min, e em atmosfera de O₂ sobre um fluxo constante de 150 µL de O₂ / min. Foi utilizado a atmosfera controlada de O₂ para termos a máxima quantidade de ZnO possível. Essas medidas de TG-SDTA foram feitas usando um TG/SDTA 851e METTLER-TOLEDO, do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas - Lamir, sob a coordenação do Professor Doutor José

Manoel dos Reis Neto da Universidade Federal do Paraná, com o auxílio da analista Clarice Marchese.

Em seguida, fizemos o tratamento térmico de amostras do pó de acetato de zinco a temperaturas de 150 °C e de 400 °C para observação dos efeitos do tratamento térmico no pó e também para auxiliar na interpretação dos resultados do TG-SDTA. Para isso, utilizamos um forno tubular do Grupo de Pesquisa de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da UFPR sob a responsabilidade do Professor Doutor Ivo Alexandre Hümmelgen.

Após isso, realizamos medidas de Espectroscopia Raman e de Difração de Raios-X das amostras do pó de acetato de zinco à temperatura ambiente (RT), a qual o acetato de zinco está ainda di-hidratado, a 150°C (acetato anidro) e a 400 °C (possível óxido de zinco). As medidas de Difração de Raios-X do pó de acetato a 150 °C foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação – Lorxi da Universidade Federal do Paraná sob a supervisão do Professor Doutor Irineu Mazzaro, utilizando um Difratorômetro de Raios-X da marca Shimadzu XRD-7000. A Difração de Raio-X do pó de acetato à temperatura ambiente e do pó de ZnO foram realizadas no Lamir utilizando um Sistema de Difractometria de Raios-X, modelo PW-1830, marca PHILIPS ANALITICAL usando como fonte de radiação a linha Cu K α .

As medidas de espectroscopia Raman tanto do pó de acetato de zinco quanto da caracterização dos filmes e estruturas foram feitas no Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), sob a supervisão do Professor Doutor Edilson Silveira (UFPR) e do Professor Doutor Fernando Iikawa (Unicamp) utilizando um espectrômetro triplo modelo Jobin-Yvon 64000 com sistema de obtenção de sinal a partir de uma câmera CCD resfriada com auxílio de nitrogênio líquido a uma temperatura de - 120 °C. Como fonte de luz monocromática, utilizamos um laser de Ar³⁺ nas linhas de emissão de 514,5 e 488,0 nm.

3.2 Técnica USP Modificada

Em nosso estudo, propomos uma mudança no esquema da técnica de USP (Ultrasonic Spray Pyrolysis), para a deposição ser feita sobre o substrato à temperatura ambiente e, posteriormente à deposição, realizar o tratamento térmico, pirólise, do material. O objetivo disso seria reduzir ainda mais o custo desse tipo de experimento, sem a necessidade de um gás carregador, pois não precisaríamos nos preocupar com a

convecção térmica das partículas sobre o substrato e com isso evitar aumento delas devido a essa convecção.

Um esquema do nosso sistema de USP está representado na figura 14.

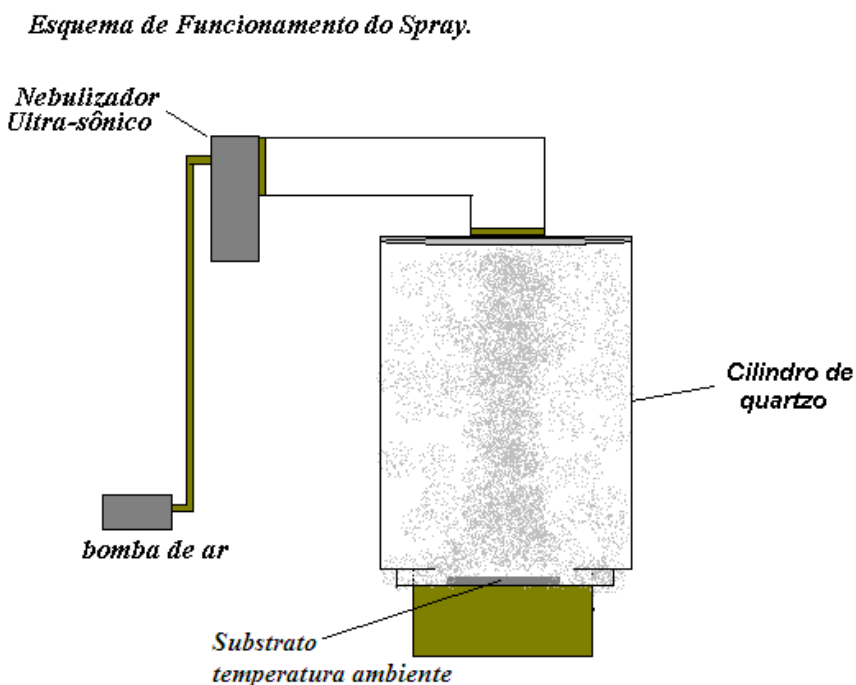


Figura 14: Esquema do equipamento para a técnica de pirólise com nebulizador do nosso laboratório (USP modificado).

Observando o esquema do equipamento de USP modificado, figura 14, vemos que esse aparelho é uma simplificação do aparato da figura 7, para o uso da técnica. Aqui não utilizamos nenhum gás transportador e mantemos fixa a distância entre a saída das partículas e o substrato. A distância é fixada para ser de 17,6 cm, que é o tamanho do cilindro de quartzo. O cano que transporta as partículas para a parte superior do cilindro de quartzo, proveniente do nebulizador é maleável, e então conseguimos fazer com que a geometria fosse tal que somente as partículas mais leves e, conseqüentemente, menores, conseguissem passar pelo cano e encontrassem o substrato. Também fizemos dos lados do substrato, saídas de ar do cilindro para evitar o acúmulo de gotículas na região interna e assim aumentar o tamanho de grão durante a deposição. A região onde é depositado o substrato consiste de um pequeno aquecedor de baixa potência (a temperatura máxima obtida por nós foi de 147 °C utilizando como medidor um multímetro acoplado a um termopar tipo K) que foi utilizado somente para serem feitas as análises de tamanho das partículas conforme será descrito a seguir.

Como análise do nosso sistema de nebulização, elaboramos um estudo do tamanho das partículas geradas por ele com relação à temperatura do substrato, à dependência da concentração aquosa utilizada como solução precursora e ao tempo de deposição. Foram realizadas medidas do tamanho das partículas com relação ao tempo de deposição, variando o tempo de uma até quatro horas usando uma concentração molar de 1 M de acetato de zinco em água bidestilada obtida do Laboratório de Nanoestruturas para Sensores - LaNSen, da Universidade Federal do Paraná, sob a supervisão do Professor Doutor Wido Herwig Schreiner. Usamos como substratos, vidro de lâminas para microscópio óptico (somente para critério de teste) e Si(111) cedidos a nós pelo Professor Doutor Dante Homero Mosca, da Universidade Federal do Paraná. Este procedimento foi feito para o substrato à temperatura ambiente (RT) e à temperatura de 147 °C. Como o nosso nebulizador é muito delicado para trabalhar por um período grande de tempo, as deposições foram repartidas em horas. Depois de uma hora de deposição, o substrato com o material era deixado secar a temperatura ambiente e após isto, mais uma deposição era feita sobre ele até conseguirmos alcançar as 4 horas de deposição sem o desgaste do aparelho.

Para a análise do tamanho das partículas de ZnO com relação à concentração molar de acetato de zinco, deixamos como padrão o tempo de deposição de meia hora e variamos a concentração de acetato de zinco para 0,05 M; 0,3 M; 0,5 M; e 4,0 M (concentração máxima obtida por nós). Essa análise foi feita para a temperatura do substrato de 147 °C e como o interesse seria o estudo dos aglomerados de ZnO, antes da análise das partículas essas amostras foram tratadas termicamente a 400 °C. Após esse procedimento, imagens de microscopia óptica das partículas e dos possíveis filmes granulares gerados foram feitas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos – Labnano da Universidade Federal do Paraná, sob a supervisão do Professor Doutor Carlos Maurício Lepiński. A análise das imagens de microscopia óptica do tamanho médio das partículas foi feita usando o programa de computador *Image Tools* [38] criado por S. Brent Dove do Centro de Ciências de Saúde da Universidade do Texas, San Antonio UTHSCSA, Copyright UTHSCSA 1996-2002 e distribuído de forma gratuita pelo site da universidade.

Fizemos medida de perfilometria do filme com espessura considerada ideal usando um perfilometro marca VEECO do Grupo de Pesquisa de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos. Após esse estudo inicial sobre o acetato de zinco e sobre a técnica de

deposição, podemos passar agora para a formação das estruturas e filmes de óxido de zinco que é a parte principal desse trabalho.

3.3 Preparação de Amostras

Com o intuito de obtermos diferentes morfologias de ZnO sobre o substrato, nós utilizamos duas concentrações aquosas diferentes de acetato de zinco. Também fizemos duas limpezas distintas do substrato de silício, para observar as possíveis modificações na morfologia das estruturas de ZnO obtidas. Esses parâmetros serão relacionados nessa seção começando com a limpeza do substrato de Si(100) e posteriormente na obtenção e critério para a escolha das concentrações molares utilizadas para a produção de filmes e de estruturas de ZnO.

Limpeza do Substrato de Silício

Realizamos a limpeza do Si(100) de duas formas, as quais transformamos em limpezas-padrão para as nossas medidas. A primeira foi a limpeza de resíduos orgânicos e inorgânicos presentes na superfície dos substratos, mergulhando-os por aproximadamente 5 minutos na acetona (CH_3COCH_3) grau P.A., indústria Labsynth e depois no álcool isopropanol, $(CH_3)_2CHOH$, grau P.A. da mesma indústria, o qual agiu como um removedor dos resíduos inorgânicos e do resto da acetona presente na superfície. Posteriormente esses substratos foram enxaguados em água ultrapura mili-Q, obtida do Laboratório de Sensores Orgânicos pelo aparelho Direct-Q fabricado pela Milipore, e deixados secar a temperatura e pressão ambientes. Após esse tratamento eles possuíam uma superfície hidrofílica e de certa forma rugosa gerada pelo óxido de silício SiO_2 , que se encontra na superfície do silício [39].

A segunda maneira foi a limpeza com álcool isopropanol e em seguida mergulhamos os substratos por aproximadamente 15 segundos no ácido fluorídrico (HF 40%) para realizar um ataque químico e remover a camada de óxido de silício que fica presente sobre o substrato, deixando assim a superfície hidrofóbica.

Concentrações Utilizadas

A massa molecular do acetato de zinco obtido através da soma das massas atômicas da sua fórmula mínima $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ é de P.M: 219,51 u.m.a. o que

corresponde à massa de um mol desse material. A concentração molar **M** de um material corresponde à quantidade de moles de soluto por litros de reagente, cuja dimensão é de [moles /litro]. A equivalência de mols em gramas corresponde a 1 mol de acetato de zinco = 219,51 gramas.

Utilizamos nesse trabalho duas concentrações, a de 0,275 gramas de acetato de zinco diluídos em 25 mL de água, o que corresponde a uma concentração molar de 0,05M e a de 2,75 g de acetato de zinco em 25 mL de água, a qual corresponde a uma concentração de 0,5 M. A razão para o uso dessas duas concentrações será explicada no que segue.

Filmes de ZnO

Para a obtenção de filmes granulares utilizamos como base a concentração molar mencionada na referência [24] que foi de 0,5 M, a qual segundo nossos resultados foi demonstrada ser uma boa concentração como resultada das partículas geradas pelo nebulizador. Nessa referência é otimizada a concentração de acetato de zinco para realizar um estudo das propriedades ópticas e elétricas de ZnO dopado com nitrogênio, o qual age como um dopante tipo-p do ZnO e que é estudado para o possível desenvolvimento de LEDs (diodos emissores de luz) e de lasers de ZnO. Adicionamos a essa solução 0,50 mL de ácido acético glacial CH_3COOH , grau P.A., obtido da empresa Labsynth, para evitar que o hidróxido de zinco se precipite. Esse procedimento aumenta a solubilidade de acetato na água deixando a solução mais limpa [7] e [40]. Usamos como solvente água bidestilada e água ultrapura mili-Q.

Estruturas Micrométricas de ZnO

Para a obtenção das estruturas de ZnO utilizamos uma concentração de 0,05 M. Usamos como base a referência [21], a qual utilizou essa concentração molar para a produção de nanoesferas de ZnO e estudou a eficiência de campo de emissão delas para possível utilização do ZnO em transistores de efeito de campo (conhecido como *MOSFET*). A esta solução também adicionamos 0,50 mL de ácido acético glacial para evitar a precipitação de hidróxido de zinco. Como solvente utilizamos unicamente água mili-Q. Usamos essa concentração para que somente alguns pontos dos substratos fossem depositados com as gotículas da solução de acetato, para evitar as correlações entre os aglomerados e para que não causasse a saturação de material sobre o substrato.

3.4 Produção de Filmes e Microestruturas de ZnO

Filmes

Inicialmente todos os substratos de silício foram limpos conforme a segunda maneira citada na seção 3.3 na parte referente à limpeza de substratos, a qual, além dos resíduos orgânicos, foi retirada também a camada de óxido de silício do substrato. Isso porque foi constatado por nós que existe uma melhor aderência e uniformidade do filme quando realizada essa forma de limpeza. Todas as deposições foram realizadas imediatamente após a limpeza do substrato e com estes a temperatura ambiente (RT). Após a deposição dos filmes e a evaporação espontânea do solvente, foram realizados os tratamentos térmicos das amostras. Estabelecemos como padrão o tempo de tratamento térmico de uma hora para cada amostra.

Para estudarmos posteriormente as propriedades estruturais e ópticas dos filmes, realizamos as seguintes análises:

Fizemos filmes espessos (“*bulk*”) de acetato de zinco fazendo uma deposição de quatro horas, nos mesmos termos da análise feita para o tamanho de partículas de ZnO descrita na seção 3.2, onde essa deposição de quatro horas foi repartida para não desgastar o nebulizador. Após isso, nós realizamos o tratamento térmico das amostras variando a temperatura de 100 °C até 400 °C. Este procedimento foi feito para os dois tipos de água utilizados por nós.

Depois disso, realizamos deposições *em atmosfera de acetato de zinco*, onde fizemos filmes com quatro horas de deposição e durante o tratamento térmico foram colocados aproximadamente 2,0 g de acetato de zinco di-hidratado, em forma de pó, junto ao forno tubular e próximo ao substrato. Fizemos um estudo do aumento da qualidade do filme para esse caso, utilizando como temperaturas de tratamento térmico 400 °C e 450 °C. Medimos a espessura do filme a 400 °C para compará-la com a espessura de filme obtida para o caso o qual não ocorre essa atmosfera de acetato.

Referindo-se à análise dos filmes, empregamos medidas de EDS para alguns deles, de forma a obter os elementos presentes e possíveis dopantes. Realizamos medidas de Difração de Raios-X e de micro-Raman, utilizando os mesmos aparelhos usados para a análise do acetato, descritos na seção 3.1. Fizemos a análise do tamanho dos cristalitos e dos parâmetros de rede do ZnO encontrados nos filmes tratados a 400 °C, com a colaboração do Professor Doutor Kleber Daum Machado, o qual nos sugeriu e calculou

o tamanho de grão (cristalito) e determinou os parâmetros de rede usando o método de Rietveld, o qual é um poderoso método analítico para a determinação da estrutura de materiais policristalinos [41].

Por fim, realizamos medidas de fotoluminescência de alguns dos filmes para determinar a energia de gap ' E_g ' (equação 1), característica do nosso semicondutor. Para isso utilizamos um laser de He-Cd com linha de emissão no ultravioleta, comprimento de onda de 325 nm e para a varredura do sinal usamos um espectrômetro duplo modelo Spex 1200. A óptica de coleção foi feita por lentes de quartzo para evitar absorção do sinal pelas lentes. Essas medidas foram realizadas no Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) da Unicamp com a supervisão do Professor Doutor Fernando Iikawa.

Microestruturas de ZnO

Para a produção de microestruturas utilizamos os dois tipos de limpeza citados no início da seção 3.3, pois estamos interessados em compreender a dependência dessa morfologia obtida com relação à hidrofobicidade do substrato de silício. O tempo de deposição foi fixado para uma hora e imediatamente após a deposição os substratos foram colocados no forno pré-aquecido à temperatura de 400 °C, antes que houvesse a recristalização do acetato de zinco. Também aqui foi fixado um tempo de uma hora para o tratamento térmico. Fizemos um estudo da dependência desses padrões morfológicos, para os substratos com e sem a camada de óxido de silício, com relação a uma temperatura de recozimento, de 400, 450 e 500 °C por um período de tempo de uma hora.

Caracterizamos as microestruturas utilizando imagens de microscopia óptica e eletrônica. Posteriormente, espectros de EDS foram realizados para a caracterização dos materiais presentes nessas estruturas. Para uma das estruturas características, realizamos uma varredura de elementos químicos presentes em uma determinada região do substrato, de modo a obter a quantidade atômica de átomos de diferentes elementos químicos dopantes que poderiam estar agindo na formação da estrutura. Realizamos medidas de Difração de Raios-X de dois tipos típicos de estruturas geradas sobre o substrato de silício com a remoção da camada de óxido de silício e sem essa remoção, conforme a limpeza explicada anteriormente. A seguir, realizamos medidas de micro-Raman das várias partes das estruturas, de forma a obter os modos normais de vibração, dopantes e cristalinidade das estruturas para cada um dos pontos da amostra medidos.

Por fim, determinamos a energia de gap, bem como a energia da banda de defeitos intrínsecos dessas estruturas por meio de medidas de fotoluminescência.

Capítulo 4: *Resultados e Discussões*

Iniciamos a parte sobre os resultados e discussões fazendo um estudo do nosso nebulizador, que foi utilizado na produção dos filmes e microestruturas, e respondemos o porquê de termos utilizado os substratos à temperatura ambiente. Em seguida, fazemos uma análise qualitativa do pó de acetato de zinco usado como reagente e determinamos os dopantes presentes, os quais são característicos desse tipo de deposição. Depois, apresentamos por meio de imagens de microscopia óptica e eletrônica os filmes e estruturas obtidos por nós. Para os filmes realizamos a caracterização e demonstramos a maneira de como obter filmes de alta qualidade estrutural e óptica utilizando um sistema de nebulizador a frio como feito nesta dissertação. Para as microestruturas, fazemos a caracterização estrutural e óptica, a qual nunca foi mostrada antes na literatura para esse tipo de padrão morfológico, crescido aleatoriamente sobre o substrato de silício.

4.1 Sobre a Técnica USP Modificada

Começamos por determinar as condições ideais de tamanho de partícula e temperatura para conseguirmos menores partículas de material, em termos da concentração de acetato utilizada, tempo de deposição e da temperatura do substrato.

As imagens de microscopia óptica (figura 15) mostram a correlação entre as partículas depositadas por um tempo variando de uma hora até quatro horas, para o substrato à temperatura ambiente.

Observando a figura 15 notamos que a concentração de partículas sobre o substrato aumentou de forma bastante significativa com o tempo de deposição. Para os períodos de deposição de duas e uma horas, figuras 15(a) e 15(b), existiam apenas partículas sobre o substrato, enquanto que para o período de três e quatro horas, figuras 15(c) e 15(d), vemos que as partículas já estão interligadas e um filme espesso foi gerado. Nos filmes depositados por três e quatro horas vimos a formação de tensão mecânica sobre a superfície do filme, provocando o ressecamento e trincas em algumas partes dos mesmos.

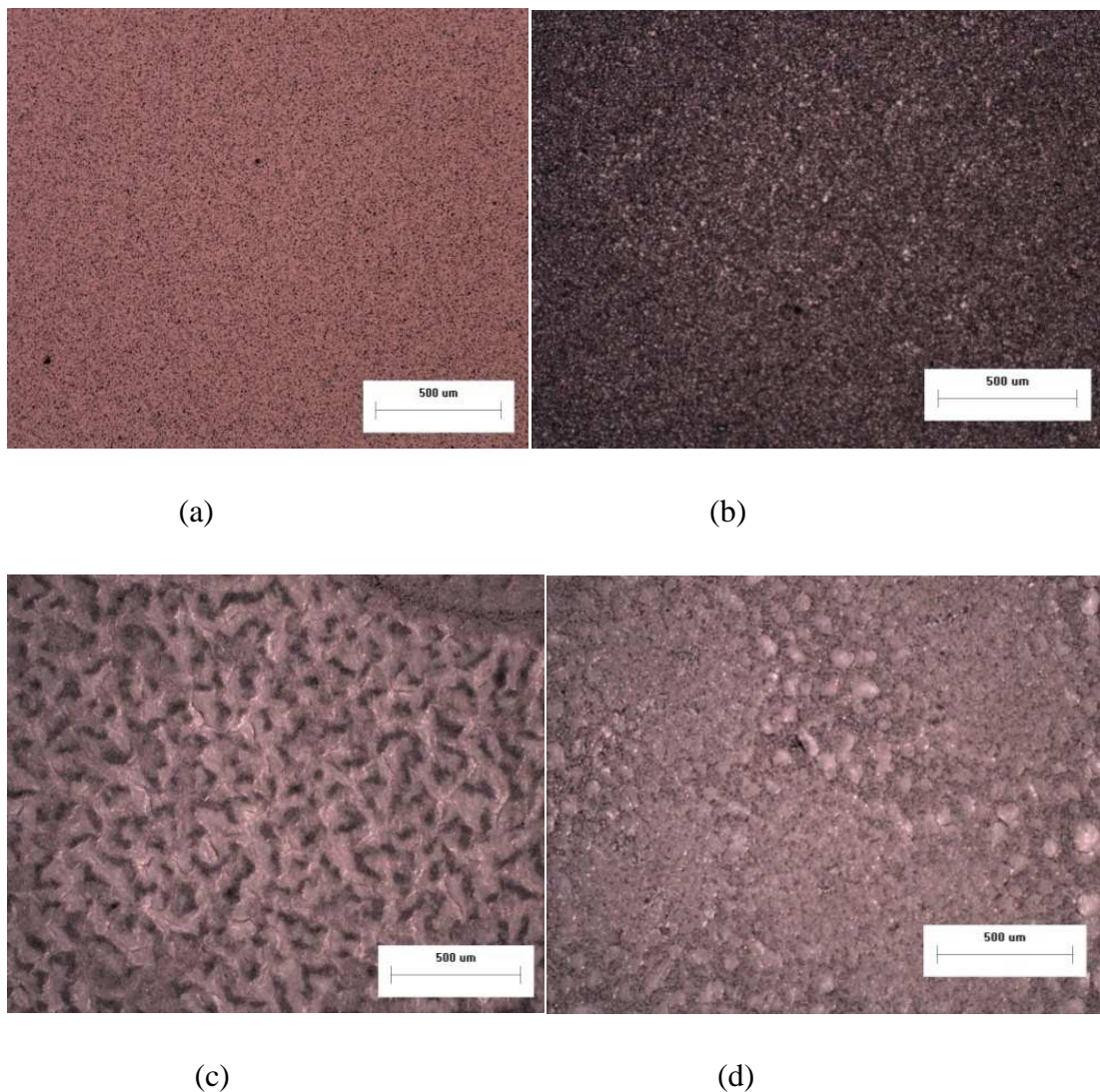


Figura 15: *Imagens obtidas dos filmes de ZnO depositados à temperatura ambiente sobre Si(111) em função do tempo de deposição. O tempo de deposição variou de (a) 1 hora de deposição; (b) 2 horas; (c) 3 horas e (d) 4 horas de deposição.*

Apesar de esse estudo ter sido realizado apenas para a obtenção do tamanho das partículas em função do tempo de deposição, utilizamos esse método para posterior geração de filmes espessos e, de certa forma, homogêneos. Esse método de deposição de evaporação de uma em uma hora gerou padrões de correlação [42] entre as partículas sobre o substrato, conforme obtido na figura 15(c), devido à relaxação de superfície, na qual as gotículas da solução aquosa caem sobre as partículas já formadas previamente sobre o substrato. O material diluído na água difunde sobre essas partículas de forma a aumentar o tamanho das partículas e a correlação entre os grãos vizinhos. Com o aumento no tempo de deposição para quatro horas vemos menores rugosidades porque já está saturado o substrato fazendo com que o filme seja mais homogêneo. Medidas de

perfilometria dos filmes depositados por 4 horas mostram uma espessura de filme da ordem de 2 μm .

Fazendo a análise do tamanho das partículas e comparando com partículas depositadas para o mesmo período de tempo sobre substrato aquecido fizemos o gráfico a seguir, que indica o tamanho médio das partículas em função do tempo de deposição.

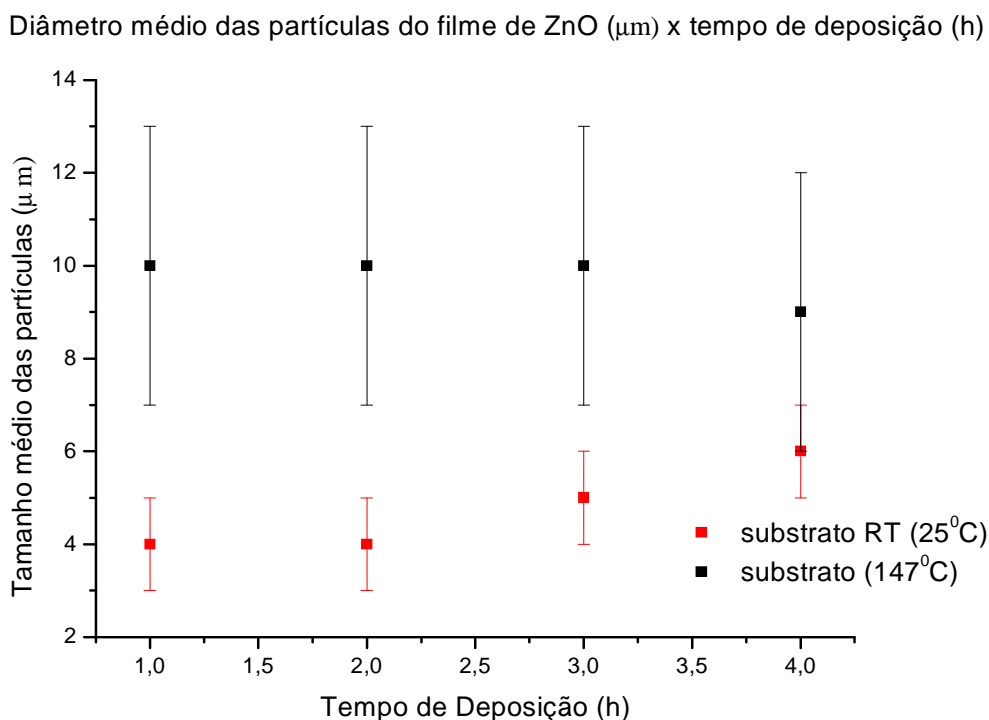


Figura 16: Gráfico do tamanho das partículas em função do tempo de deposição para as amostras depositadas a temperatura ambiente (RT) e a 147 °C.

A partir do gráfico (figura 16) podemos observar que as partículas depositadas a temperatura ambiente ficaram com tamanho médio de aproximadamente 4,5 μm para todos os tempos de deposição citados, enquanto que, as partículas depositadas sobre substratos aquecidos tiveram tamanho médio de aproximadamente 10,0 μm , praticamente o dobro do tamanho. Isso pode ser explicado devido à grande convecção térmica que havia dentro do tubo de quartzo (ver esquema do nebulizador, figura 14), quando o substrato era aquecido, o que fazia com que somente as partículas com tamanhos suficientemente grandes conseguissem vencer a convecção e chegar ao substrato. A barra de erro aleatório nessa medida foi obtida pelos limites extremos da dispersão em torno do valor médio da medida do diâmetro das partículas observadas por

microscopia óptica. Podemos notar também que o tamanho das partículas não ultrapassou $15,0\ \mu\text{m}$ tanto para um substrato à temperatura ambiente quanto para temperatura de $147\ ^\circ\text{C}$. Contudo, as partículas depositadas à temperatura ambiente tinham menor dispersão em torno do valor médio, haja vista a largura da sua barra de erros, enquanto que a barra de erros das depositadas sobre o substrato aquecido é maior. Portanto, desse gráfico podemos interpretar que em substrato frio, o tamanho médio das partículas não varia muito com relação ao tempo de deposição, quando em comparação com aquelas depositadas a substrato aquecido a $147\ ^\circ\text{C}$.

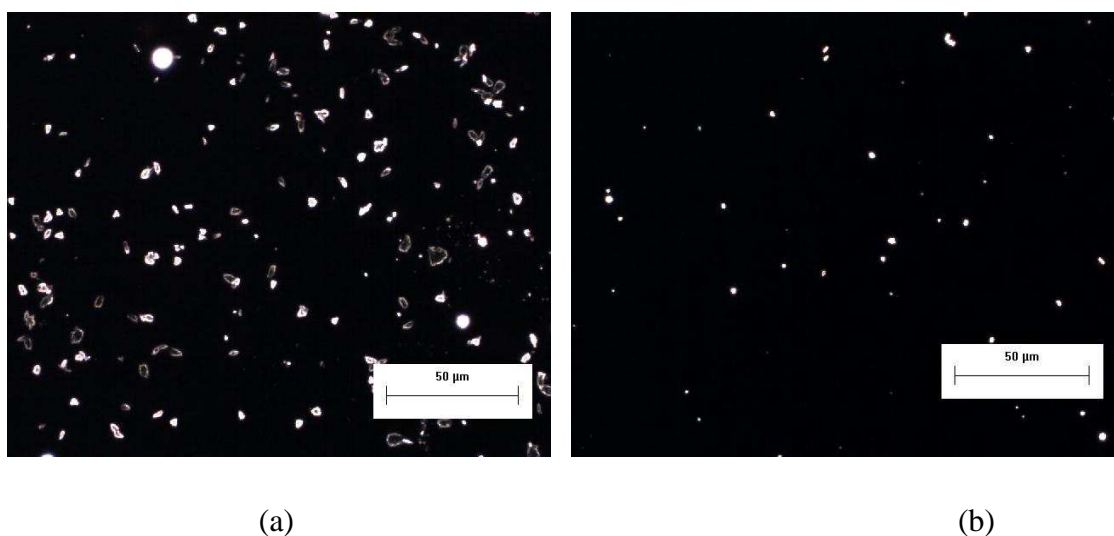


Figura 17: Exemplos das imagens de microscopia óptica de algumas das partículas de ZnO obtidas em substratos de vidro (a) com uma concentração de $4\ \text{M}$ e sobre silício (b) utilizando a concentração de $0,5\ \text{M}$.

Após a análise da dependência do tamanho das partículas com relação ao tempo de deposição realizamos a produção de partículas de ZnO sobre vidro comum, lâminas de microscópio, figura 17(a), a critério de teste, para determinação do tamanho de partículas e encontramos a formação de cristalitos de ZnO sobre o substrato. Em seguida, realizamos a deposição sobre substrato de silício utilizando diferentes concentrações (citadas na seção 3.2), obtendo partículas sobre o substrato conforme exemplificado para o caso da concentração de $0,5\ \text{M}$ na figura 17(b). As imagens de microscopia óptica foram realizadas em campo escuro para facilitar a análise e comparação entre as imagens. Analisamos as imagens com o programa *Image Tools* [38] e a partir daí determinamos o diâmetro médio das partículas como função da concentração molar, figura 18, lembrando que nesse caso, utilizamos o substrato

aquecido a 147 °C. Usamos o substrato aquecido, pois já sabíamos pelo resultado da figura 16, que as partículas ficariam maiores do que no caso do substrato à temperatura ambiente, então teríamos um limite superior para o tamanho das partículas.

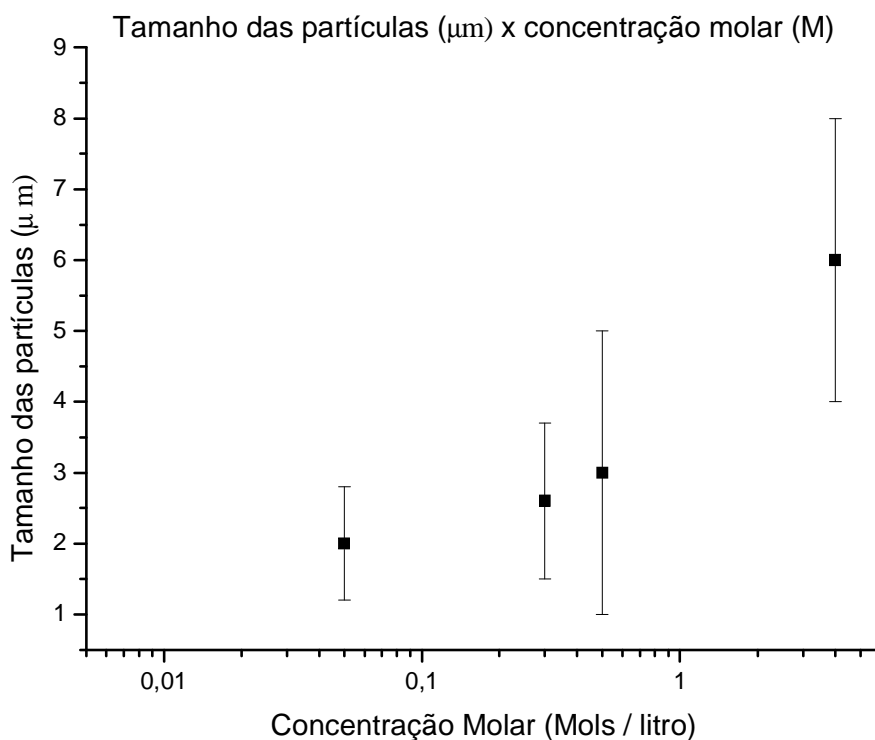


Figura 18: Gráfico do tamanho das partículas de ZnO em função da concentração molar. As amostras foram depositadas à temperatura de 147 °C e depois foram tratadas termicamente a 400 °C. O tempo de deposição para cada amostra foi fixado em 30 min.

Analisando a figura 18 percebemos certa similaridade no tamanho médio das partículas para as concentrações de 0,05 M, 0,3 M e 0,5 M, tomando apenas por base as barras de erro aleatórios das medidas. Para a concentração de 4,0 M o valor médio do tamanho das partículas ficou acima das demais. Dessa análise podemos concluir que qualquer uma das três primeiras concentrações poderia ser usada no experimento, com tamanho médio de aproximadamente 3,0 μm. Contudo, a taxa de evaporação, por parte do nebulizador, para a concentração de 0,05 M era aproximadamente o dobro da taxa das outras duas concentrações, o que geraria filmes com baixa qualidade. Isso porque o aparelho nebuliza mais facilmente as soluções pouco concentradas e notamos que para essa concentração de 0,05 M a taxa de evaporação para um tempo de 1 hora correspondia a uma quantidade de solução dentro do reservatório do nebulizador duas

vezes maior do que para as concentrações de 0,3 e 0,5 M. Entretanto, para a formação de microestruturas essa concentração (de 0,05 M) se mostrou ideal, por ser uma solução de muito baixa concentração, favorecendo a formação de ilhas sobre o substrato, quando realizada a pirólise imediatamente após a deposição.

4.2 Análise do Reagente Acetato de Zinco Di-hidratado

Como primeira análise do pó de acetato, apresentamos o espectro de EDS e suas respectivas concentrações atômicas relativas, figura 19.

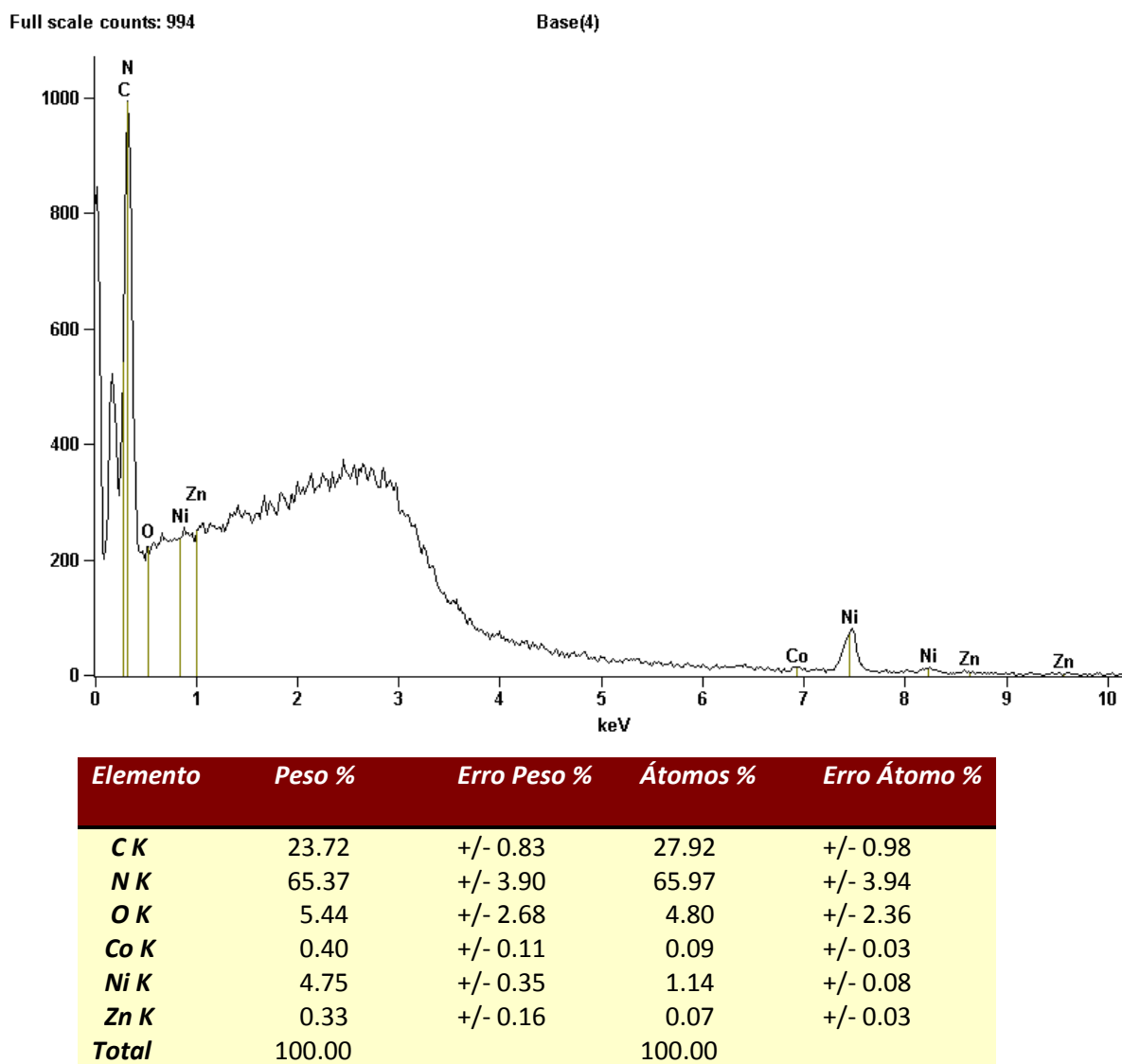


Figura 19: Espectro de EDS e porcentagem quantitativa dos elementos químicos pertencentes ao pó de acetato de zinco di-hidratado.

A partir da figura 19 podemos identificar os elementos químicos presentes na fórmula mínima do acetato de zinco di-hidratado $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, exceto o hidrogênio pois possui absorção muito baixa e não é detectável em espectros de EDS, e além deles, os picos característicos das transições eletrônicas de nitrogênio, níquel e cobalto. Esses elementos extras foram considerados como produtos secundários oriundos da empresa a qual sintetizou o acetato e serão estudados como possíveis dopantes do material. No caso do nitrogênio, existe ainda a possibilidade de que ele tenha sido obtido por adsorção por parte do sal orgânico quando em contato com o ar atmosférico ou por defeito substitucional na estrutura do acetato de zinco. Observando a tabela de valores do EDS da figura 19 vemos que existe uma quantidade muito grande de átomos de nitrogênio na região onde foi medido o EDS. Outro resultado é que não foi detectada uma quantidade significativa de zinco na amostra do pó de acetato. Isso se deve ao fato de que o Zn ocupa uma porcentagem pequena na molécula de acetato conforme veremos adiante e também na eficiência do detector de silício utilizado para medir o EDS. Para contrastar com esse resultado fizemos medidas de Fluorescência de Raios-X da amostra do pó de acetato de zinco di-hidratado no Lamir e obtivemos a presença exclusiva de zinco na amostra. Conforme iremos apresentar mais tarde nos espectros de EDS dos filmes observaremos boa concentração de Zn nas amostras. Como a medida de EDS é um resultado gerado principalmente por átomos que estão na superfície do material, desses espectros vamos levar em conta principalmente a existência dos elementos químicos na amostra. Uma análise das quantidades atômicas relativas de cada material será mostrada, porém uma análise mais precisa sobre dopagem será demonstrada via medidas de Espalhamento Raman e de Difração de Raios-X. Após a análise do EDS realizamos medidas de TG-SDTA as quais nos proporcionaram o gráfico da figura 20.

Observando a figura 20 da termogravimetria, vemos que ocorre uma perda de massa de 16,4 %, entre 57 °C e 100 °C, da massa inicial de acetato que era de 37,8658 mg, conforme citado no procedimento experimental. Juntamente com essa perda de massa, o espectro de SDTA apresenta um pico endotérmico bem largo em 105 °C, começando em 65 °C e se estendendo até 155 °C, o que indica que essa perda de massa corresponde à desidratação por parte do sal orgânico, incluindo aí a perda da molécula de água intrínseca, tornando o acetato anidro.

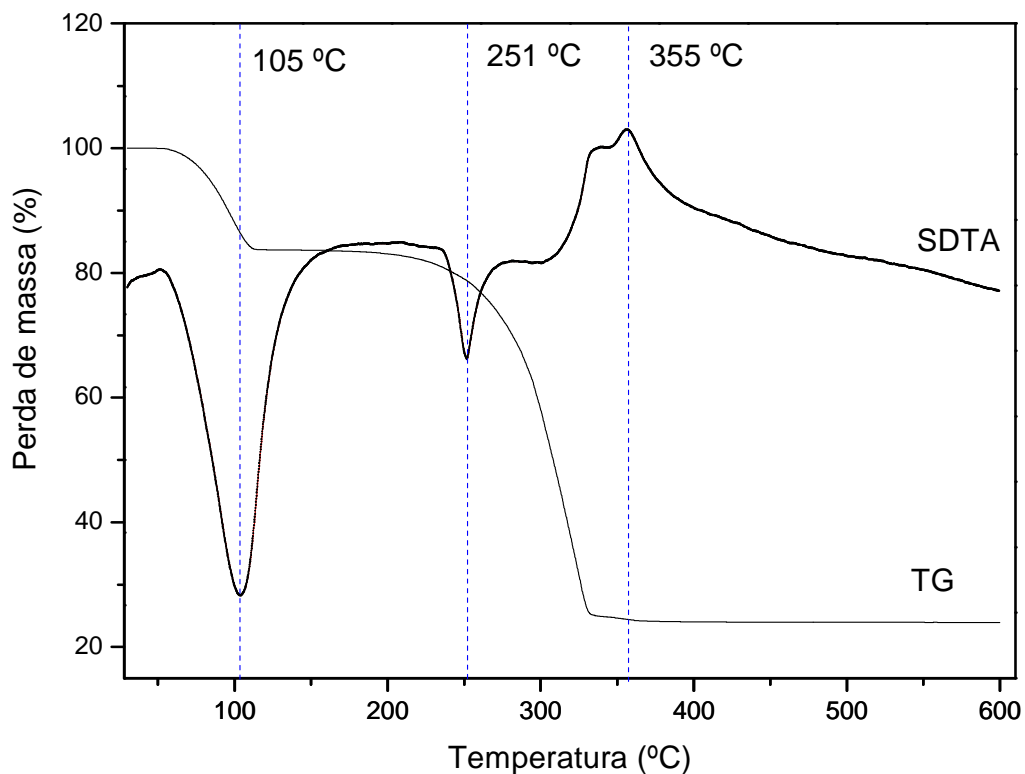
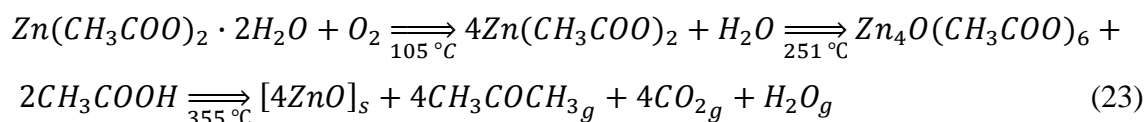


Figura 20: Análise de TG-SDTA do Acetato de Zinco di-hidratado para uma variação de temperatura de 30 - 600 °C aumentada a uma taxa de 10°C/min. As escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG em preto e em vermelho temos a curva de SDTA da amostra. Na curva SDTA os processos endotérmicos são representados como os vales enquanto que processos exotérmicos são representados por picos.

Continuando a observar o diagrama de TG, vemos que outra grande perda de massa, agora muito mais acentuada, começa a aparecer entre 221 °C e 335 °C, fazendo com que mais 60% da massa inicial de acetato seja perdida. Enquanto isso surge um novo pico endotérmico, em aproximadamente 251 °C, na curva de SDTA. Esse pico endotérmico foi identificado na referência [24] e representa o ponto de fusão do acetato de zinco anidro $Zn_4O(CH_3COO)_6$. A perda de massa obtida na TG referente ao pico no gráfico de SDTA mostra a decomposição química do material. A partir de 335 °C não vemos mais nenhuma variação de massa, deixando um total de aproximadamente 9 mg de material resultante, ou seja, 76,4% do acetato foi consumido durante a reação de pirólise. Isso poderá esclarecer o fato de termos uma pequena concentração de Zn na tabela do EDS da figura 19. Entretanto, na curva de SDTA ainda existe um largo pico

exotérmico com máximo em 355 °C. Medidas de Difração de Raios-X da amostra do pó tratado termicamente a 400 °C mostram como único material presente o óxido de zinco policristalino. Então, podemos imaginar que esse pico largo é devido a decomposição final dos materiais orgânicos e da cristalização do ZnO na atmosfera de O₂. Com base nisso podemos escrever a equação (5) em termos da nossa análise por



A figura 21 mostra o espectro Raman do pó de acetato de zinco di-hidratado à temperatura ambiente. Analisando o espectro Raman do pó de acetato de zinco, vemos que existe um grande ruído de fundo, relacionado provavelmente a fluorescência do material. Neste gráfico estão relacionados os picos característicos ao acetato de zinco di-hidratado obtidos pela referência [27] e apresentados na tabela III da seção 1.4. Como assinatura do acetato di-hidratado temos os modos, A_g = 695 cm⁻¹ correspondente ao modo vibracional da ligação COO da molécula e A_g = 956 cm⁻¹ referente a vibração CC. O gráfico interno à figura corresponde a uma ampliação da parte onde se encontram os modos B_{1g} = 229 cm⁻¹ e A_g = 264 cm⁻¹, muito fracos para distinção observando somente o espectro de 120-3000 cm⁻¹. O modo adicional em 1460 cm⁻¹, também corresponde a um modo do acetato para a vibração do COO, obtido pela referência [43]. Também é observado no espectro o pico em 2937 cm⁻¹ referente a ligação CH₃ [44].

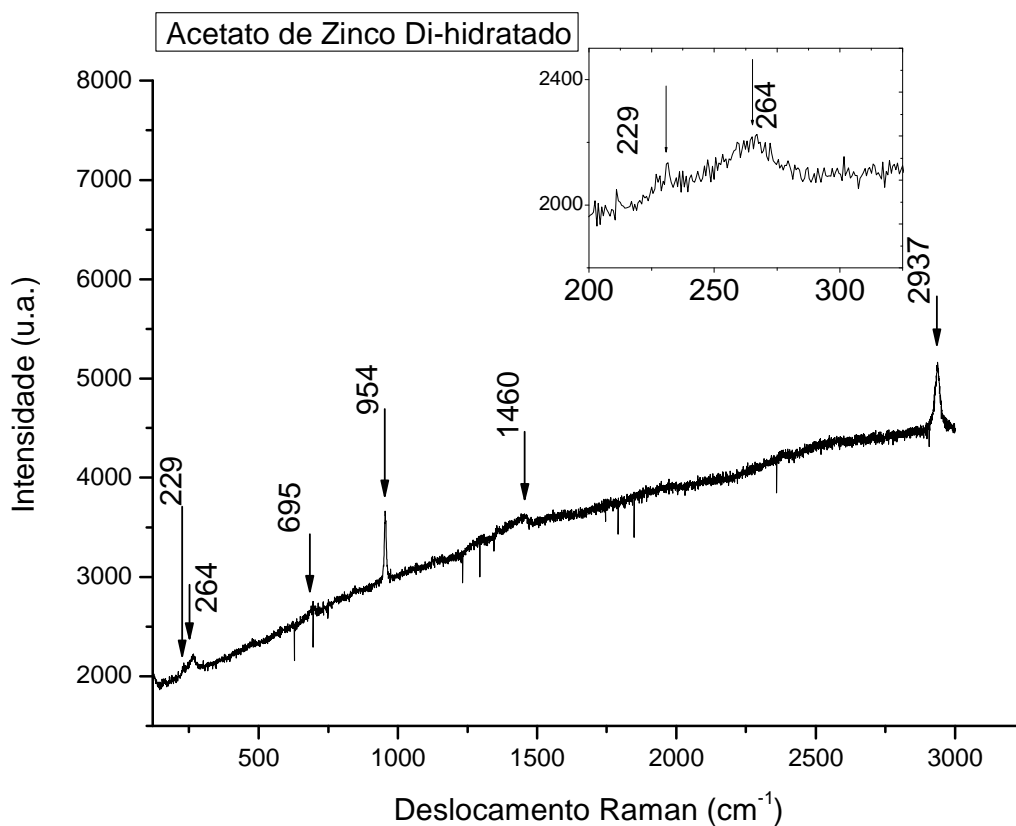


Figura 21: Espectro Raman do acetato de zinco di-hidratado para um intervalo em frequência de $100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Identificado com base nas referências [27], [43] e [44].

Para uma possível remoção de parte da água presente na nossa amostra realizamos o tratamento térmico do acetato de zinco à temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. A figura 22 corresponde ao espectro Raman do Acetato de Zinco anidro, obtido a partir desse tratamento térmico a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do pó de acetato de zinco por uma hora. Conforme mostra a análise de TG-SDTA, figura 20 e equação 16, após esse período no forno, o sal orgânico perde grande parte da água e somente a parte anidra do acetato permanece presente. Com base na referência [43] obtemos os modos 188 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 477 cm^{-1} , 622 cm^{-1} e 1358 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} e 2937 cm^{-1} (assinalados pelas setas vermelhas) além daqueles presentes na figura para o acetato de zinco di-hidratado (setas azuis), figura 21. Esses outros modos são também referentes ao acetato de zinco e são característicos das vibrações dos grupos de elementos pertencentes à estrutura do acetato. Também foi encontrado o modo adicional de 2705 cm^{-1} referente ao modo da banda G' do carbono grafite (representado pela seta verde) [45]. Observamos que o material anidro apresentou um ruído de fundo muito menor que para o acetato di-hidratado. O intervalo

entre 2380 - 2865 cm^{-1} apresentou um decréscimo de sinal com relação à linha da medida, isso deve ter ocorrido pela interpolação feita pelo software o qual desenvolve o gráfico.

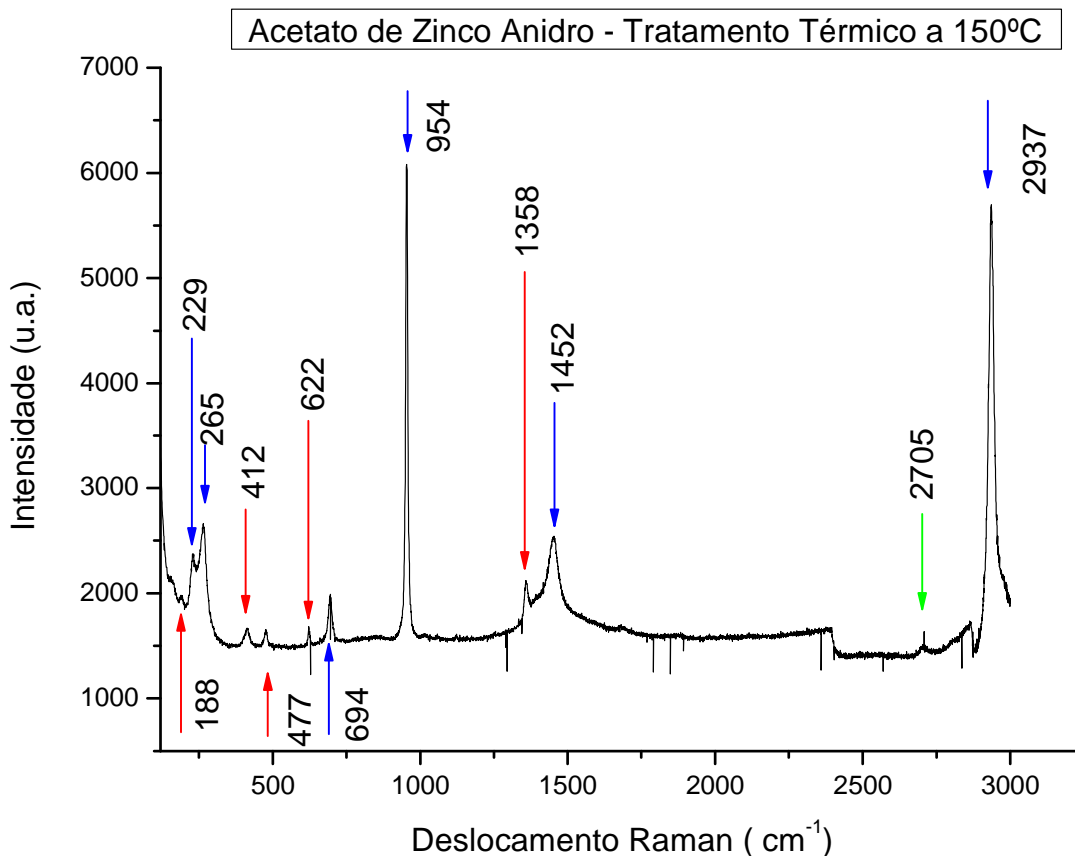
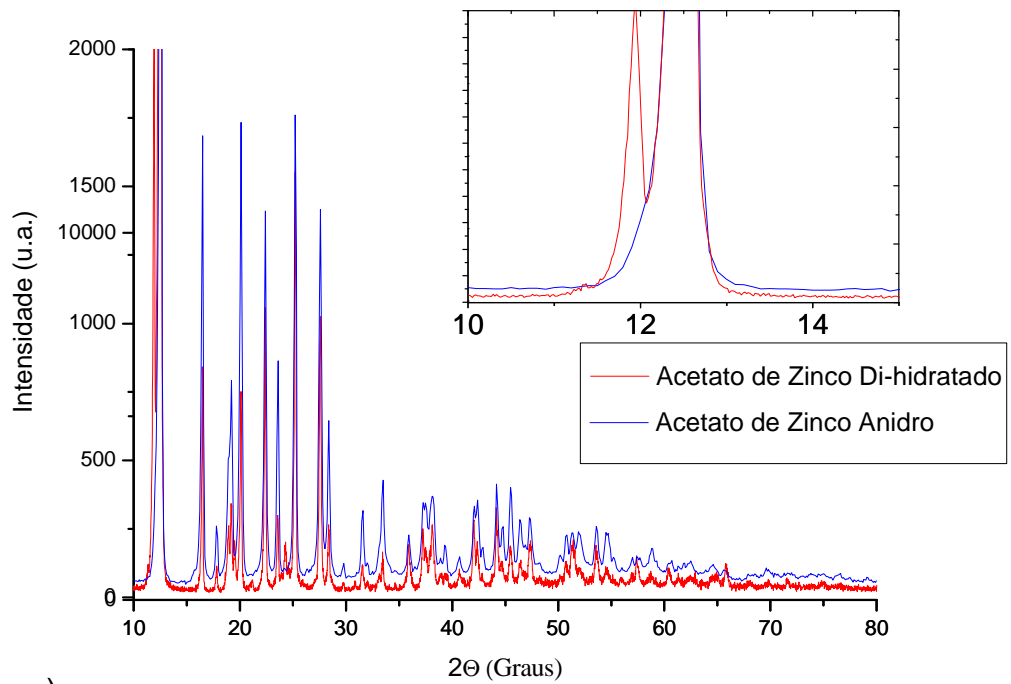


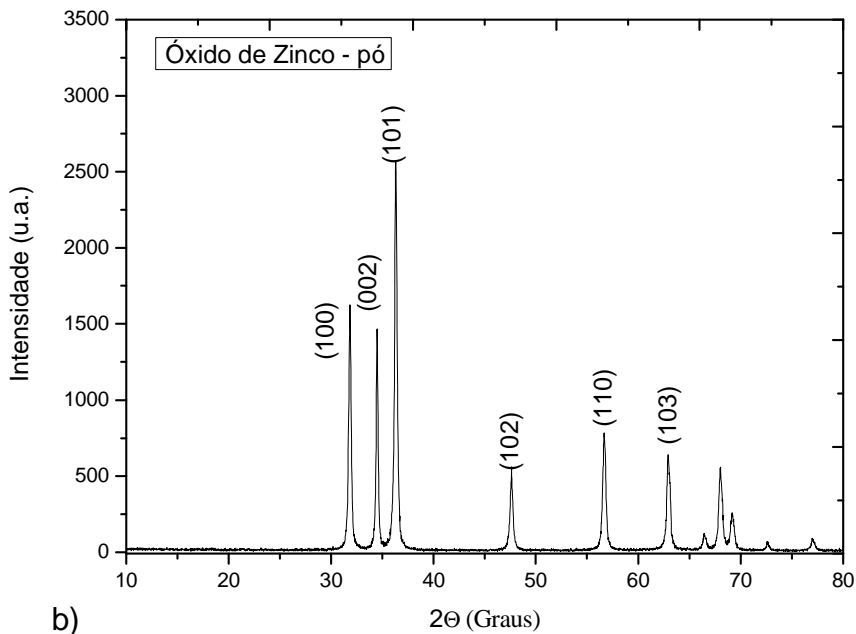
Figura 22: Espectro Raman do acetato de zinco anidro, segundo medidas de TG-SDTA. As setas em azul correspondem aos modos obtidos no espectro do acetato di-hidratado enquanto que as setas vermelhas correspondem a modos do acetato que foram intensificados devido ao tratamento térmico a 150°C. A seta em verde em 2705 cm^{-1} corresponde a um modo de vibração do carbono grafite.

Realizamos um novo tratamento térmico na amostra de pó, agora para a temperatura de 400 °C e obtivemos o difratograma da figura 23 e posterior análise Raman. A partir do difratograma da figura 23(a), referente ao acetato de zinco na forma de pó di-hidratado e anidro, vemos que alguns picos tornam-se mais intensos na forma do acetato de zinco anidro, principalmente para a região de 10-30° e também fica evidente a perda de um pico característico da Difração de Raio-X do acetato di-hidratado em 11°, mostrado por sobreposição dos dois difratogramas na figura interior ao gráfico. Essas mudanças são devido a mudança do fator de forma do acetato, mesmo conservando a

estrutura o fator de forma do material é diferente fazendo com que haja essas ampliações do sinal de alguns picos.



a)



b)

Figura 23: Difração de Raios-X do pó de Acetato de Zinco Di-hidratado, Acetato de Zinco Anidro (caso a) e de Óxido de Zinco (caso b), mostrando suas reflexões de Bragg indexadas.

Observando o difratograma da figura 23(b) e baseando-se em algumas referências bibliográficas tais como a Ref[16] a qual mostra o difratograma do óxido de zinco puro, por comparação com os arquivos de database do software usado no Loxi e do usado no Lamir e pelo método de Rietveld usando o cartão de referência **icsd 26170**, verificamos que a única espécie química que difrata é o ZnO policristalino. Isso nos serviu de base para caracterizar o pico exotérmico referente à curva de SDTA como a cristalização do ZnO por obtenção do oxigênio da atmosfera.

Porém, as medidas de Raman do pó de ZnO revelam que alguns dos contaminantes que estavam presentes no espectro de EDS do acetato de zinco continuam na amostra conforme veremos na figura 24.

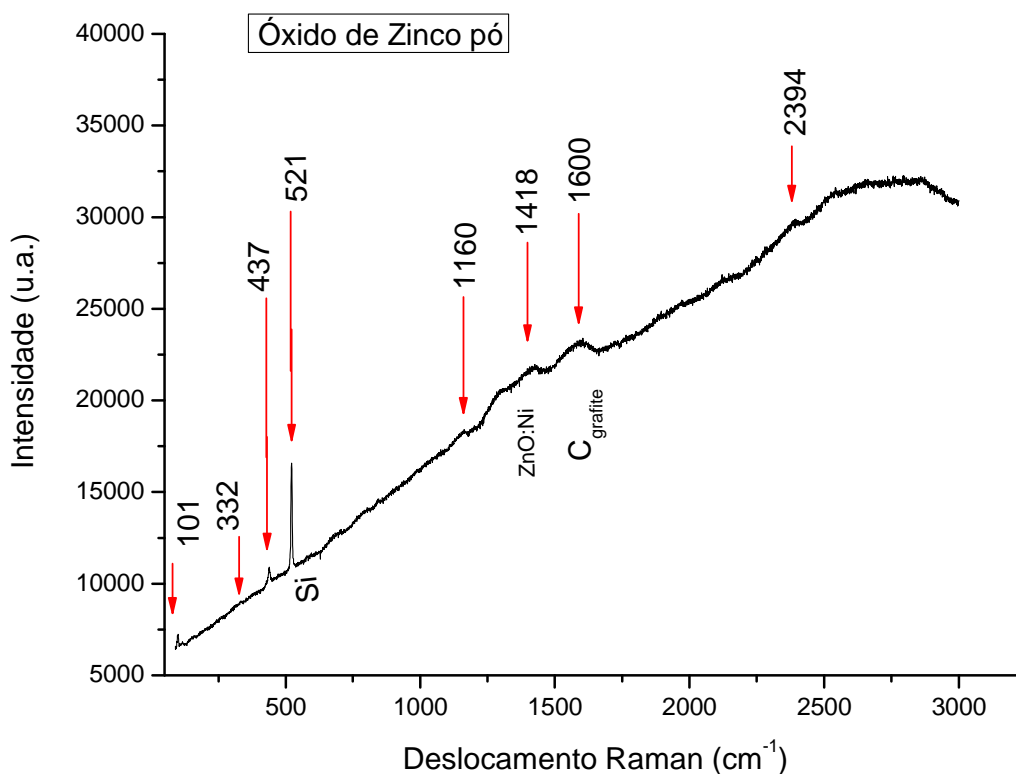


Figura 24: Espectro Raman de amostra do pó de Óxido de Zinco.

Primeiramente na figura 24 vemos como ruído de medida uma grande luminescência presente na amostra, considerada como normal para amostras de ZnO crescidas por esse método e com essa energia de excitação da luz laser usada para fazer o experimento. Optamos por não remover o ruído de fundo, pois isso poderia acarretar o surgimento de picos extras que na verdade seriam decorrentes da subtração de sinal. Nesta figura, vemos presentes todos os modos ditos E₂ do óxido descritos na tabela I da

seção 1.2, inclusive o de segunda ordem 2.E2(M). Também observamos o pico em 521cm^{-1} correspondente ao modo LO (Longitudinal Óptico) de vibração do silício [46], o qual serviu como substrato e de referência para o sinal Raman obtido. Vemos aqui picos adicionais em 1160 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 2394 cm^{-1} , 2864 cm^{-1} e em 2953 cm^{-1} . O pico em 2394 cm^{-1} foi identificado como um modo de plasma da linha $514,5\text{ nm}$ do laser de Ar^{3+} . O modo em 1160 cm^{-1} corresponde a um modo ressonante do ZnO devido a energia de excitação do laser [14]. O modo em 1418 cm^{-1} foi considerado como sendo da dopagem com níquel ZnO:Ni, conforme referência [47], na qual se encontra um pico de vibração do ZnO:Ni em 1421 cm^{-1} . O pico em 1600 cm^{-1} foi caracterizado como sendo um composto de carbono, possivelmente referente a banda G do carbono grafite [48].

Com base nos espectros Raman obtidos para o pó de acetato de zinco di-hidratado, do acetato anidro e do pó de óxido de zinco podemos dizer que dos dopantes encontrados no espectro de EDS no pó de acetato, observamos apenas a dopagem espontânea com níquel. O carbono grafite pode ter sido incorporado pelo acetato anidro e pelo ZnO devido ao processo ser proveniente de uma reação pirolítica, a qual facilita a adsorção de carbono do ar e como produto secundário da reação de acetato.

Uma vez caracterizado o acetato de zinco em pó e o processo pelo qual o pó de acetato se transforma em ZnO podemos passar agora para a análise dos filmes e das microestruturas obtidas para a caracterização morfológica e óptica desse material.

4.3 Filmes de ZnO

Como motivação para o estudo da morfologia e cristalinidade de filmes com relação à temperatura de tratamento térmico, apresentamos na figura 25 duas imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada para um filme de acetato tratado termicamente a 100°C , figura 25(a) e para um filme de acetato tratado a 400°C e que resultou em óxido de zinco. Ambos foram depositados da mesma maneira sobre substrato de Si(100).

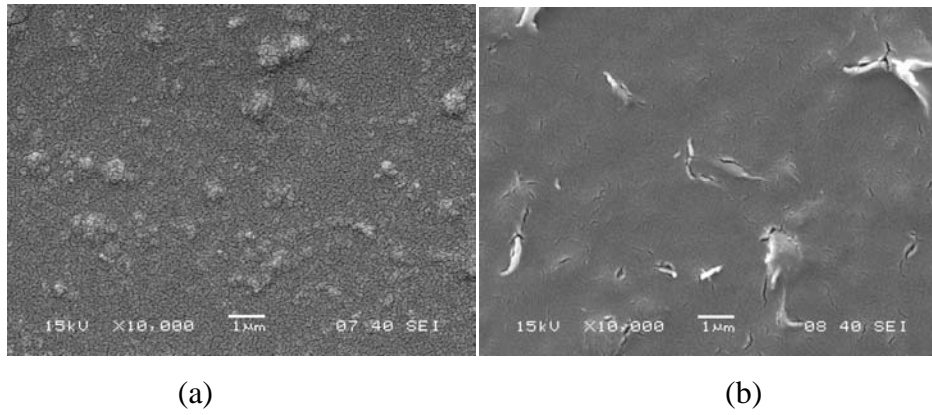
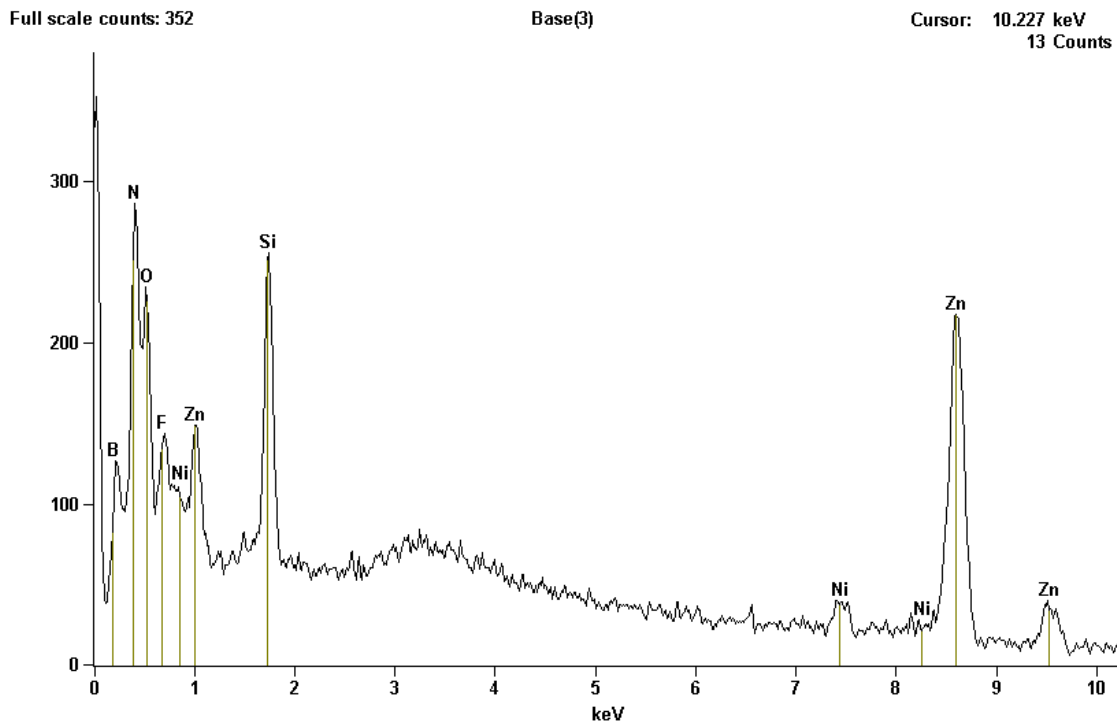
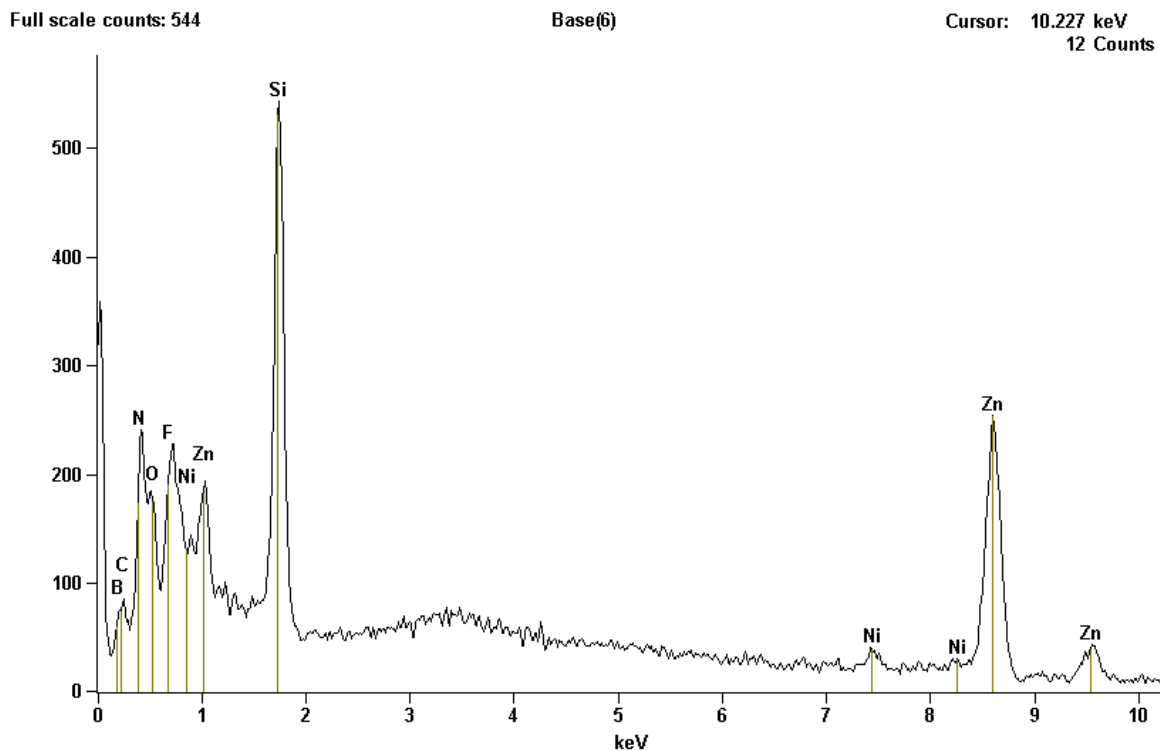


Figura 25: Efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a homogeneidade do filme. Como exemplo temos imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de acetato tratados a temperatura de 100 °C, caso a), e a 400 °C caso b), usando como solução precursora acetato de zinco dissolvido em água ultrapura mili-Q.



Elemento	Peso%	Erro Peso %	Átomos %	Erro Átomo %
B K	11.76	+/- 1.80	19.93	+/- 3.05
N K	33.12	+/- 2.39	43.31	+/- 3.13
O K	21.29	+/- 2.40	24.37	+/- 2.74
F K	2.71	+/- 0.84	2.61	+/- 0.81
Si K	2.76	+/- 0.12	1.80	+/- 0.08
Ni K	1.44	+/- 0.21	0.45	+/- 0.07
Zn K	26.92	+/- 1.13	7.54	+/- 0.32
Total	100.00		100.00	

Figura 26: EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme tratados termicamente a temperatura de 100 °C.



Elemento	Peso %	Erro Peso %	Átomos %	Erro Átomo %
B K	3.86	+/- 1.29	7.13	+/- 2.38
C K	3.66	+/- 0.87	6.09	+/- 1.45
N K	31.00	+/- 2.39	44.23	+/- 3.41
O K	16.52	+/- 1.45	20.63	+/- 1.81
F K	7.11	+/- 0.70	7.47	+/- 0.74
Si K	6.99	+/- 0.14	4.97	+/- 0.10
Ni K	1.09	+/- 0.20	0.37	+/- 0.07
Zn K	29.78	+/- 1.07	9.10	+/- 0.33
Total	100.00		100.00	

Figura 27: EDS do filme crescido a 400 °C.

Medidas de EDS de alguns dos filmes foram realizadas, apresentadas nas figuras 26 e 27 acima, com tratamento a 100 °C e a 400 °C, respectivamente, com o objetivo de observar os possíveis elementos químicos dopantes, conforme foi feito para o pó de acetato de zinco. Usamos os filmes onde utilizamos água bidestilada para essa análise, pois acreditamos que tinham as maiores concentrações de dopantes.

A partir das figuras 26 e 27 podemos observar alguns elementos dopantes como é o caso do flúor, nitrogênio, níquel e boro. Entretanto, observamos que na figura 26 não aparece a presença de carbono, o que é falso. Vendo pela TG-DTA do pó de acetato e pela equação 23, temos que o filme tratado termicamente a 100 °C ainda não é de óxido

de zinco, mas corresponde a filmes de acetato de zinco no limiar de estar hidratado ou anidro, possuindo carbono em sua molécula interna. Esse fato ocorre porque as transições existentes no boro e no carbono são muito próximas para essa primeira ordem do espectro de EDS e por isso o programa, o qual quantifica esses elementos, pode gerar pequenos erros de interpretação. Contudo, o boro não foi descartado e foi também pesquisado como possível dopante do nosso material. Essa medida de EDS, comparada com a medida de EDS para o pó de acetato de zinco, mostrou a presença de flúor nas amostras de filme, não presentes no espectro de EDS para o pó. Esse foi o motivo para o qual fizemos soluções em água ultrapura, pois detectamos que esse flúor teria advindo pela contaminação do nosso solvente. Continuamos as medidas com esses filmes contendo flúor, pois filmes de ZnO:F são muito requeridos na indústria [49].

Realizamos medidas de Raios-X e de espectroscopia Raman das amostras para a solução de acetato em água bidestilada e para a água ultrapura. Inicialmente iremos apresentar os resultados dessas medidas para a água bidestilada. A partir de agora, todos os difratogramas de Raios-X serão obtidos no intervalo angular correspondente aos primeiros quatro picos para os filmes de óxido de zinco os quais correspondem aos picos de maiores intensidades obtidos por meio dessa técnica de deposição, que é entre 30 e 50° (ver figura 23(b)).

A figura 28 apresenta os difratogramas dos filmes gerados utilizando como solvente água bidestilada. Da figura temos que a partir da temperatura de pirólise, de 200 °C, figura 28(b), já são encontrados difrações dos planos dos cristais de ZnO. O melhor resultado de cristalinidade para esses filmes ocorre para a temperatura de 400 °C.

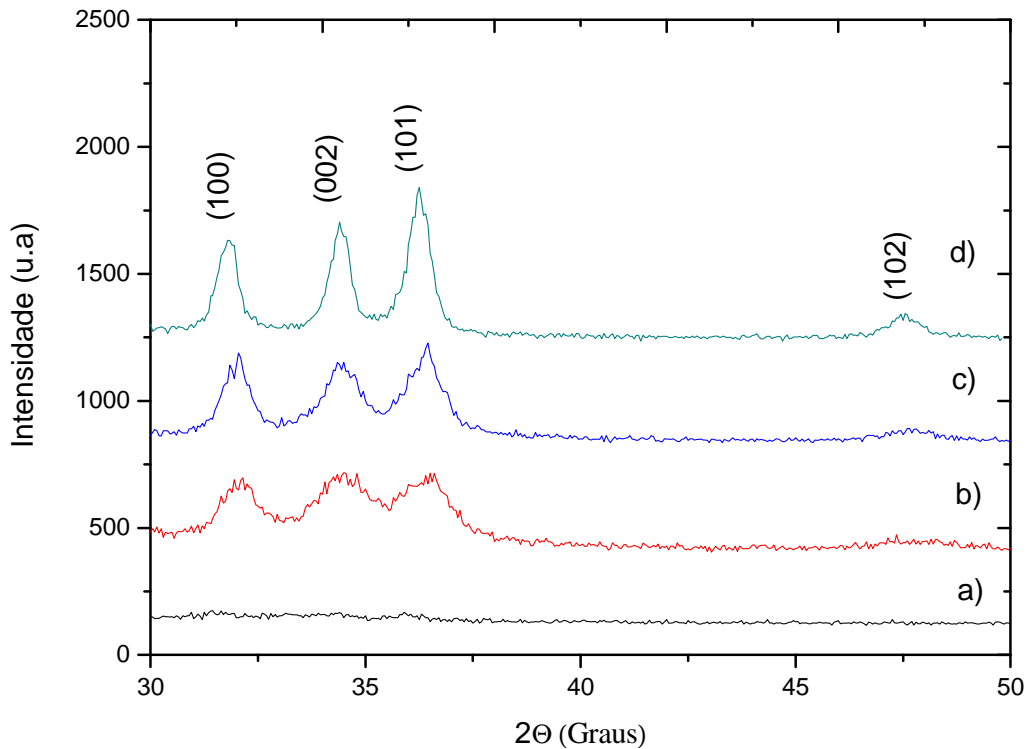


Figura 28: Difração de Raios-X das amostras de filmes de ZnO para temperaturas de tratamento térmico de 100 °C a), 200 °C b), 300°C c) e 400 °C d).

Do espectro Raman da figura 29 podemos notar que para as duas primeiras temperaturas de tratamento térmico, figuras (a) e (b), nós obtemos um pico de intensidade muito baixa para o valor do modo do ZnO E_2^{high} . Contudo, conforme vimos na medida de termogravimetria, o que temos para as temperaturas caracterizadas por (a) e (b) são filmes de acetato de zinco abaixo da formação do ponto de cristalização do ZnO (da equação 23, essa temperatura de cristalização se dá a partir de 355 °C). Tendo isso como base e observando o gráfico de Raios-X mostrado para o caso das figuras 28(a) e 28(b), concluímos que juntamente com o acetato existiam algumas quantidades muito pequenas do pó de óxido de zinco, as quais são provenientes do pó de acetato de zinco inicial ou adsorvidas no momento da pirólise, pois usamos sempre o mesmo forno para esse tipo de tratamento. Para o caso da figura 29(c) ainda tínhamos um filme de acetato sobre o substrato, mas a formação dos modos E_2 do óxido de zinco já está presente na imagem. Na figura 29(d), já temos os filmes de ZnO sendo produzidos e com uma maior cristalinidade. Para ambos os casos, (c) e (d), foram obtidos além dos modos E_2 , o modo polar $A_1(\text{LO})$ em 577 cm^{-1} .

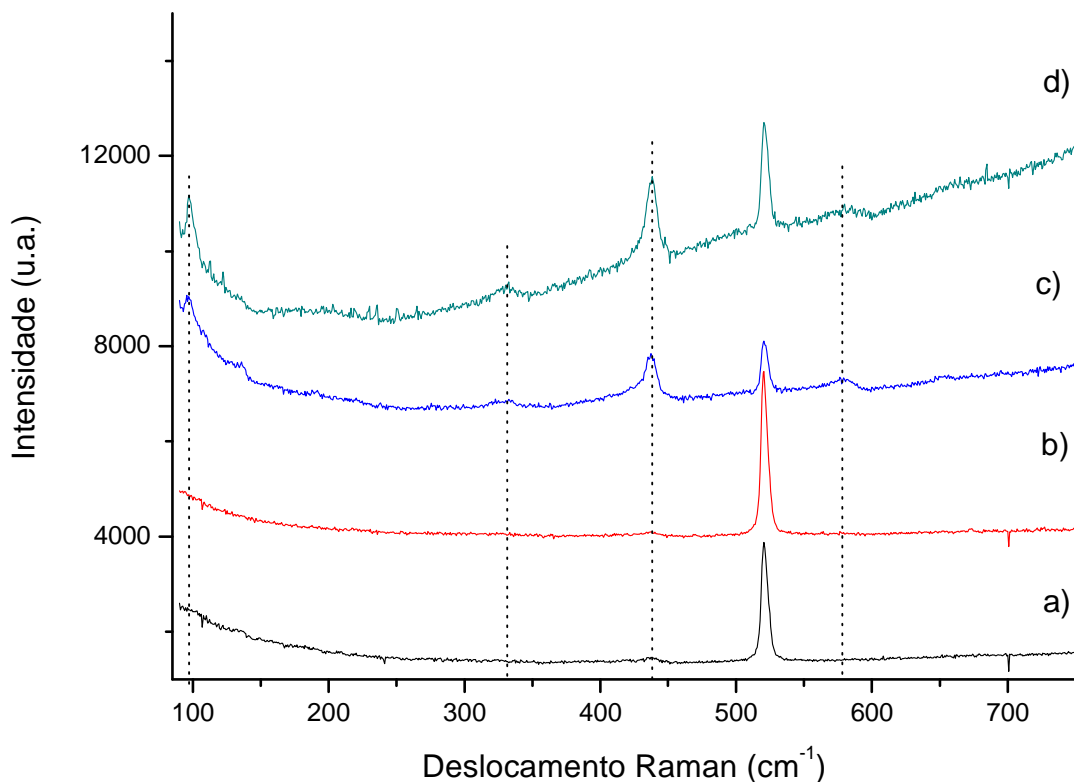


Figura 29: Espectros Raman dos filmes com reagente de água bidestilada. Tratamento térmico à temperatura de 100 °C a), 200 °C b), 300 °C c) e 400 °C d). As linhas verticais tracejadas correspondem aos modos do óxido de zinco obtidos, 101 cm^{-1} , 332 cm^{-1} , 437 cm^{-1} e 577 cm^{-1} .

Para esse filme de ZnO, que demonstrou melhor qualidade crescido a 400 °C, realizamos a análise do tamanho de grão (cristalito) e dos parâmetros de rede a partir do método de Rietveld. Inicialmente mostramos o difratograma do filme tratado a 400 °C, figura 28(d), e a curva usando o cartão de referência **icsd 26170**, o qual é arquivo de dados do óxido de zinco puro obtido por cálculos numéricos e contido no software que gera os difratogramas dos compostos para a análise via método de Rietveld, obtendo a figura 30.

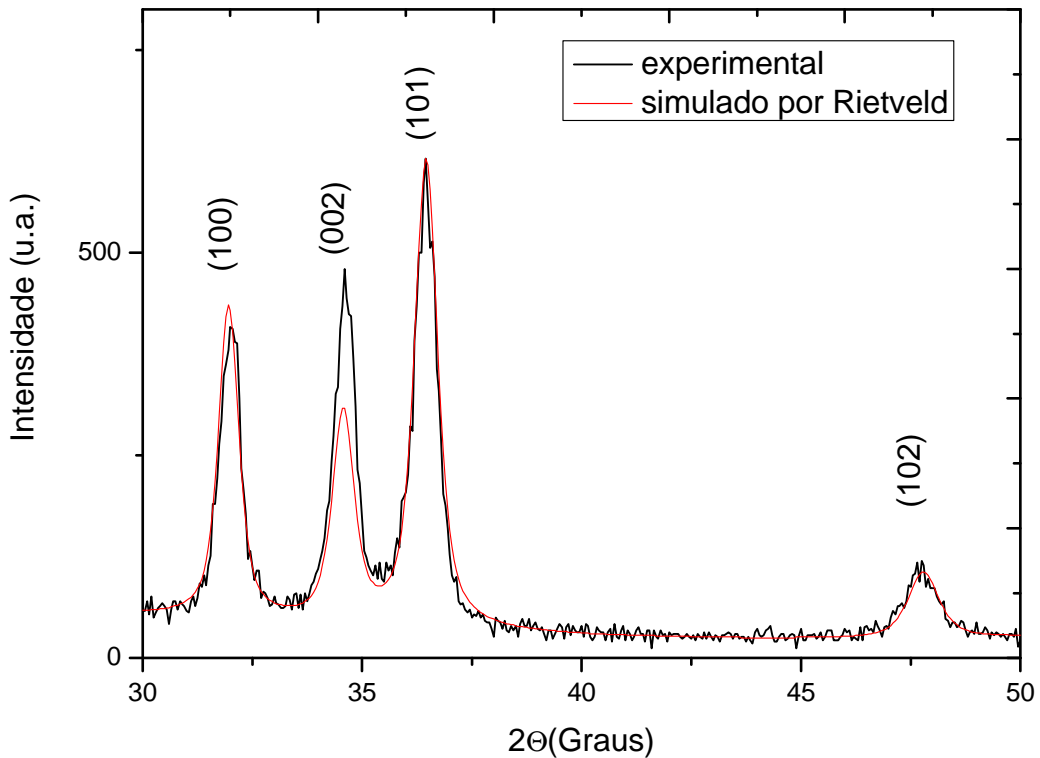


Figura 30: Difratoograma do filme de ZnO tratado termicamente à 400 °C e a simulação por Rietveld, mostrando grande similaridade dos gráficos obtidos exceto pela direção cristalográfica (002) onde a intensidade do pico experimental está superior ao pico simulado.

Observando a figura 30 vemos uma excelente sobreposição das curvas experimental e simulada, exceto para a direção cristalina (002), a qual possuiu intensidade mais elevada para o experimento do que para a simulação. Não obtivemos nenhuma explicação satisfatória ainda para esse comportamento da intensidade do pico, entretanto, como o método de Rietveld calcula a estrutura de materiais policristalinos sem uma direção preferencial, podemos assumir que esse filme possui certa direção preferencial em (002). Pela interpolação do difratograma obtido experimentalmente com aquele simulado nos conseguimos os seguintes parâmetros de rede do nosso óxido para ser de $a = b = 3,2270 \text{ \AA}$ e $c = 5,1887 \text{ \AA}$, extremamente similares aquele descrito na seção 1.3 sobre o óxido de zinco que era $a = 3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,19 \text{ \AA}$ e encontrado na literatura. Também pela análise de Rietveld, determinamos o tamanho médio dos cristalitos para ser de $136,00 \text{ \AA}$, valor esse que será comparado posteriormente com as outras técnicas de deposição para a determinação da melhor cristalinidade do ZnO obtido.

O aumento relativo da cristalinidade com relação à temperatura para os filmes onde foram utilizados como reagente o acetato de zinco dissolvido em água ultrapura mili-Q também foram obtidos, figura 31. A figura 31(a) refere-se à transição do acetato dihidratado para o anidro a partir do resultado da TG. Obtemos neste difratograma alguns picos conforme referência [50] e a figura 23(a). Também observamos um pequeno aumento na cristalinidade do filme tratado termicamente a 300°C conforme indica a figura 31(c). Medidas de meia altura a meia largura mostram que a cristalinidade da amostra a 300 °C é comparável a da amostra tratada a 400 °C para este filme.

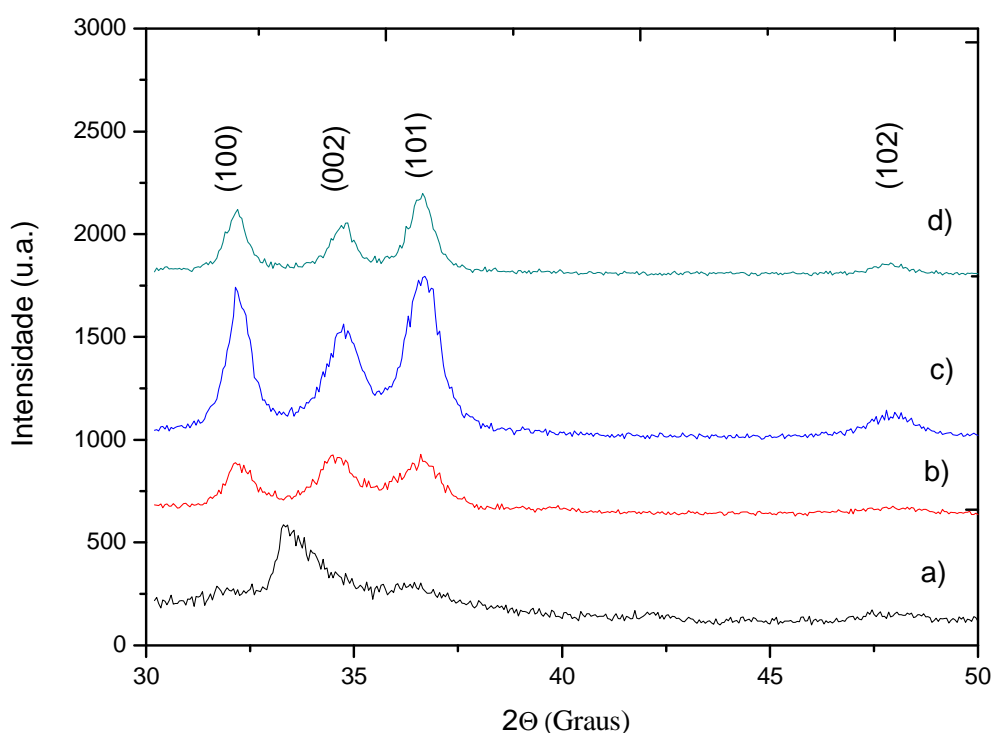


Figura 31: Difração de Raios-X do ZnO proveniente de solução aquosa ultrapura de acetato de zinco para as temperaturas de 100 °C a), 200 °C b), 300 °C c), 400 °C d).

Após a medida de difração de Raios-X da amostra, realizamos a análise de espectroscopia Raman desses filmes, gerando a figura 32. Para o espectro da figura 32(a), correspondente ao filme de acetato sobre o substrato, foi obtido o modo referente ao acetato, dado pela referência [43], em 400 cm^{-1} (assinalado pela seta e mostrado no gráfico interno), correspondente ao modo de vibração de Zn-OH_2 . O modo em aproximadamente 286 cm^{-1} (também mostrado no gráfico interno à figura 32) está sob

investigação, mas acreditamos que deva se tratar de um modo devido a dopagem com nitrogênio assim como atribuído na referência [51] para um pico obtido em 280 cm^{-1} . Para os filmes das figuras 32(b), 32(c) e 32(d) não observamos o modo A_1 presente nos filmes da figura 29 (casos (c) e (d)), somente apresentando os modos não polares E_2 , assinatura do ZnO sobre o substrato.

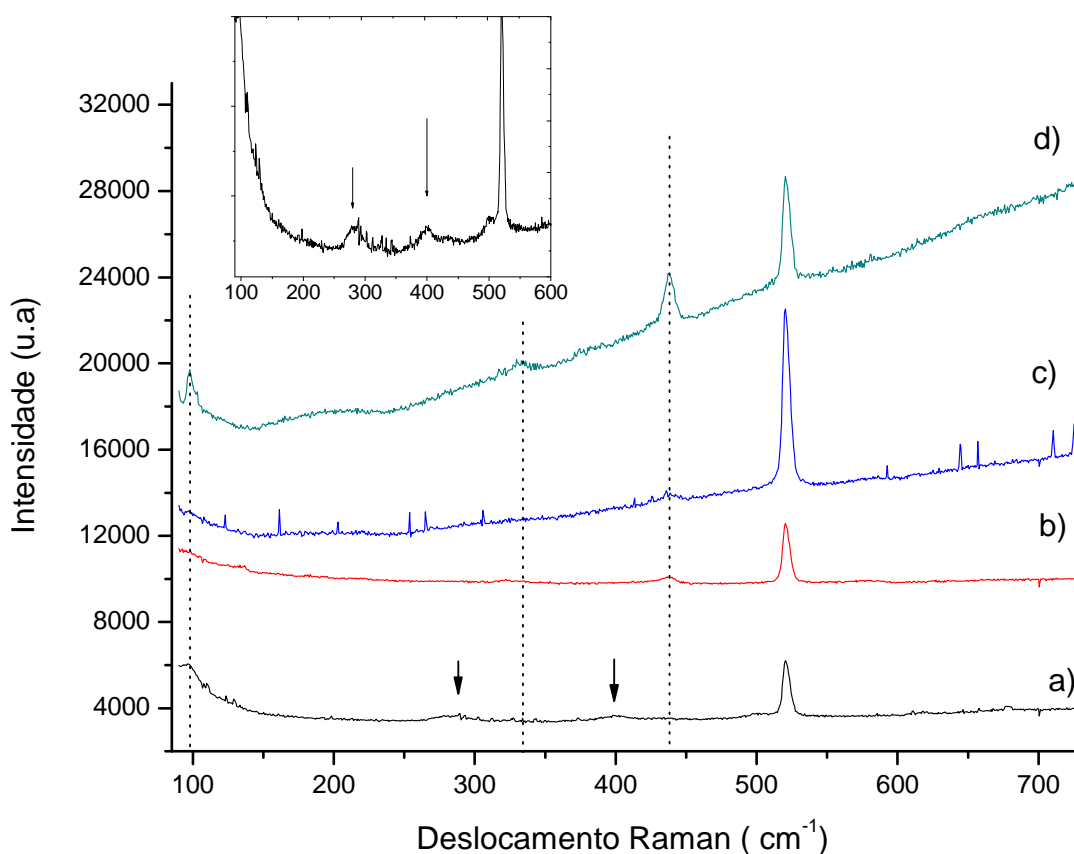


Figura 32: Espectros Raman para os filmes crescidos em 100 °C a), 200 °C b), 300 °C c) e 400°C d). O gráfico interno corresponde a uma ampliação do espectro Raman para a amostra a), e as setas nesse gráfico se referem ao pico em 400 cm^{-1} associado com a obtenção de acetato e ainda demonstra o pico em 286 cm^{-1} ainda a ser analisado.

Realizamos a análise de Rietveld para a amostra de filme a 400 °C com água mili-Q e obtivemos o seguinte difratograma, figura 33.

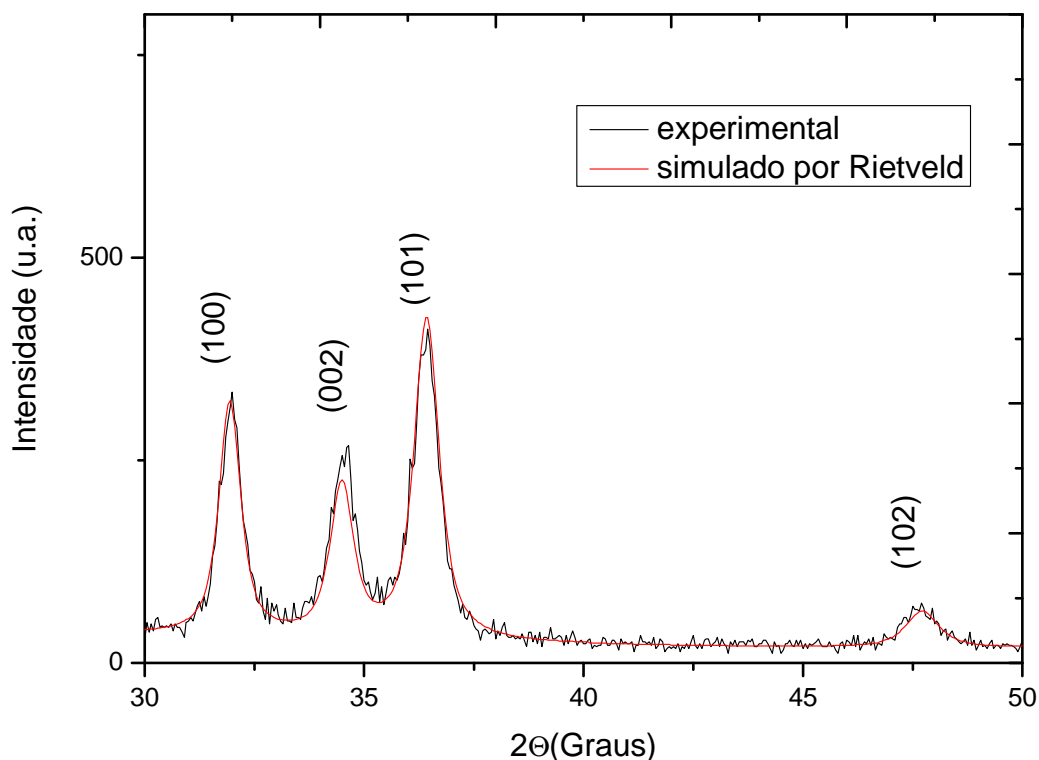


Figura 33: Difratoograma do filme tratado termicamente a 400 °C usando como solvente água ultrapura e a simulação por Rietveld dos picos do ZnO.

Notamos na figura 33 que a intensidade do pico correspondente ao plano cristalino (002) está mais próxima do pico gerado pela simulação de Rietveld. Para essa amostra os parâmetros de rede do material são $a = b = 3,2407 \text{ \AA}$ e $c = 5,2001 \text{ \AA}$, praticamente igual ao parâmetro de rede encontrado em livros tratando sobre ZnO [24]. O tamanho médio de cristalito obtido para essa amostra foi de $129,71 \text{ \AA}$, mostrando que esse filme é um pouco menos cristalino do que aquele obtido para a água bidestilada nas mesmas condições de tratamento térmico, com tamanho de cristalito menor na ordem de 6 \AA .

Agora iremos apresentar o resultado das amostras crescidas com nebulizador ultrassônico durante 4 horas de deposição e posteriormente tratadas termicamente no forno tubular em atmosfera do pó de acetato de zinco, conforme indica a equação 23.

Para a deposição modificada pelos vapores dos elementos do acetato, nós escolhemos as temperaturas nas quais fossem obtidas as melhores cristalinidades de filme. Tendo em vista o resultado da TG-SDTA (figura 20) e da melhor qualidade dos filmes gerados (conforme figuras 28 e 31), nós escolhemos crescer os filmes à

temperatura de 400 °C pela melhor qualidade de filme. Para ver se a medida era compatível, também fizemos amostras com tratamento térmico a 450 °C, pois era o limite de temperatura do nosso forno, não pela potência, mas porque o vidro usado para fazer o tratamento térmico perde a rigidez em torno de 500 °C, então preferimos não aumentar mais a temperatura. A imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme crescido dessa maneira é apresentada na figura 34.

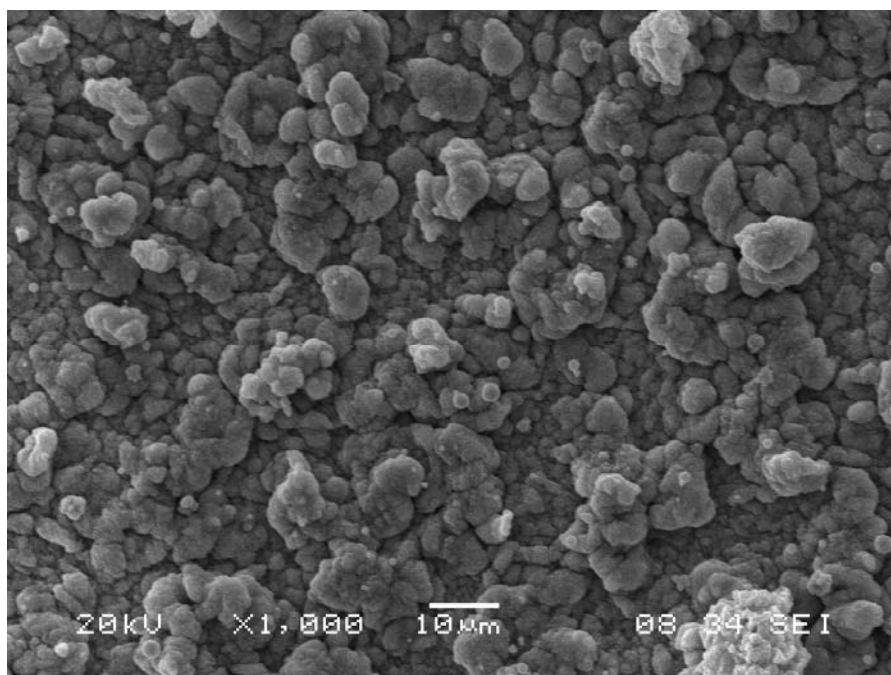


Figura 34: Filme de ZnO a 400 °C, crescido com atmosfera de acetato de zinco dados na equação 23.

Observando a figura 34 podemos dizer que o tamanho das partículas dessa superfície possui diâmetro bem maior do que aqueles que foram citados de aproximadamente 4,5 μ m no início da seção 4.1 sobre os estudos do tamanho de aglomerados com relação a temperatura do substrato e de concentração da solução precursora. Por análise dessas partículas, determinamos diâmetros da ordem de 10,0 μ m, com uma homogeneidade muito superior a dos filmes que nós fizemos anteriormente. Medidas de perfilometria dessa amostra foram realizadas de maneira a obter a espessura desse novo filme e encontramos um valor médio de 5 μ m. Obtivemos um valor médio, pois se trata de um filme bastante rugoso. Esse valor de 5 μ m está acima da espessura dos filmes obtidos para uma deposição normal utilizando somente a evaporação pelo nebulizador, a qual era de aproximadamente 2 μ m de espessura, o que nos indica que no momento do tratamento térmico ainda existe uma parcela de

deposição por parte do que evapora do pó de acetato presente no forno, e com isso, faz aumentar o tamanho das partículas. Para esse novo filme realizamos medidas de EDS, Raman e de Difração de Raios-X, as quais serão apresentadas em seguida.

Na tabela da figura 35 podemos notar a grande concentração de zinco e oxigênio, praticamente dominando a quantidade de produtos, bem como a grande quantidade de dopantes como o níquel, carbono e o fósforo, ainda não detectados anteriormente nos EDSs para os filmes e o pó de acetato (ver espectros de EDS dos filmes e do pó, figuras 19, 26 e 27). Também observamos a partir da tabela da figura 35 que se trata de um filme muito espesso, pois o pico do silício está muito abaixo dos picos dos demais elementos químicos, mostrando que pouca parcela do silício é analisada pela medida do EDS.

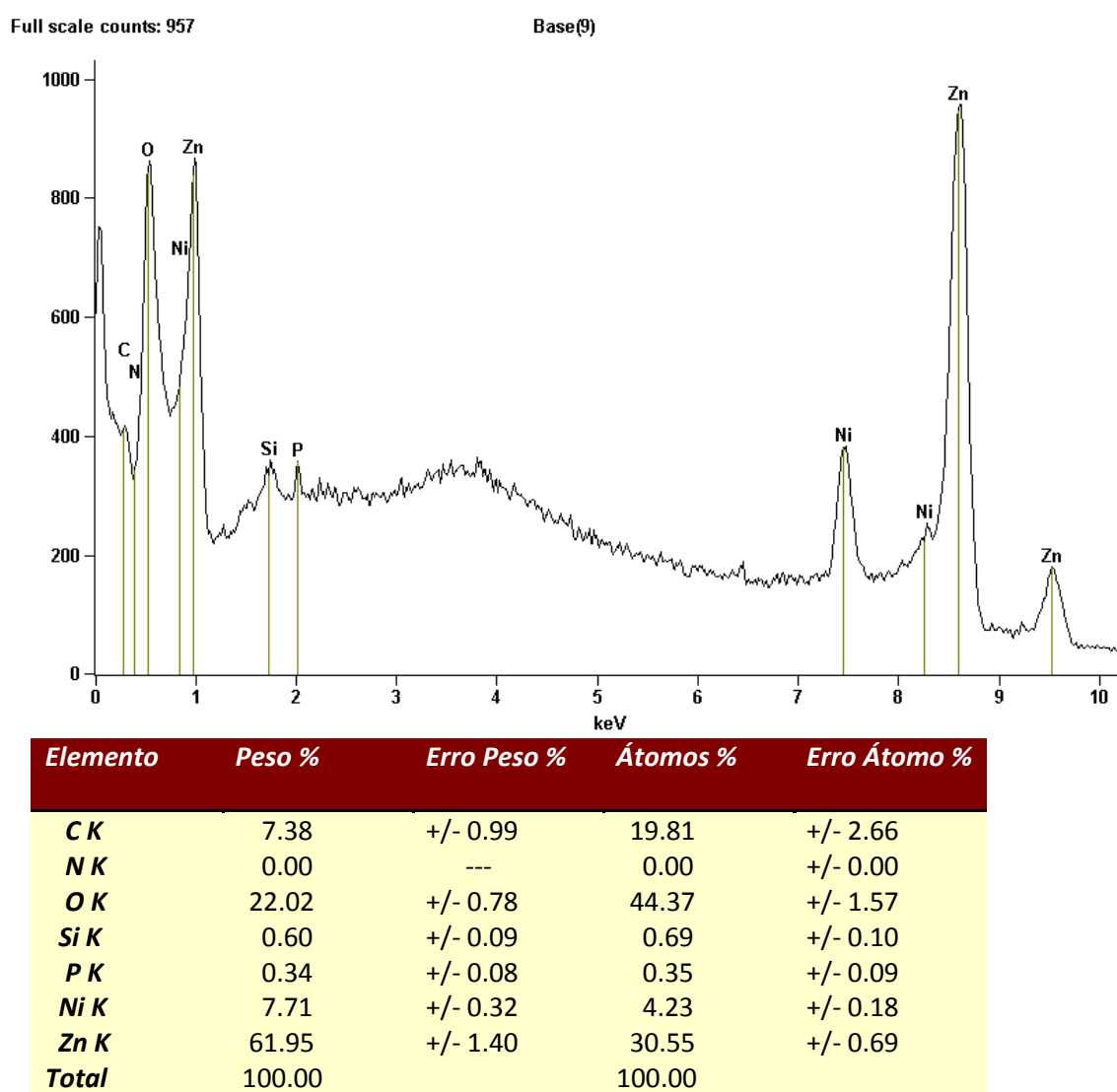


Figura 35: EDS do filme de ZnO crescido a 400 °C em atmosfera de acetato.

Medidas de Raios-X foram elaboradas para medir o grau de cristalinidade desse novo filme e com isso, realizar uma comparação com a amostra de filme gerada por solução de acetato em água ultrapura. Observando o difratograma da figura 36 podemos notar que a cristalinidade e a orientação do material melhoraram consideravelmente em relação ao filme tratado termicamente a 400 °C em água ultrapura,

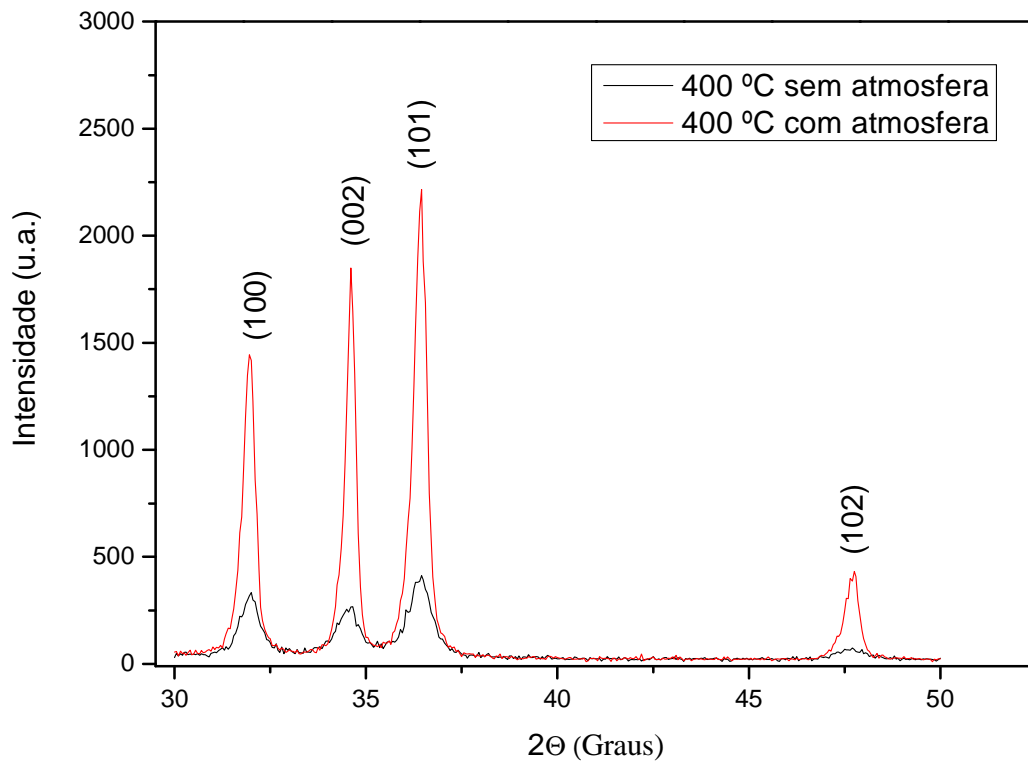


Figura 36: Difração de Raios-X dos filmes tratados a 400 °C com atmosfera de acetato, e do filme tratado termicamente á 400 °C proveniente de solução aquosa de acetato em água ultrapura.

Também realizamos análise de Rietveld do filme novo a 400 °C com esse tipo de deposição obtendo o difratograma da figura 37.

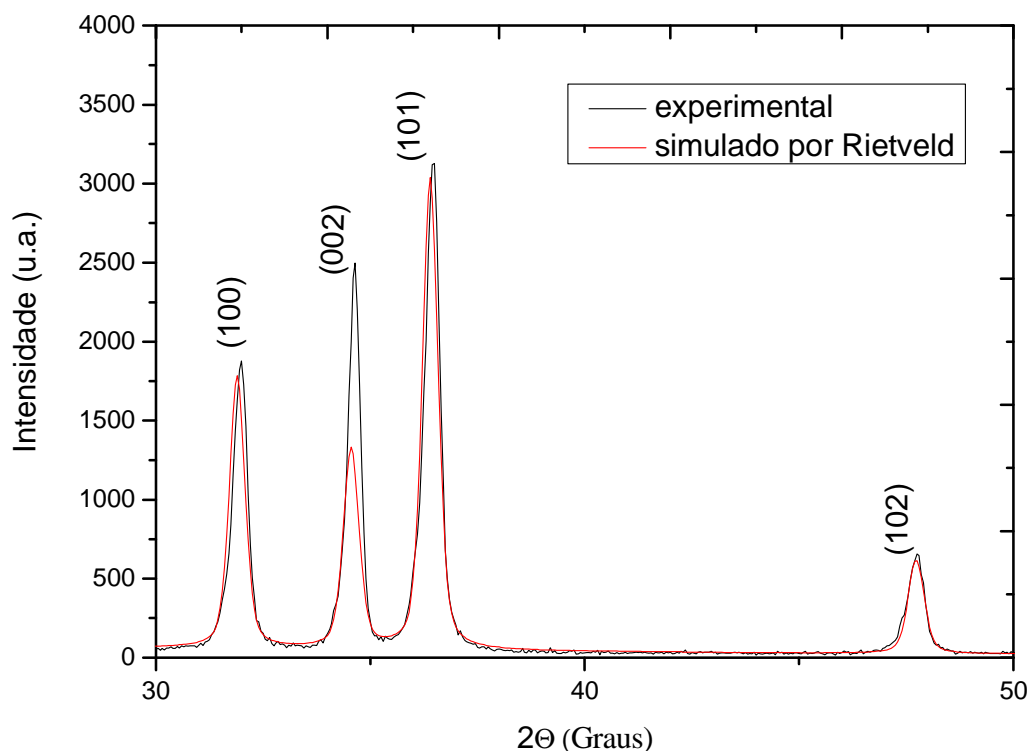


Figura 37: Difratoograma da amostra tratada termicamente a 400 °C com a atmosfera de acetato de zinco e simulação por Rietveld de alguns dos planos do ZnO.

Para a figura 37 obtemos como parâmetros de rede $a = b = 3,2331 \text{ \AA}$ e $c = 5,1940 \text{ \AA}$ e tamanho médio de cristalito de 202,85 \AA . Comparando o tamanho médio de cristalito para esse filme com aqueles dos outros dois onde não ocorreu a deposição com atmosfera de acetato de zinco, vemos uma cristalinidade bem superior, chegando a cristalitos com 60 \AA a mais de tamanho quando comparados com os cristalitos do filme a 400°C em água bidestilada.

Para testarmos a reprodutibilidade do método fizemos mais um filme, para um período de quatro horas de evaporação com o nebulizador ultrassônico e posterior tratamento térmico com atmosfera de acetato de zinco a 450 °C. Comparamos esse filme tratado a 400 °C com o filme tratado a 450 °C (figura 38), obtido pelo mesmo processo, para encontrarmos uma relação entre as cristalinidades dos filmes e estudar as propriedades ópticas desses materiais posteriormente.

Da figura 38 podemos observar somente as fases cristalinas do ZnO. Com isso vemos que esse material apresentou alta cristalinidade, gerando filmes policristalinos de

ZnO sobre o substrato tanto para o filme a 400 °C quanto para o de 450 °C de tratamento térmico.

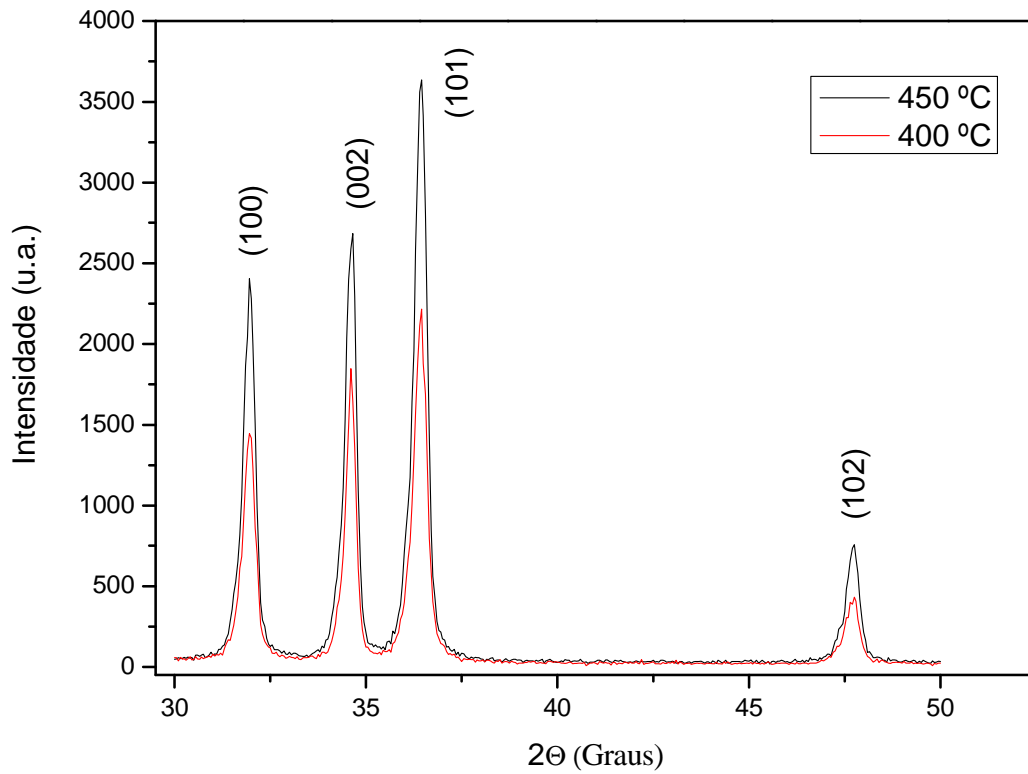


Figura 38: Difratoograma dos filmes de ZnO mostrando grande qualidade e cristalinidade desses filmes.

Para o filme tratado a 450 °C também elaboramos medidas de Rietveld culminando no difratograma da figura 39.

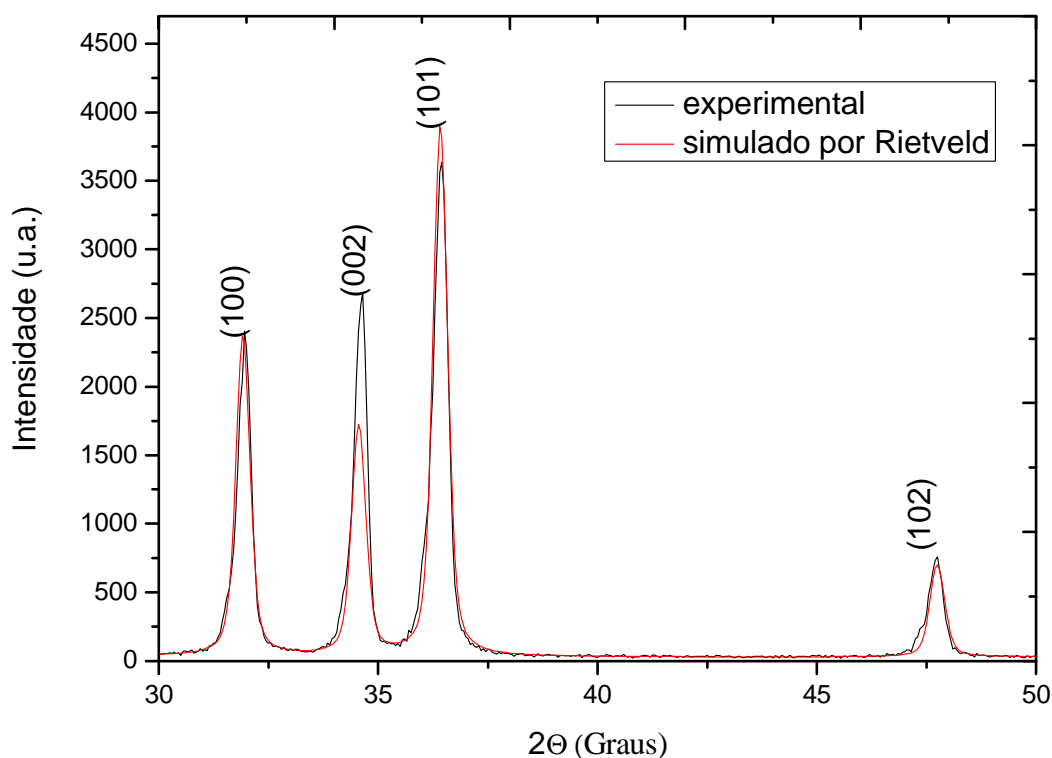


Figura 39: Difratoograma do Filme de ZnO tratado termicamente a 450 °C sob a atmosfera de acetato e a análise de Rietveld desse espectro.

Da figura 39, como parâmetros de rede temos $a = b = 3,2409 \text{ \AA}$ e $c = 5,1908 \text{ \AA}$ e tamanho médio de cristalito de $227,85 \text{ \AA}$.

Com base no que foi exposto sobre as propriedades estruturais do filme de ZnO podemos imaginar que esse método de deposição com nebulizador a temperatura ambiente e posterior pirólise do material com atmosfera de acetato faz com que esse método venha ser ideal para a produção de filmes bulk de ZnO em larga escala. A vantagem em se utilizar esse método consiste na boa eficiência e reprodutibilidade dos resultados.

A caracterização óptica dos filmes de ZnO foi realizada por meio de medidas de luminescência das amostras que obtiveram a melhor cristalinidade, demonstrada pelas medidas de Raios-X, que foram as de 400 °C para a água bidestilada, a de 400 °C para a água mili-Q e também para as duas amostras depositadas com atmosfera de acetato de zinco a 400 e 450 °C.

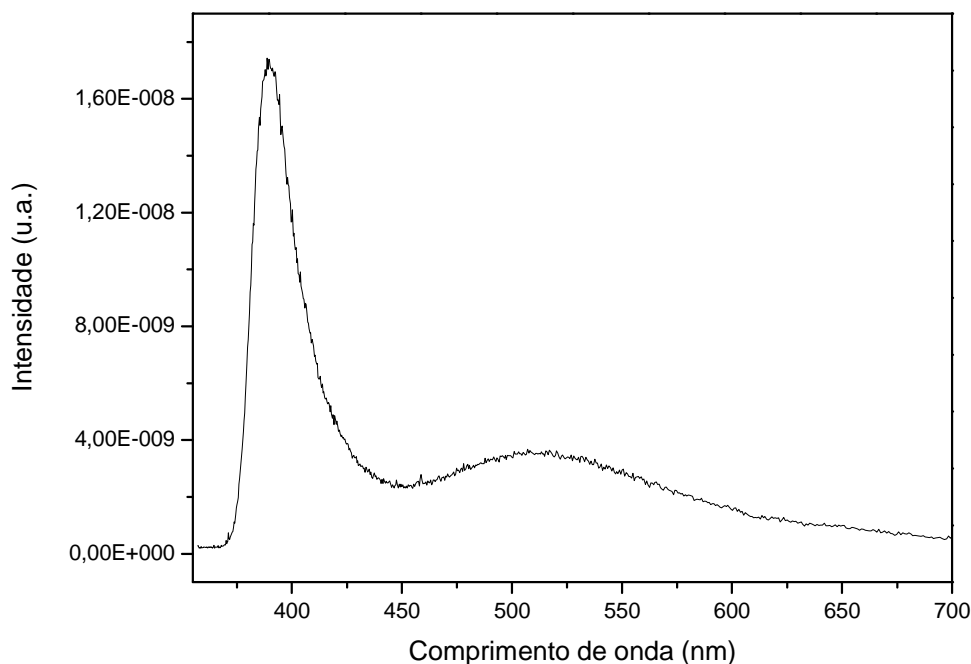


Figura 40: Fotoluminescência a temperatura ambiente do filme de ZnO tratado a 400 °C usando como solvente para a deposição água bidestilada. Linha de excitação em 325nm de um laser de He-Cd.

A figura 40 refere-se à luminescência do filme de ZnO tratado a 400 °C utilizando água bidestilada. Nesse gráfico, o pico mais intenso corresponde a luminescência devido a energia de gap do ZnO. E a partir de análise do gráfico, determinamos a energia de gap desse filme pela análise direta do comprimento de onda referente ao máximo da banda como sendo $E_g = 3,18$ eV, o que está abaixo da energia de gap citada na seção 1.2 sobre o óxido de zinco obtido na literatura (3,37 eV). Esse desvio de energia de gap pode ter sido provocado pela ação dos níveis energéticos dos materiais considerados aqui como dopantes e que de certa forma contribuiriam para o pico polar $A_1(\text{LO})$ no espectro Raman da figura 29(d). Também obtivemos uma banda com pico de intensidade máxima em 507,1 nm, na região do espectro visível, referente aos defeitos intrínsecos do semiconductor [24], principalmente por vacâncias de oxigênio e por zinco intersticial (ver a parte final da seção 1.1 para explicação sobre os defeitos intrínsecos).

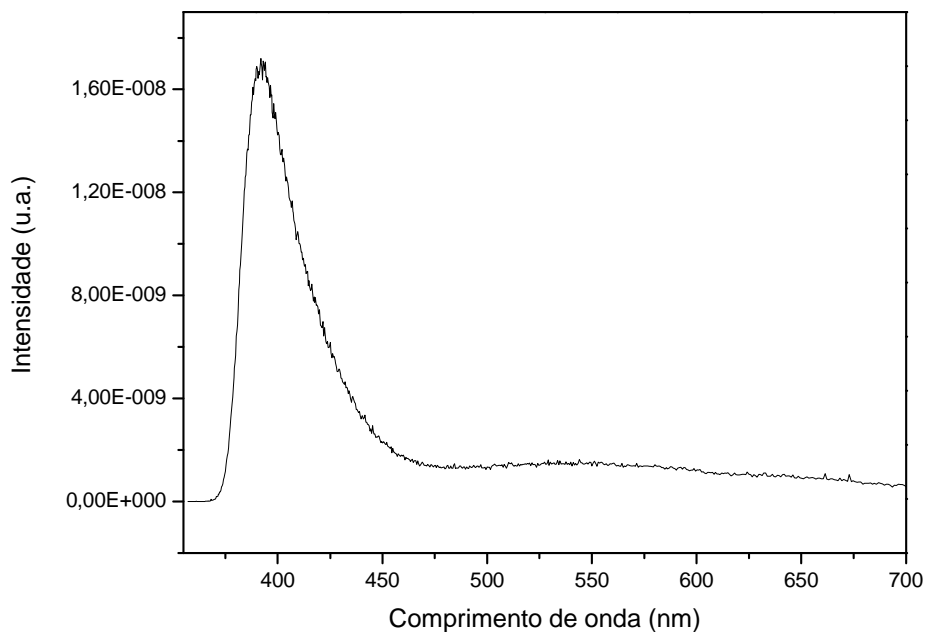


Figura 41: Fotoluminescência á temperatura ambiente do filme de ZnO tratado termicamente a 400 °C, usando como solvente para a deposição água mili-Q.

Na figura 41 observamos o espectro de fotoluminescência agora do filme tratado termicamente a 400 °C usando como solvente na deposição água ultrapura, demonstrando menor banda de defeitos intrínsecos do que a do filme da figura 40. A energia de gap obtida para este filme foi de 3,16 eV, inferior ao filme de ZnO da figura 40. Esse decréscimo na intensidade do pico da banda de defeitos é atribuído ao fato de que os filmes ficaram mais homogêneos nos substratos, o que pode ter melhorado a rede cristalina, conforme mostrado usando o método de Rietveld, obtendo parâmetros de rede mais próximos dos obtidos na literatura, conforme citado na seção 1.3.

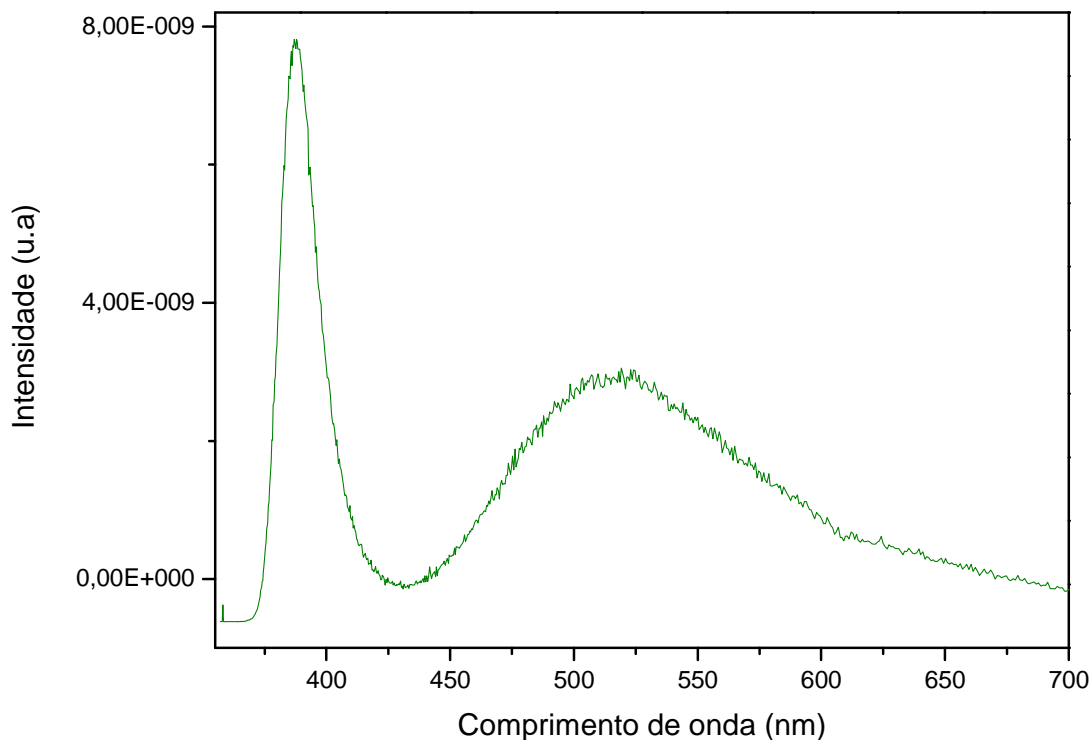


Figura 42: Fotoluminescência do óxido de zinco obtido a partir de tratamento térmico a 400 °C em atmosfera de acetato de zinco.

A partir da figura 42, para o filme tratado termicamente a 400 °C com atmosfera de acetato de zinco obtivemos a energia de gap do nosso material para ser de $E_g = 3,20$ eV. O largo pico centrado em aproximadamente 515 nm corresponde à luminescência devido a defeitos intrínsecos da matriz do semiconductor igualmente ao caso da figura 38. Esses defeitos também são causados, principalmente por lacunas de oxigênio e por zinco intersticial.

Para a amostra tratada a 450 °C, figura 43, obtivemos energia de gap correspondente ao pico de luminescência em 380 nm para o qual $E_g = 3,21$ eV, valor esse bastante similar aos encontrados na literatura para deposição com nebulizador ultrassônico [24] e também para outras técnicas de deposição como sol-gel. Obtivemos também um largo pico devido a impurezas com centro em 502 nm e energia de 2,46 eV.

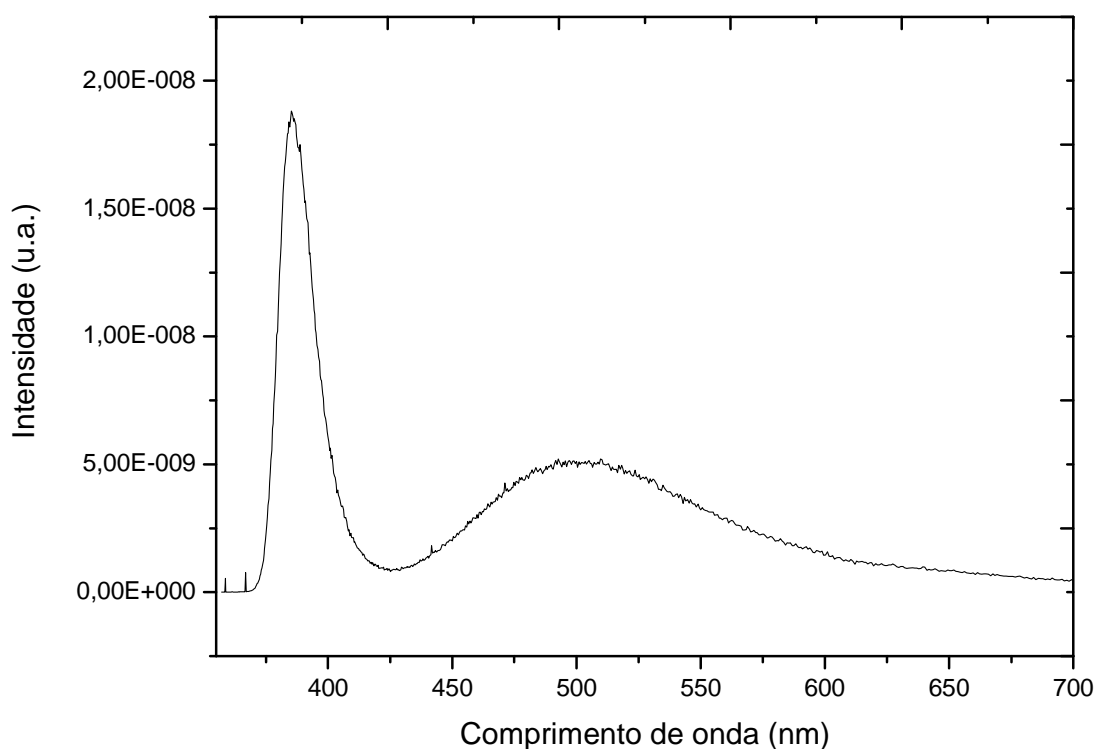


Figura 43: Fotoluminescência a temperatura ambiente da amostra tratada a 450 °C.

Como resumo dos resultados obtidos para a produção de filmes fizemos um quadro comparativo para os filmes tratados termicamente à 400 °C em água bidestilada, em água mili-Q e os filmes tratados em atmosfera de acetato de zinco à 400 e 450 °C, conforme tabela IV.

Tabela IV: Resultados obtidos para os melhores filmes bulk caracterizados.

Filme 400 °C	Homog.	Partíc (µm)	espes. (µm)	Rede a = b/ c (Å)	Cristalito (Å)	Gap (eV)
Bidestilada	Boa	3	2	3,2270/ 5,1887	136,00	3,18
Água Mili-Q	Boa	3	2	3,2407/ 5,2001	129,71	3,16
Com atmos. de acetato	Excelente	10	5	3,2331/ 5,1940	202,85	3,20
Filme 450 °C	Homog.	Grão (µm)	espes. (µm)	Rede a = b/ c (Å)	Cristalito (Å)	Gap (eV)
Com atmos. de acetato	Excelente	10	5	3,2409/5,1908	227,85	3,21

Como parâmetros descritos na tabela IV temos inicialmente a análise da homogeneidade dos filmes tratados termicamente a 400 °C e a 450 °C descrita de maneira visual com relação a condição de material evaporado sobre o substrato. Por

“Boa” queremos dizer que esses substratos estavam plenamente cobertos com o óxido, porém para determinadas regiões do substrato a deposição foi mais intensa e isso gerou pequenas flutuações de espessura. Para “Excelente” observamos uma melhor homogeneização para o substrato por aderência e uniformidade da amostra com relação à espessura. O segundo parâmetro consiste na espessura média para cada filme que foi de aproximadamente 2 μm para os filmes onde foram utilizadas as águas bidestilada e mili-Q e para os filmes os quais receberam mais uma atmosfera de acetato de zinco no momento do tratamento térmico foram de aproximadamente 5 μm . Isso sugere que no momento do tratamento térmico, o filme de acetato de zinco ainda recebe algum material que está evaporando e que os gases ambientes melhoram a cristalinidade do material. Esse comportamento é visto pelo aumento considerável do cristalito, mostrado na sexta coluna da tabela, relativamente aos filmes os quais não tiveram essa atmosfera. A sétima coluna surge da última medida realizada por nós que era a de fotoluminescência e medida de gap do material, mostrando que o filme de acetato de zinco tratado termicamente a 450 °C foi o de melhor qualidade, comparado a outros filmes característicos de ZnO obtidos por nebulizador ultrassônico convencional, bem como por outras técnicas de deposição como é o caso do sol-gel. Isso mostra que nossa técnica de deposição modificada também pode gerar filmes de boa qualidade para a produção em larga escala e para aplicações comerciais.

4.4 Microestruturas de Óxido de Zinco

Apresentamos agora os resultados da produção das microestruturas de ZnO começando por mostrar algumas imagens de microscopia óptica das estruturas obtidas para os dois processos de limpeza do substrato de silício citados na seção 3.3. Essas imagens foram feitas a campo escuro, pois o material é semitransparente na região do visível, gerando padrões de difração quando incide luz sobre ele e isso fez com que as imagens a campo claro ficassem com uma qualidade inferior.

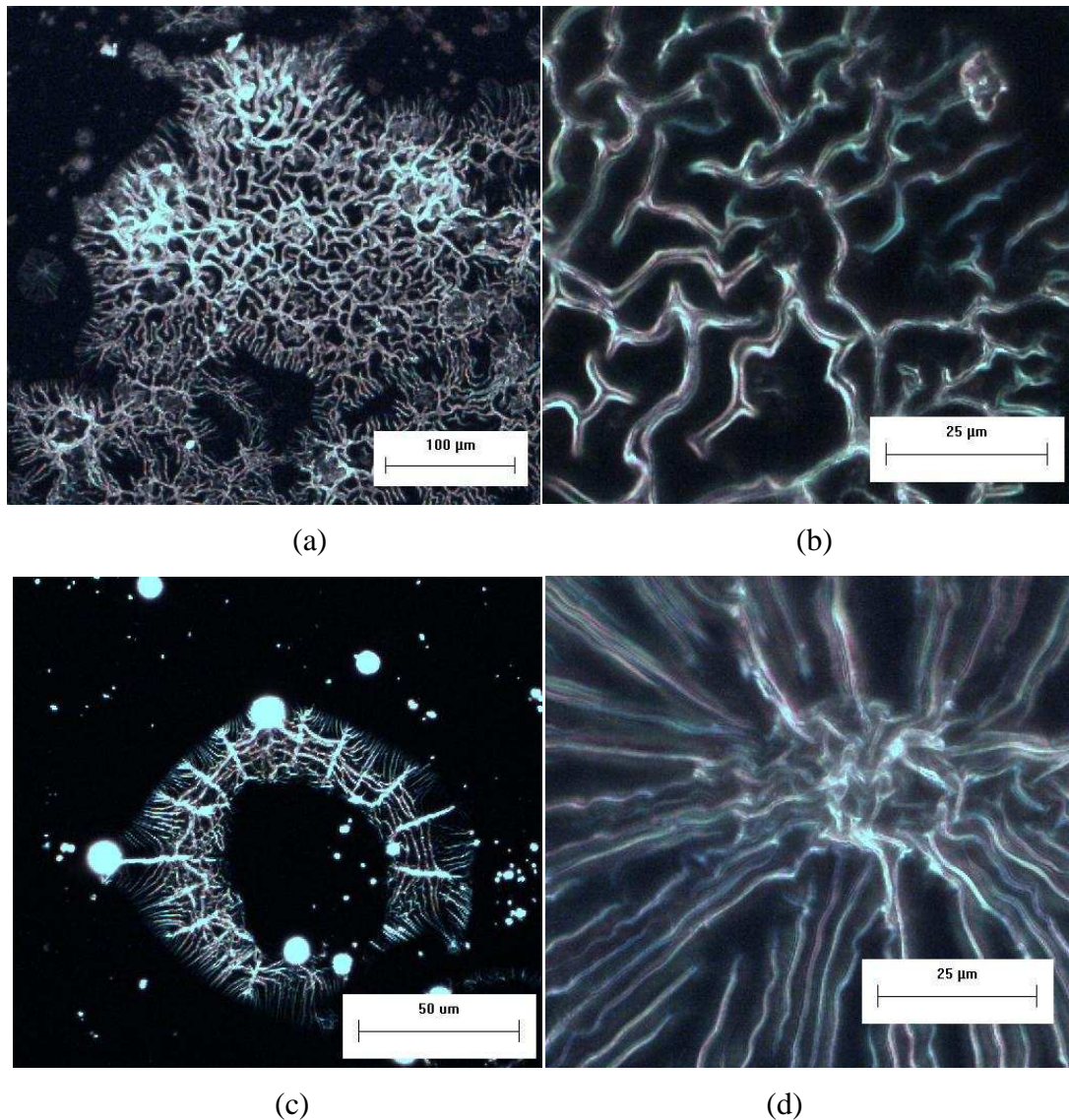


Figura 44: *Imagens de microscopia óptica de alguns tipos de estruturas de ZnO obtidas sobre substratos de silício, os quais foram limpos sem a remoção da camada superficial de óxido de silício.*

A figura 44 mostra algumas das imagens feitas a campo escuro das microestruturas de óxido de zinco, obtidas sobre substratos sem a remoção do óxido de silício. Nessas estruturas vemos efeitos de ramificações e percolações, figura 44(a) e 44(b), bem como o processo de nucleação, figura 44(c) e 44(d), onde partículas previamente sobre o substrato são aderidas à matriz dessas ramificações fazendo com que elas se orientem de outra maneira. A estrutura de óxido de silício funciona nesse caso como um “*piso*” rugoso e hidrofílico, para as gotículas que se encontram sobre o substrato. Com o tratamento térmico imediatamente após a deposição foram gerados esses padrões de

formação, que geralmente tinham tamanhos de dezenas e até centenas de micrômetros e com ramificações da ordem de apenas alguns microns (2 a 3 micrometros).

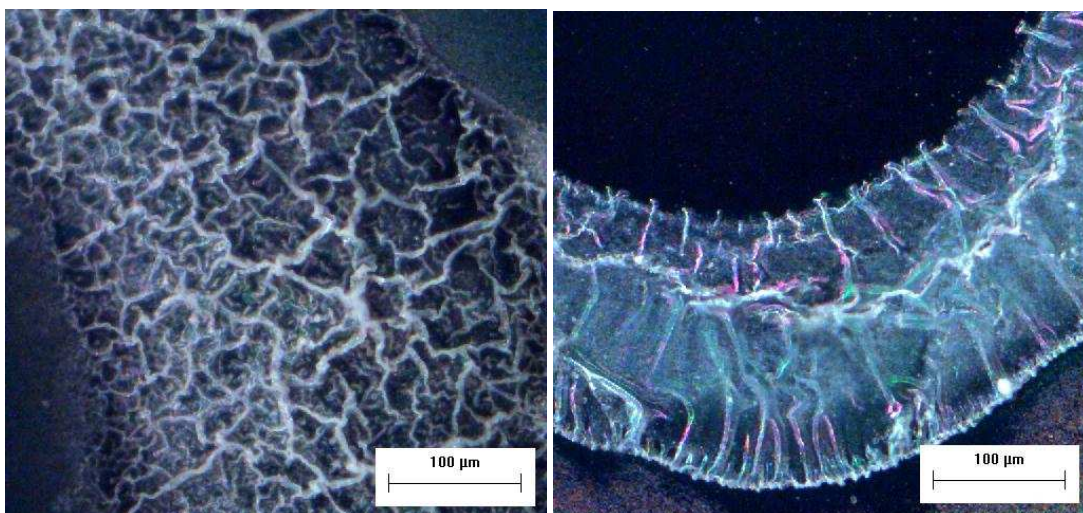


Figura 45: Imagem de microscopia óptica das amostras de estrutura de ZnO obtidas por campo escuro, para as estruturas onde foi feita a remoção do óxido de silício anteriormente a deposição.

A figura 45 apresenta imagens de algumas das estruturas de ZnO que foram encontradas sobre o substrato de Si(100) após o tratamento térmico a 400 °C, para o caso da limpeza envolvendo a retirada da camada de óxido de silício. Para esse caso, temos que as partículas que caem sobre o substrato não se aderem tão facilmente a ele, pois o silício puro é um material hidrofóbico. Por essa razão as estruturas geradas ficaram mais homogêneas do que as encontradas na figura 44, após a pirólise. Geralmente sobre o substrato eram encontradas estruturas com formato circular devido à tensão superficial da água usada como solvente, conforme mostrado na figura 46.

Observando a figura 46 podemos facilmente notar alguns traços característicos dessas estruturas, como é o caso da sua simetria e da sua correlação interna. Apesar de terem sido obtidas por lentes objetivas de aumento diferentes, esses tipos de estruturas possuíam vários diâmetros sobre o substrato e certa similaridade independente da escala adotada no microscópio óptico.

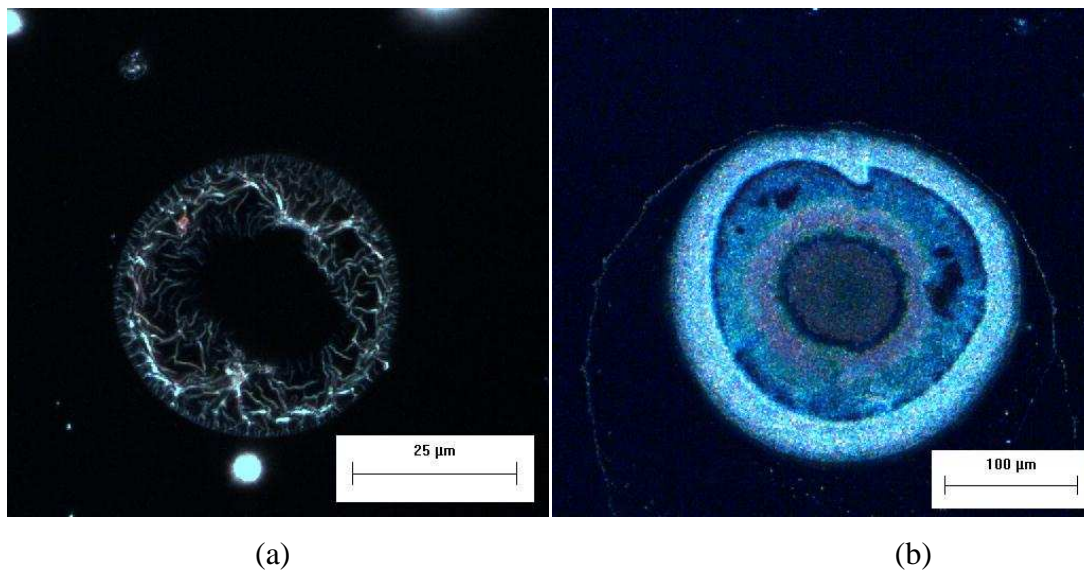


Figura 46: Morfologia de estruturas típicas formadas sobre o substrato de silício para uma deposição de uma hora e tratamento térmico também de uma hora. No caso a) temos um exemplo de estrutura gerada no substrato sem a remoção da camada de óxido de silício e no caso b) com a retirada dessa camada.

Da figura 46(a) é possível imaginar a correlação entre a camada de óxido de silício e o substrato, gerando esse padrão anelar e fazendo com que essa correlação se estenda para todo o circuito de partículas do material. Da figura 46(b) conseguimos diferenciar as regiões por concentração de material depositado e separá-las como possíveis rotas para a calcinação da estrutura a 400 °C. Qualquer uma das estruturas poderá ser estudada para entendimento das rotas de calor sofridas durante o tratamento térmico, sua dependência com a rugosidade do substrato e determinação da relação entre a morfologia e as propriedades físicas macroscópicas. Por se tratar de um crescimento desordenado, podemos também estudar as relações entre aglomerados destes. Apesar de se tratar de um crescimento aleatório sobre o substrato, alguns padrões de similaridade, figura 47, são verificados nessas amostras, fazendo com que sejam alvos de estudo. Na maioria dos casos, esses padrões morfológicos geram ramificações ligadas a um eixo principal conhecido como coluna ou *backbone*, visualizado na figura 48.

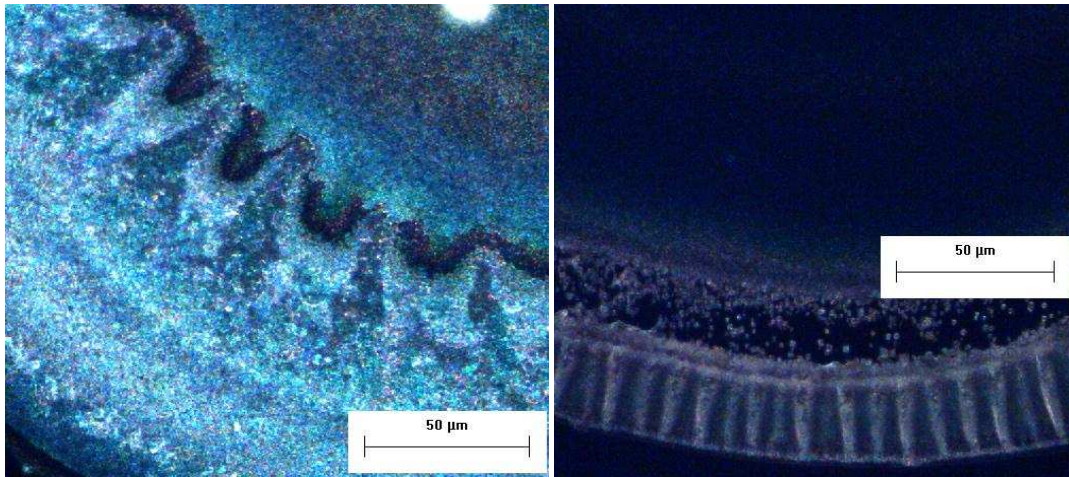


Figura 47: Padrões obtidos sobre o substrato geradas por essas estruturas de ZnO crescidas aleatoriamente sobre o substrato.

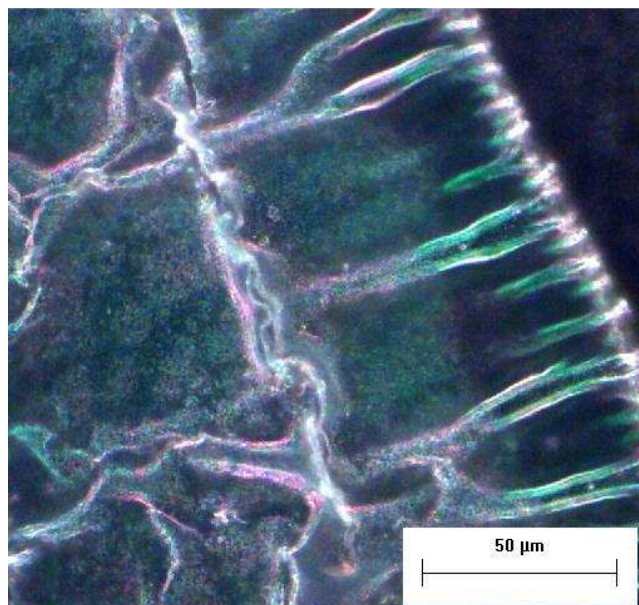
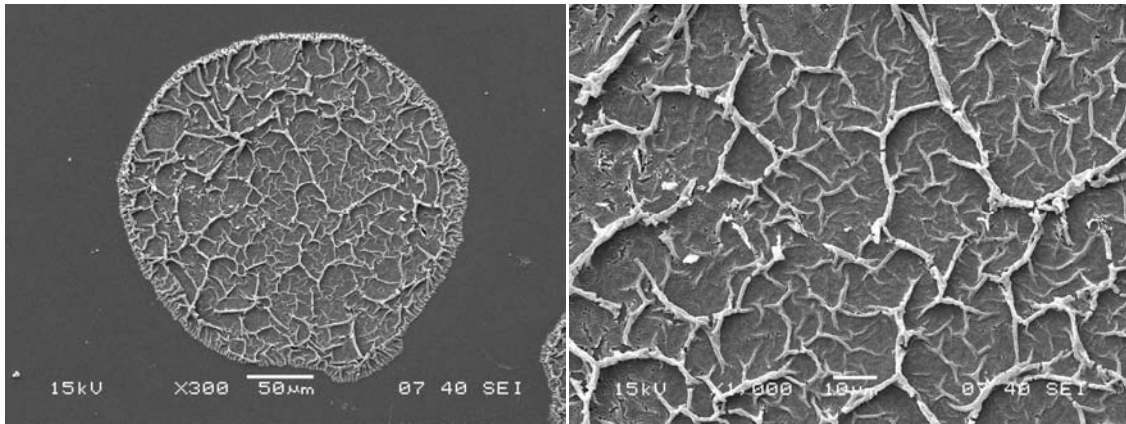


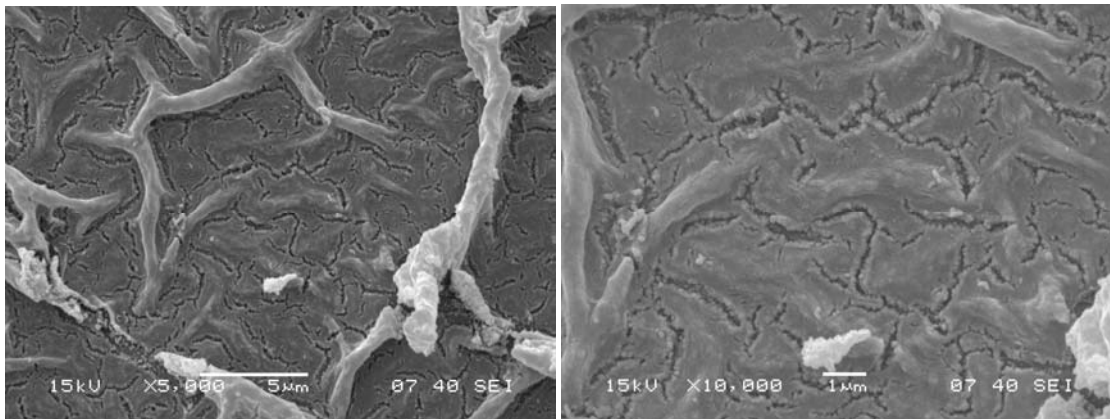
Figura 48: Estrutura em forma de coluna, “backbone”, interligando todos os pontos da estrutura pela sua borda externa, característico desse crescimento desordenado.

Em seguida, apresentamos os resultados obtidos para a caracterização desse tipo de estrutura com base no que foi exposto até o momento para filmes e para o pó de acetato de zinco. Iniciamos a discussão sobre esses tipos de estrutura realizando uma visão mais profunda da sua estrutura interna com imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma estrutura típica crescida sobre o substrato de silício Si(100), mostradas na figura 49 a seguir.



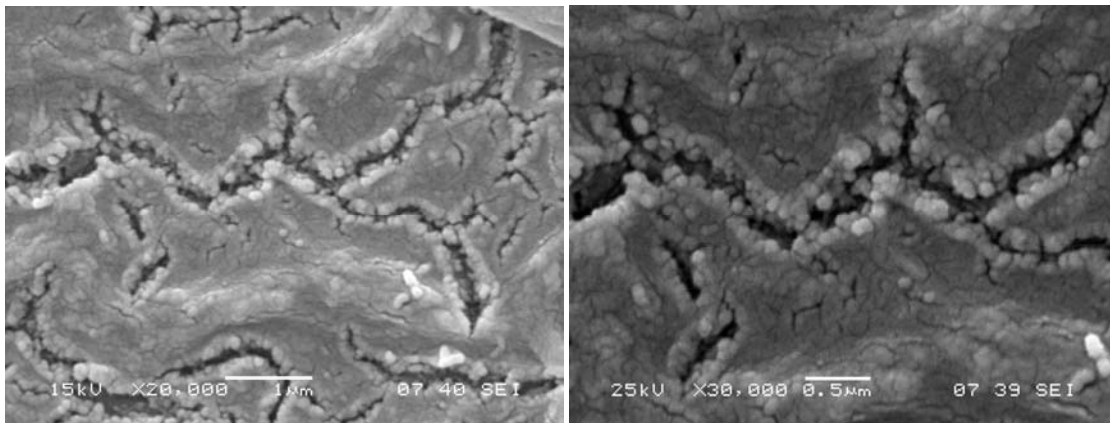
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 49: Ampliação de uma estrutura típica obtida no substrato de silício para aumentos de 300x a), 1000x b), 5000x c), 10000x d), 20000x e) e 30000x f).

Da análise da imagem de MEV, figura 49, podemos notar que, além das ramificações que foram observadas nas figuras 49(a) e 49(b), temos que o substrato abaixo dessas ramificações também é constituído de material homogêneo, como mostram as figuras 49(c) e 49(d). Algumas trincas geradas pelo tratamento térmico

fizeram com que pudéssemos observar o diâmetro das partículas constituintes desse, sendo em média de 120 nm.

Em seguida, iniciamos a análise de EDS das partículas geradas sobre os substratos com e sem a remoção do óxido de silício. A figura 50 corresponde a imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma estrutura típica sem a remoção do óxido de silício do substrato.

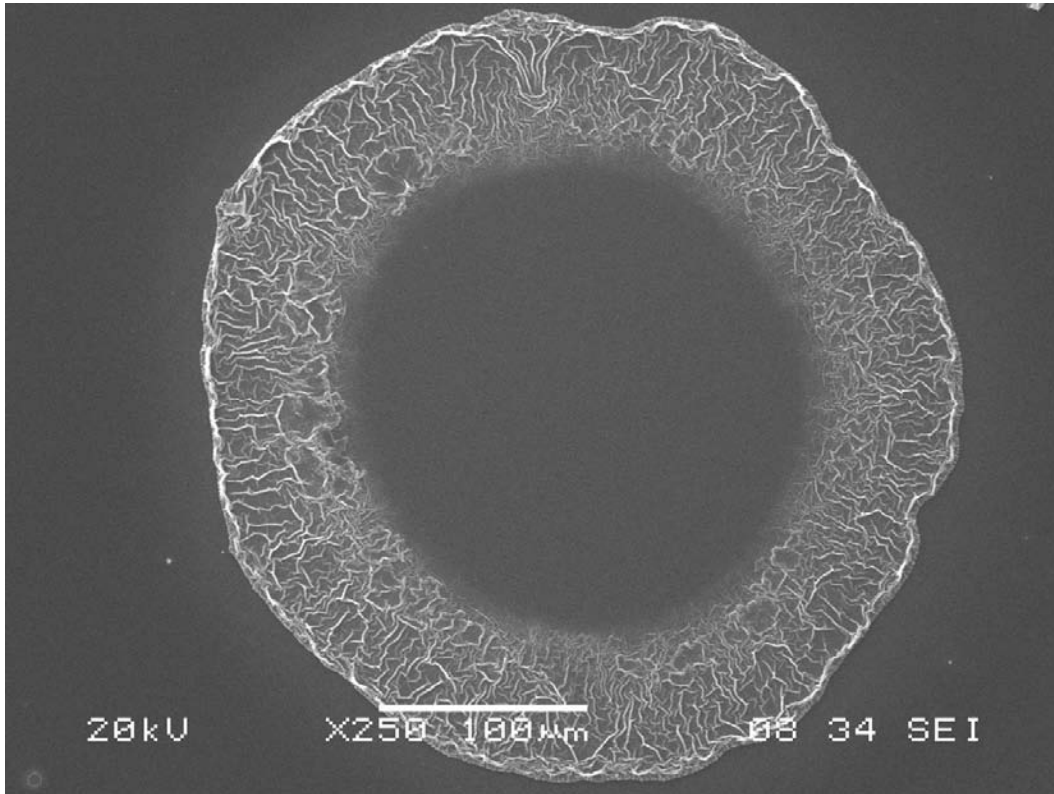
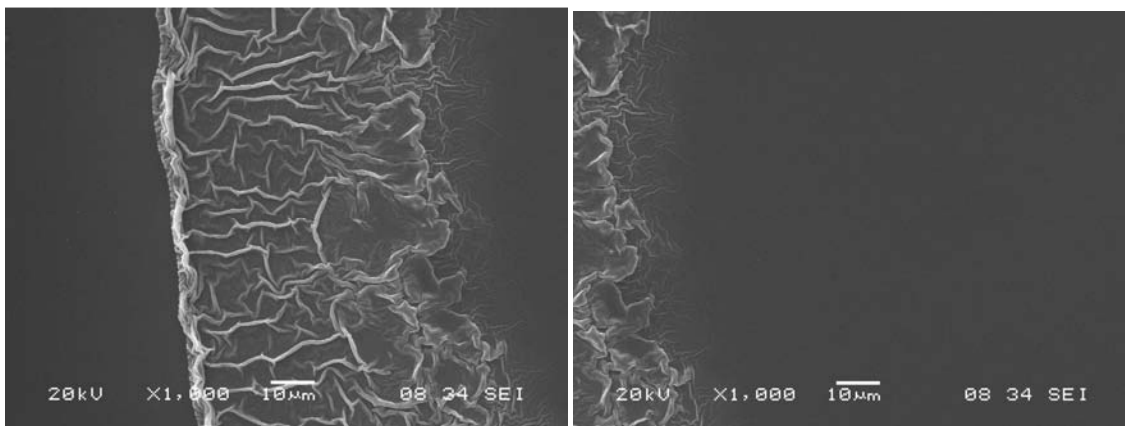


Figura 50: Imagem de MEV de uma estrutura típica sem a remoção do óxido de silício, na qual foi realizado tratamento térmico a 400 °C.



(a)

(b)

Figura 51: Detalhes da borda - caso (a) e de parte do centro - caso (b) da estrutura da figura 50.

Para a estrutura da figura 50 realizamos o espectro de EDS na região onde esta possuía a maior quantidade de ramificações. A figura 51 apresenta os detalhes da estrutura mostrada na figura 50. Vemos na figura 51(a) a região de borda com ampliação de 1000 vezes e em 51(b) a região central da estrutura com a mesma ampliação. Como na figura 51(b) observamos praticamente apenas o substrato, realizamos as medidas na região mostrada na figura 51(a).

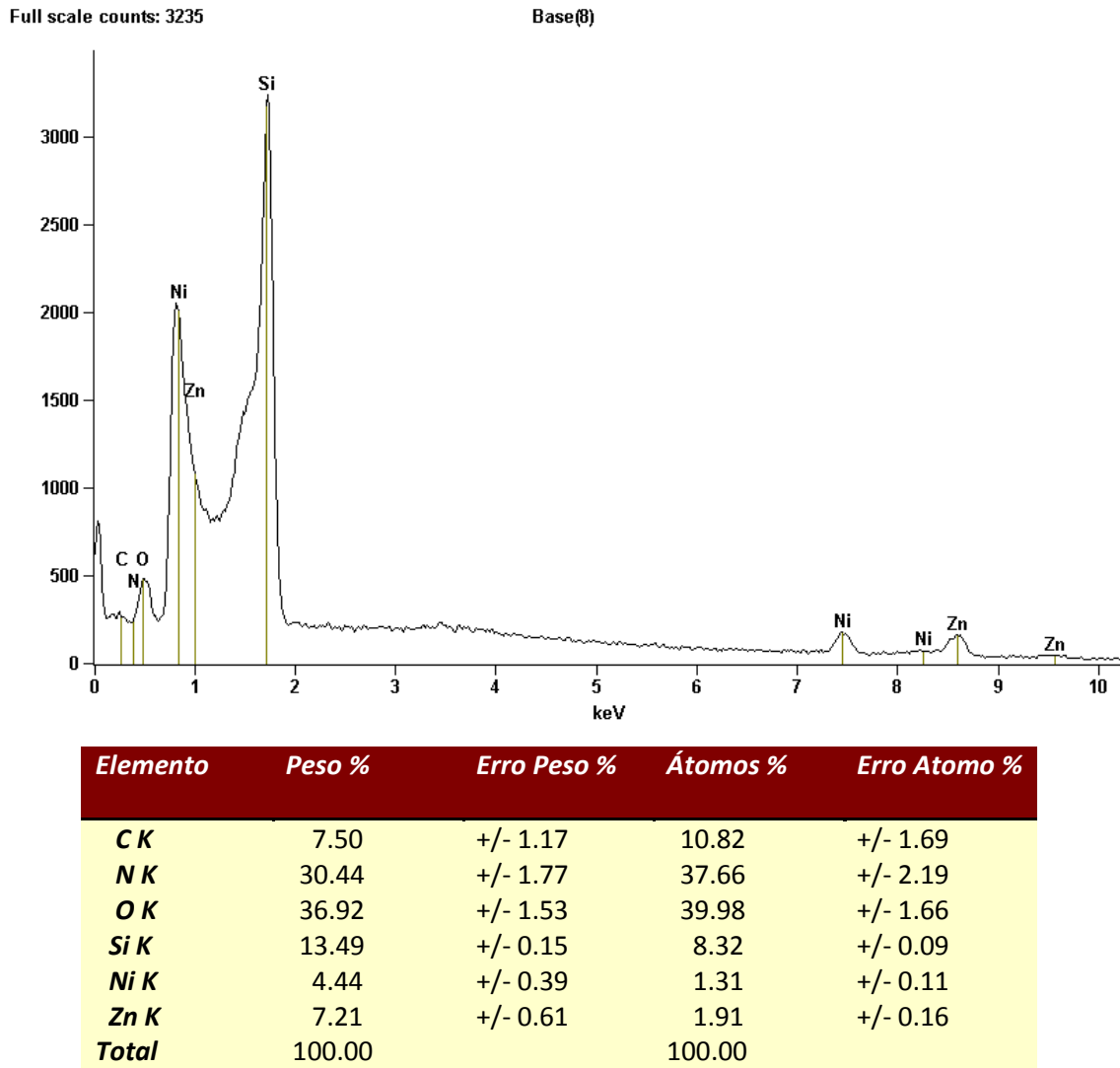


Figura 52: Espectro de EDS de parte da estrutura típica da figura 50.

Analisando o EDS da figura 52, notamos que esse material possui os mesmos dopantes encontrados anteriormente nos filmes e no acetato os quais foram caracterizados por espectroscopia Raman e Difração de Raios-X.

Consideremos agora uma estrutura típica de ZnO crescida sobre o substrato de silício com a remoção da camada de óxido de silício, conforme a figura 53.

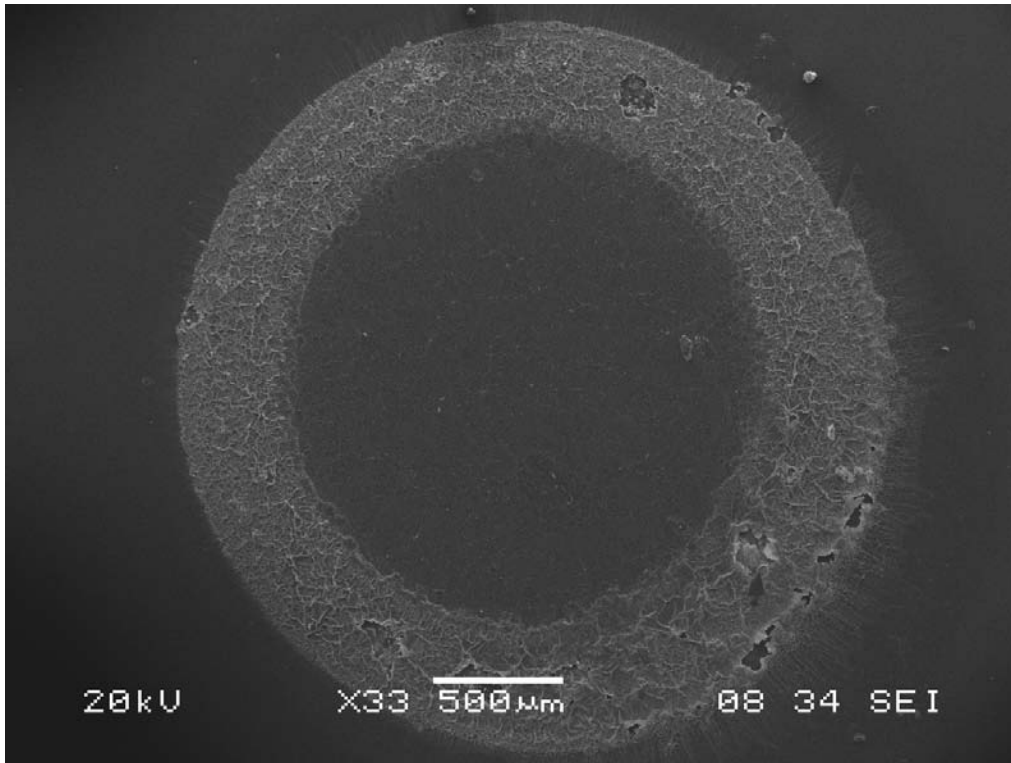
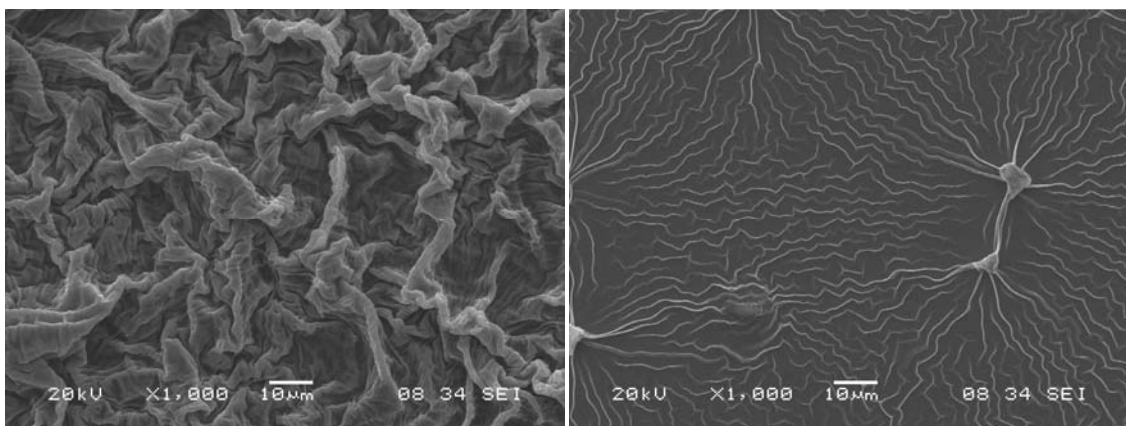


Figura 53: Estrutura típica encontrada sobre o substrato de silício onde foi removida inicialmente a camada de óxido de silício.



(a)

(b)

Figura 54: Detalhes da borda interna - caso (a) e do centro - caso (b) da estrutura da figura 53.

A figura 53 mostra a estrutura, em toda a sua extensão, encontrada sobre o substrato de silício, nesse caso quando foi removida anteriormente a camada de óxido de silício presente sobre o substrato. O formato circular se deve ao formato da gota que evapora, fazendo com que encontremos sobre o substrato um padrão morfológico desse tipo. Realizando uma ampliação da figura 53 na região mais próxima à borda interna obtemos a imagem da figura 54(a). Comparando essa imagem com a imagem da

estrutura da figura 51(a) notamos que o emaranhado de ramificações é maior e mais denso para a figura 54(a). Isso é devido ao processo de remoção da camada, já citado no começo dessa seção. A figura 54(b) representa uma ampliação da região central da figura 53 apresentada. Observando a imagem da figura 53, podemos identificar regiões distintas na estrutura. A primeira parte da imagem está localizada antes do começo da estrutura deve se referir apenas ao substrato de silício. A segunda parte é referente à borda externa, a qual possui ramificações no sentido radial à estrutura, terceira corresponde à borda interna, visualizada na figura 54(a). A próxima parte refere-se à região central, correspondente as nervuras observadas na figura 54(b) e as partículas encontradas nessa região central constituem mais uma região diferente.

Realizamos espectros de EDS da estrutura encontrada na figura 53, para as duas regiões observadas na figura 54, com o intuito de identificarmos os elementos químicos presentes nesse material. Estes são apresentados nas figuras 55 e 56, a seguir.

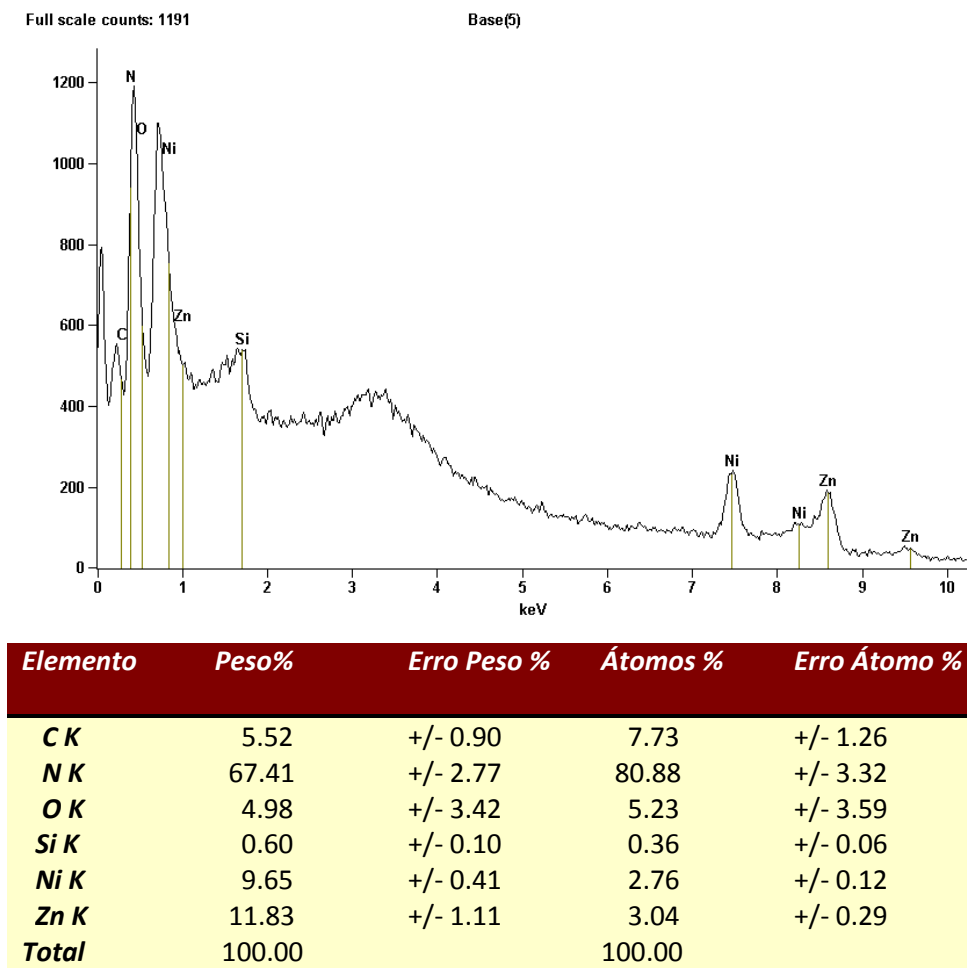
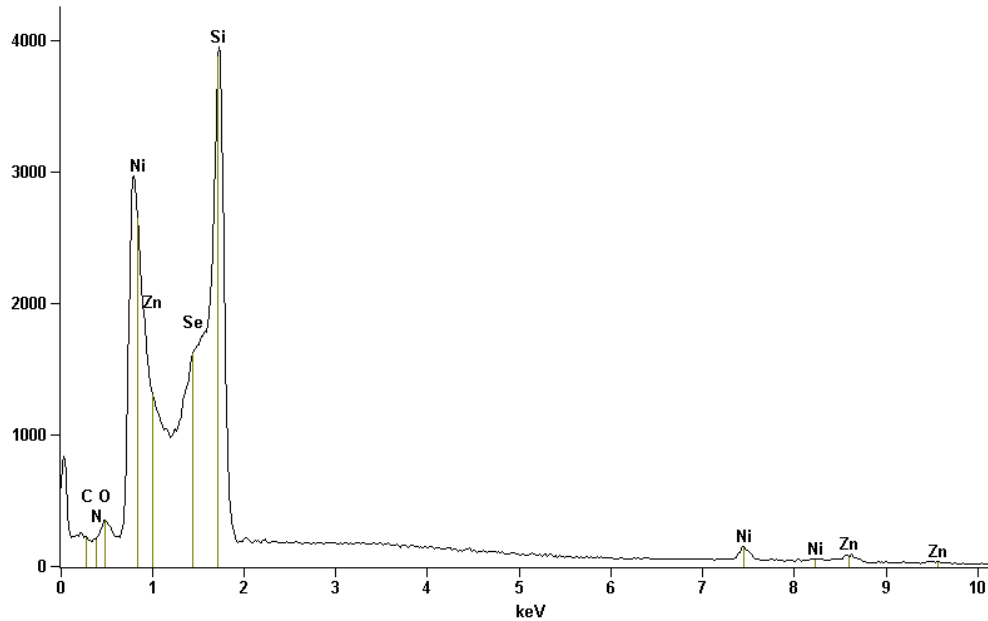


Figura 55: Espectro de EDS da estrutura crescida a 400 °C, sobre substrato onde foi removida a camada de óxido de silício. Estrutura essa representada na figura 54(a).

Full scale counts: 3949

Base(7)



Elemento	Peso %	Erro Peso %	Átomos %	Erro Átomo %
CK	7.44	+/- 1.20	10.37	+/- 1.67
NK	37.06	+/- 1.75	44.30	+/- 2.10
OK	31.81	+/- 1.76	33.29	+/- 1.85
SiK	17.27	+/- 0.16	10.29	+/- 0.10
NiK	3.38	+/- 0.36	0.96	+/- 0.10
ZnK	3.05	+/- 0.29	0.78	+/- 0.07
SeK	0.00	---	0.00	+/- 0.00
Total	100.00		100.00	

Figura 56: EDS da região central da estrutura, mostrada na figura 54(b), crescida a 400 °C e sobre o substrato onde foi removida a camada de óxido de silício.

Os espectros de EDS, figuras 55 e 56, revelam os mesmos tipos de dopantes encontrados para os filmes feitos na seção 4.3, contudo em menor quantidade para a região central do substrato (figura 56) devido à intensidade do silício muito aumentada nessa figura. A partir da tabela de valores dessas duas figuras, vemos também que o Zn está mais presente na parte da borda da estrutura do que na parte central.

Realizamos também medidas de Difração de Raios-X das partículas mostradas nas figuras 50 e 53, para a análise de possível cristalinidade. Entretanto, tendo em vista que não possuíamos um aparelho de Raios-X com resolução espacial compatível, não foi possível realizar a caracterização somente da cristalinidade das ramificações. As medidas de Raios-X para essas amostras foram realizadas para ângulos de incidência rasantes a elas, com isso ainda foi possível obter algum sinal proveniente das estruturas. Para o substrato da figura 50 obtivemos o difratograma apresentado na figura 57.

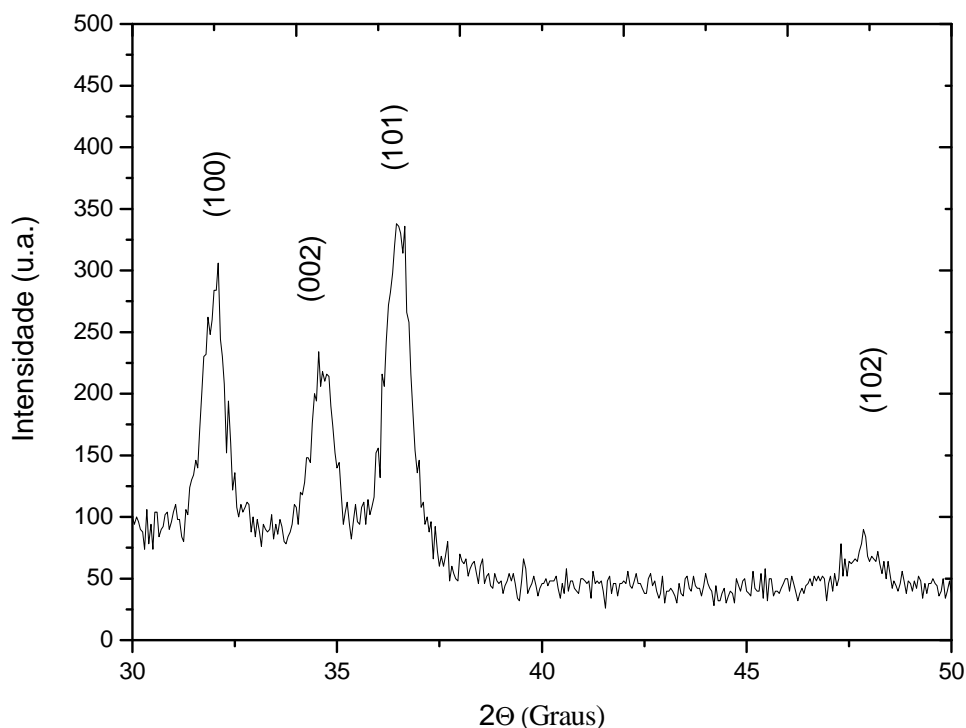


Figura 57: Difratoograma do substrato, referente a figura 50, o qual continha óxido de silício sobre o substrato.

Analisando o difratograma da figura 57 podemos identificar que existe determinada cristalinidade e que esta tem correspondência aos difratogramas descritos para filmes gerados e tratados termicamente a 400 °C (figura 28(d)). Com isso podemos interpretar a cristalinidade da estrutura de maneira similar aos filmes crescidos. Da mesma forma a figura 58 correspondente ao difratograma das amostras onde foi removida a camada de óxido de silício (figura 53) e este também obteve cristalinidade similar as encontradas nos filmes, como o da figura 28(d).

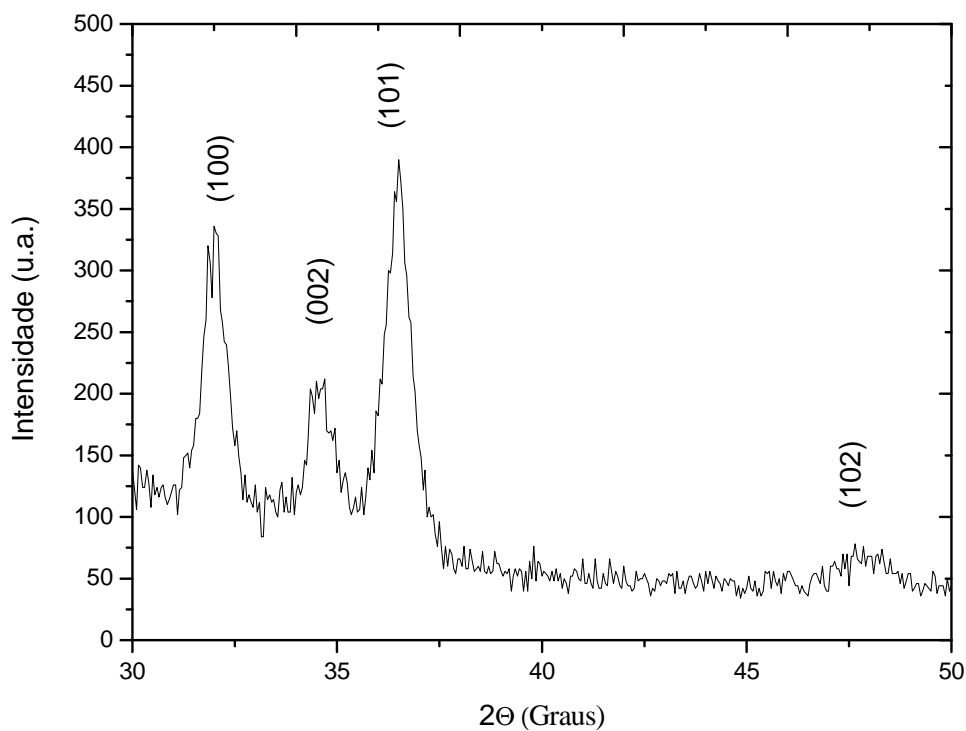


Figura 58: Difratoograma para o substrato de Si que continha estruturas com a remoção da camada de silício. Substrato esse referente a figura 53.

Para a estrutura da figura 59, fizemos uma varredura do espectro de EDS, iniciando da borda para o centro da estrutura, conforme indica a seta. Com base nessa varredura de EDS, conseguimos traçar o gráfico mostrando a concentração dos elementos nitrogênio, níquel, silício, oxigênio e zinco a um passo constante de $11,434 \mu\text{m}$, em um intervalo de $1143,4 \mu\text{m}$, o qual pode ser visualizado na figura 60.

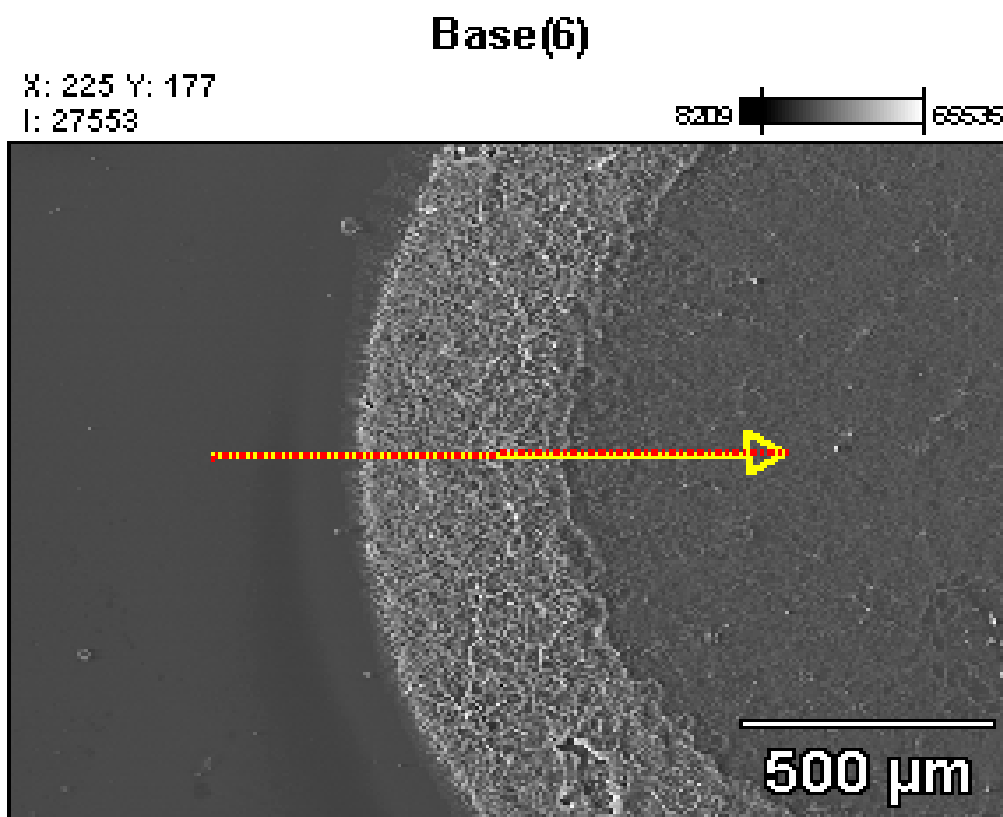


Figura 59: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma das estruturas de ZnO, na qual foi feita uma investigação sobre a concentração atômica dos elementos N, Ni, O, Si e Zn, por varredura de espectros de EDS sobre a região indicada pela seta.

Observando o espectro da varredura por EDS, figura 60, vemos que até aproximadamente 232,0 μm temos uma contagem de Si muito superior a dos outros elementos caracterizados. Isso corresponde na figura 59 ao intervalo começando na base da seta e chegando até a borda externa da estrutura. De 232,0 μm até 664,3 μm temos a parte mais concentrada da estrutura culminando na concentração dos demais elementos, bem como na diminuição do sinal do silício. De 664,3 μm até 1143,4 μm observamos um decaimento do sinal de todos os elementos para suas quantidades anteriores à passagem pela estrutura, exceto o Si que volta a crescer, mas depois fica no mesmo patamar dos demais elementos e ao Zn que continua a decrescer. Isso mostra que na reação de pirólise todo o zinco foi praticamente consumido para a formação da estrutura.

Como para ambos os tipos de substrato nós fizemos análise de EDS e constatamos que existe a presença dos mesmos materiais dopantes, realizamos medidas de Raman para algumas dessas estruturas, fazendo agora um recozimento nas amostras de forma a

obter uma relação entre morfologia e temperatura, para posteriormente traçarmos a propriedade de luminescência dessas estruturas.

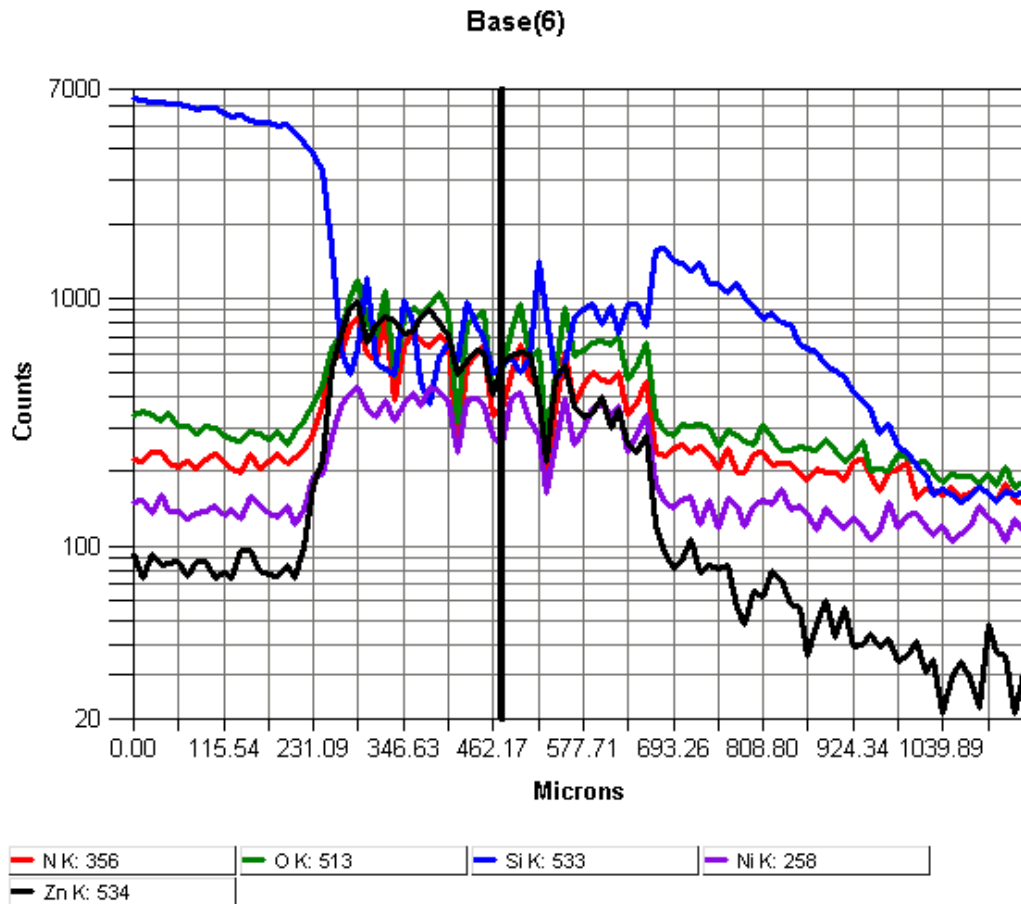


Figura 60: Varredura por EDS da estrutura de ZnO da figura 59. O gráfico mostra as concentrações de cada um dos átomos presentes na estrutura de ZnO e também dos dopantes N e Ni.

Utilizando um aparelho no qual podíamos escolher a região da amostra, que seria iluminada pelo feixe de laser, nós fizemos a análise de espectroscopia Raman de várias partes de uma mesma estrutura. A análise privilegiou regiões de estruturas típicas contendo as ramificações, o centro da estrutura, fazendo uma análise com relação ao substrato. Fizemos isso para estruturas onde variamos o tempo de recozimento em 400°C, 450 °C e 500 °C.

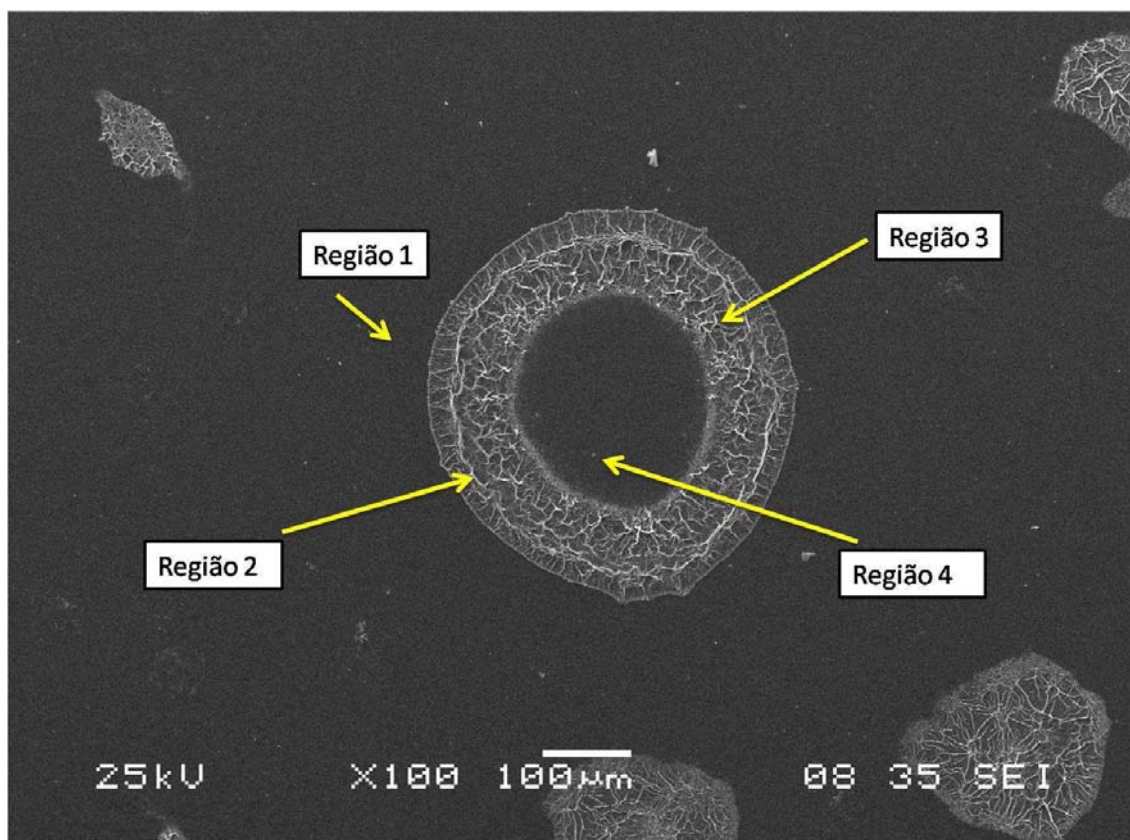


Figura 61: Imagem de microscópica eletrônica de uma estrutura crescida a 400 °C e recozida por uma hora também a 400 °C.

O primeiro espectro Raman a ser analisado será o de uma estrutura crescida no substrato sem a eliminação do óxido de silício e que foi recozida a 400 °C, conforme indica a figura 61. Observando a imagem da figura 61 e a partir do espectro Raman dessa estrutura, figura 62, temos que para a região 1, figura 62(a) obtemos somente o espectro Raman do silício, com a seta indicando a sua segunda ordem para fônons transversais acústicos (TA). A região 2(b) corresponde à parte externa da estrutura e a região 3(c) pertence a região da borda interna, separadas pela estrutura da coluna. Ambas possuem os modos normais de vibração do E_2 e ainda possuem um modo de vibração ainda não comentado, caracterizado por uma soma dos modos $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$, correspondente ao modo adicional em 582 cm^{-1} . Essa mistura de modos tem sido atribuída pelos pesquisadores a dois fatores distintos. O primeiro fator seria um modo adicional correspondente a dopagem do ZnO com nitrogênio conforme cita a referência [12], entretanto esse resultado tem sido muito contestado por outros pesquisadores [11]. Outra hipótese do surgimento desse pico tem sido tratada como a sobreposição dos modos $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ característicos do ZnO devido a defeitos intrínsecos da matriz, principalmente a lacunas de oxigênio e a zinco intersticial [51]. A

parte da região 4 referente ao centro da estrutura possui uma pequena quantidade de ZnO devido a presença do pico E_2^{high} , contudo, em baixa concentração, demonstrando o mesmo que o resultado do espectro de EDS demonstra, que o ZnO está mais concentrado nas partes com as ramificações.

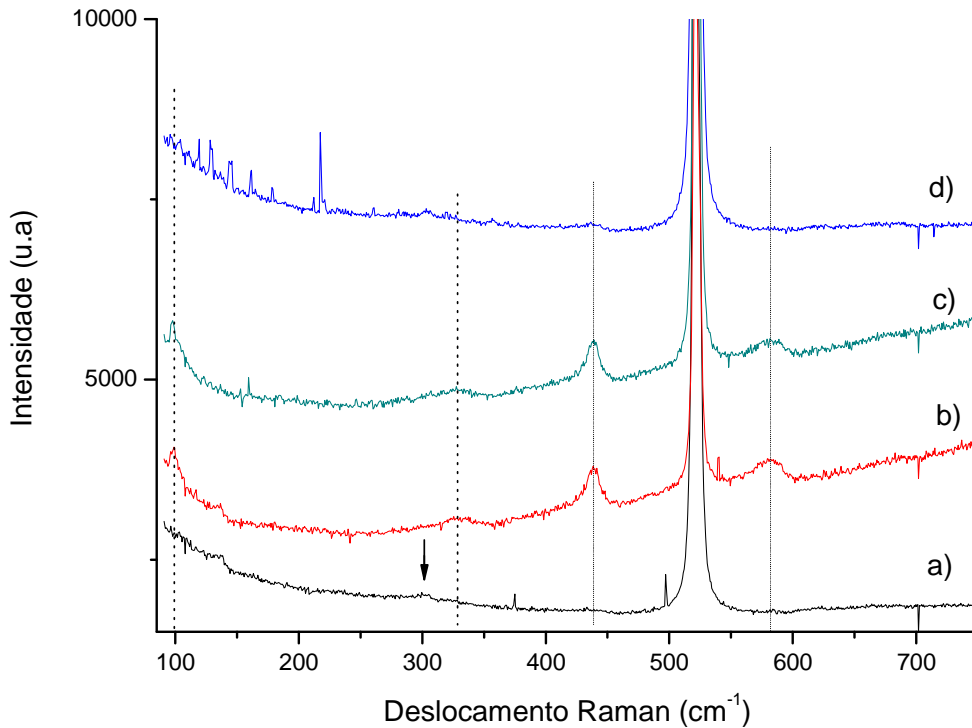


Figura 62: Espectros Raman da estrutura crescida a 400 °C, para as regiões 1(a), 2(b), 3(c) e 4(d) mostradas na figura 61. No caso (a) a seta indica a segunda ordem do silício em 301 cm^{-1} .

Agora iremos analisar a estrutura obtida a 400 °C com temperatura de recozimento de 450 °C, indicada na figura 63. Esta estrutura também foi separada em quatro regiões, só que neste caso estamos considerando como a região 1 a primeira parte da estrutura correspondente à imagem interna na figura 63. O espectro Raman dela é dado na figura 64. Vemos que, para as regiões 1, 2 e 3 (figura 64, casos (a), (b) e (c)), obtemos os modos correspondentes à assinatura do óxido de zinco e o modo também citado na estrutura com recozimento a 400 °C, que foi o modo acoplado $A_1-E_1(\text{LO})$ referente às vacâncias de oxigênio. Para a região 4 (caso (d)), a concentração de óxido de zinco é muito pequena, gerando um sinal Raman de fraca intensidade, mas mesmo assim presente, mostrando que toda a estrutura está revestida por óxido de zinco, em diferentes concentrações.

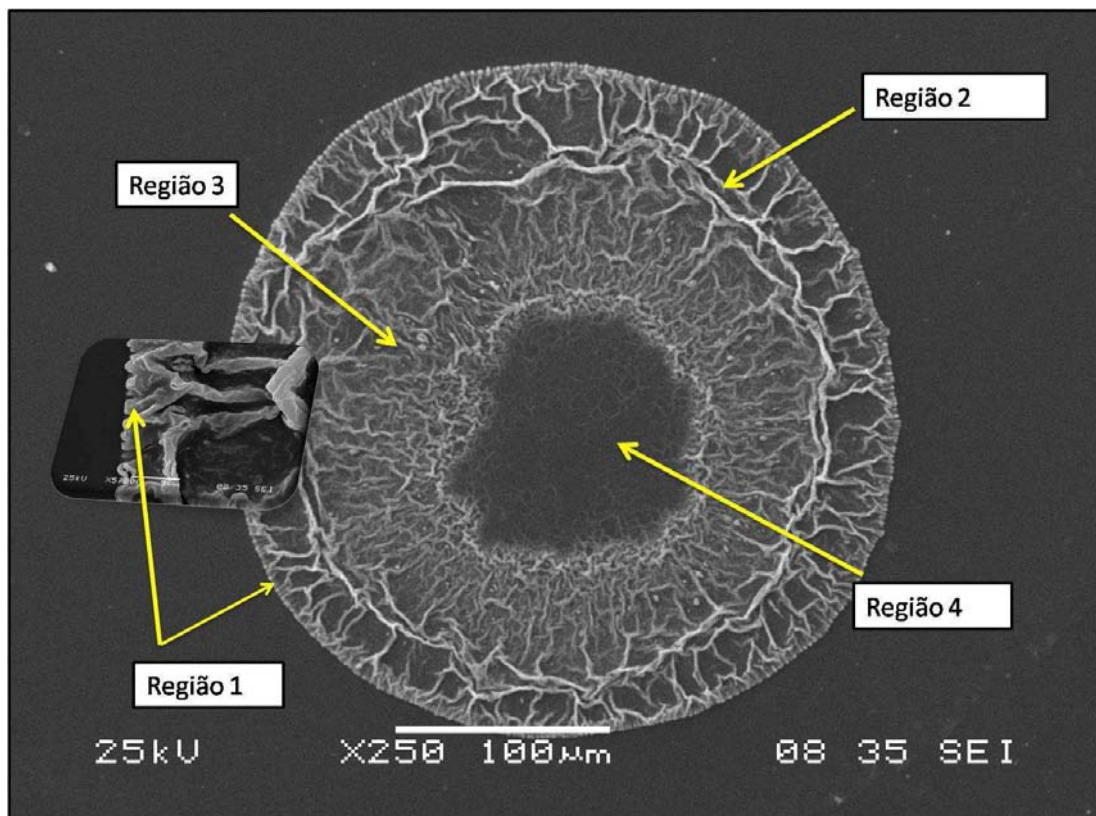


Figura 63: As regiões medidas por espalhamento Raman da estrutura tratada termicamente a 450 °C. A figura interna a imagem mostra uma ampliação da região 1.

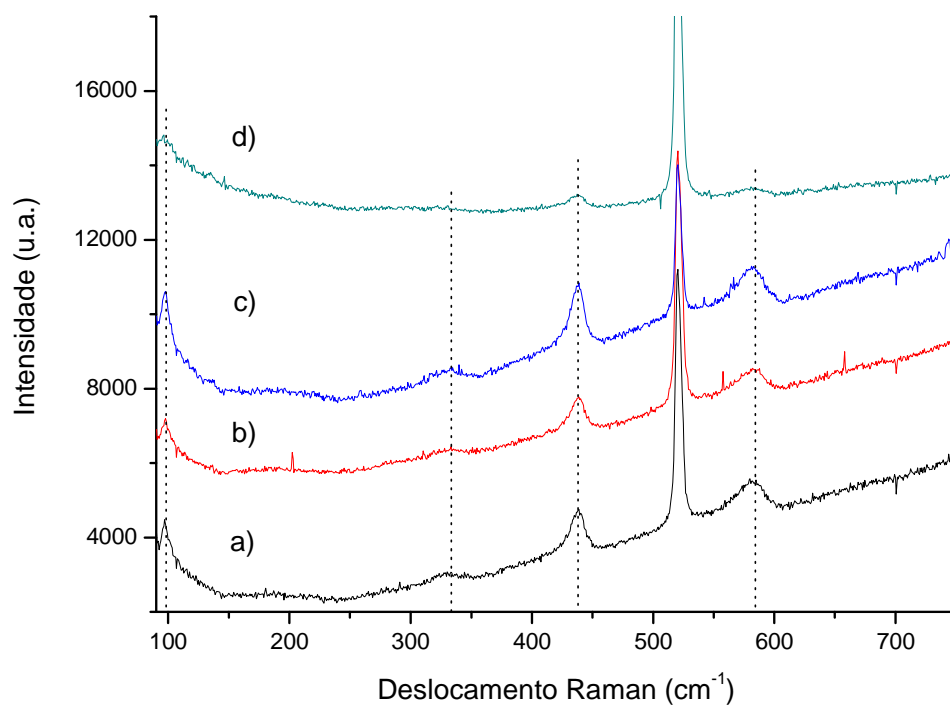


Figura 64: Espectros Raman de estrutura de ZnO obtida para um tratamento térmico de 450 °C, para cada uma das regiões da amostras, região 1(a), região 2(b), região 3(c) e região 4 (d).

A próxima estrutura a ser analisada aqui será aquela onde foi feito recozimento a 500 °C, e que corresponde a mesma estrutura para a qual foi feita a varredura de EDS. Na figura 65, mostramos novamente essa estrutura, agora dividida em regiões a serem medidas por espectroscopia Raman.

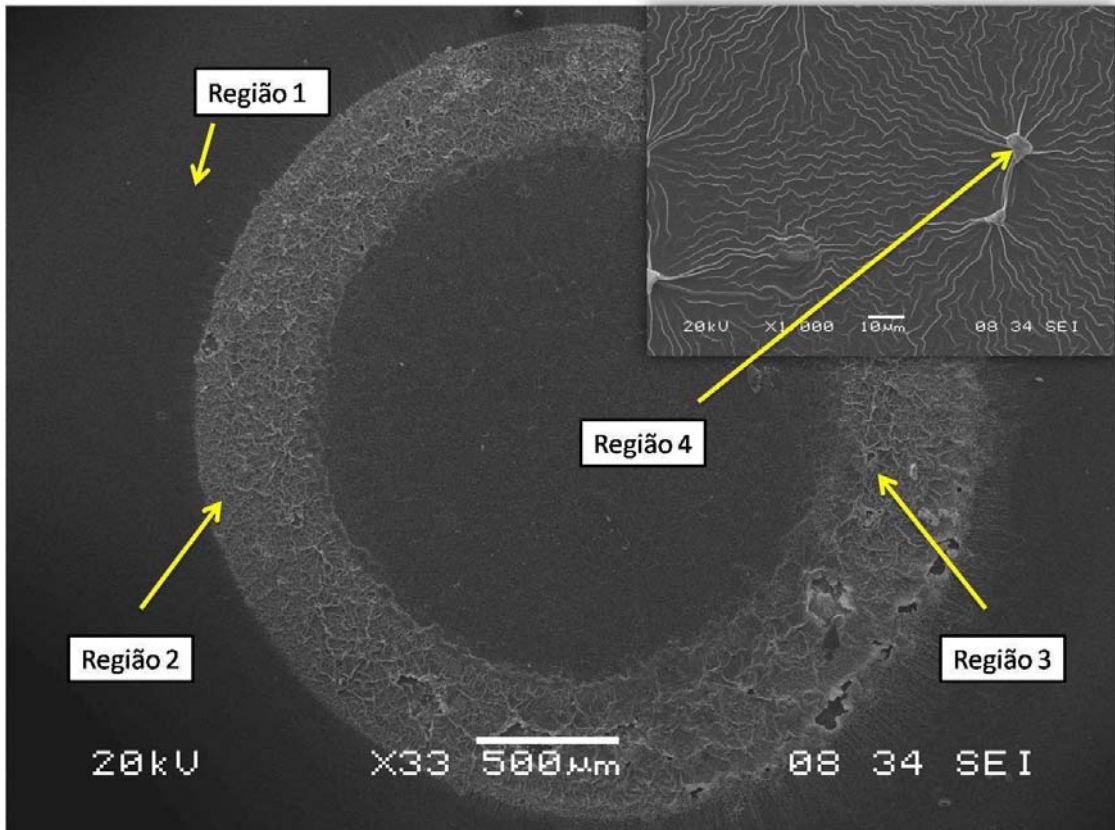


Figura 65: Estrutura na qual foi realizada o recozimento a 500 °C. Esta corresponde à mesma estrutura da figura 53, mas agora repartida em regiões a serem medidas por espectroscopia Raman.

Observando o espectro Raman para essa estrutura, figura 66, vemos que a única região que possui modos de vibração característicos do ZnO é a região 4, em aproximadamente 437 cm^{-1} . Nessa mesma região encontramos um pico em 620 cm^{-1} . Novos estudos deverão ser feitos para a determinação da origem desse pico.

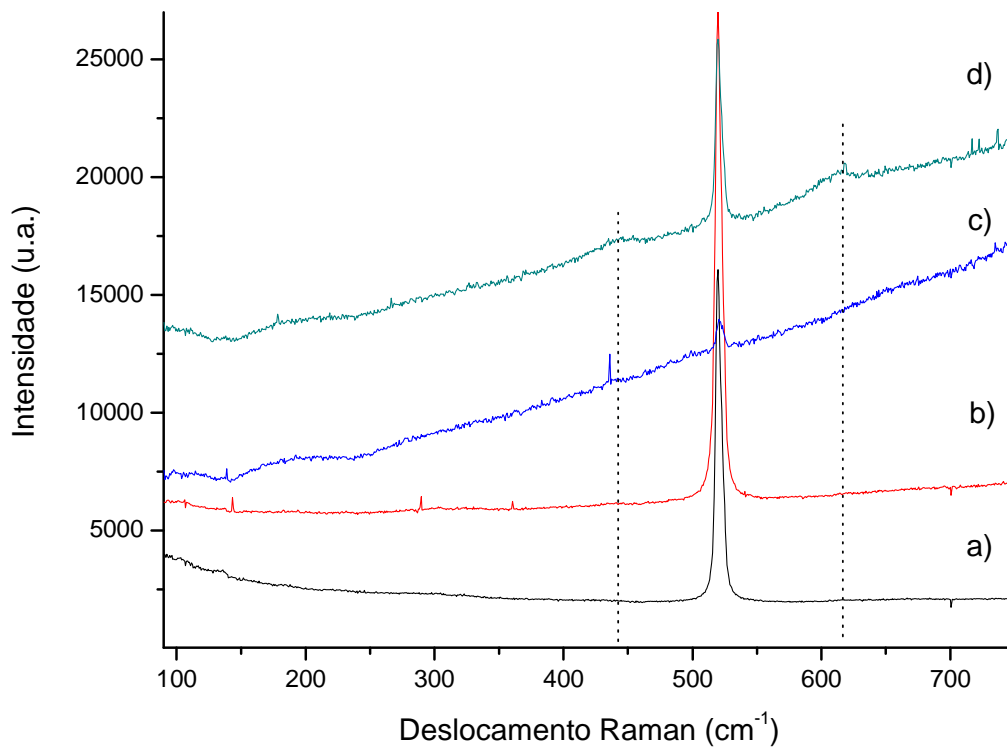


Figura 66: Espectro Raman da estrutura crescida a 400 °C e recozida a 500 °C. As regiões dessa estrutura estão destacadas na figura 65.

Medidas de fotoluminescência foram feitas para as estruturas das figura 63 e 65 de forma a observar a eficiência de processos de absorção, por meio da obtenção da energia de gap, e também para estimar a desordem do sistema tendo em vista a emissão da banda de energia gerada por defeitos na matriz do semiconductor. Como não dispúnhamos de um sistema de micro-fotoluminescência, incidimos a luz do laser de He-Cd sobre a região da amostra com a maior concentração de ramificações, gerando assim as curvas de fotoluminescência das figuras 67 e 68, mostradas a seguir.

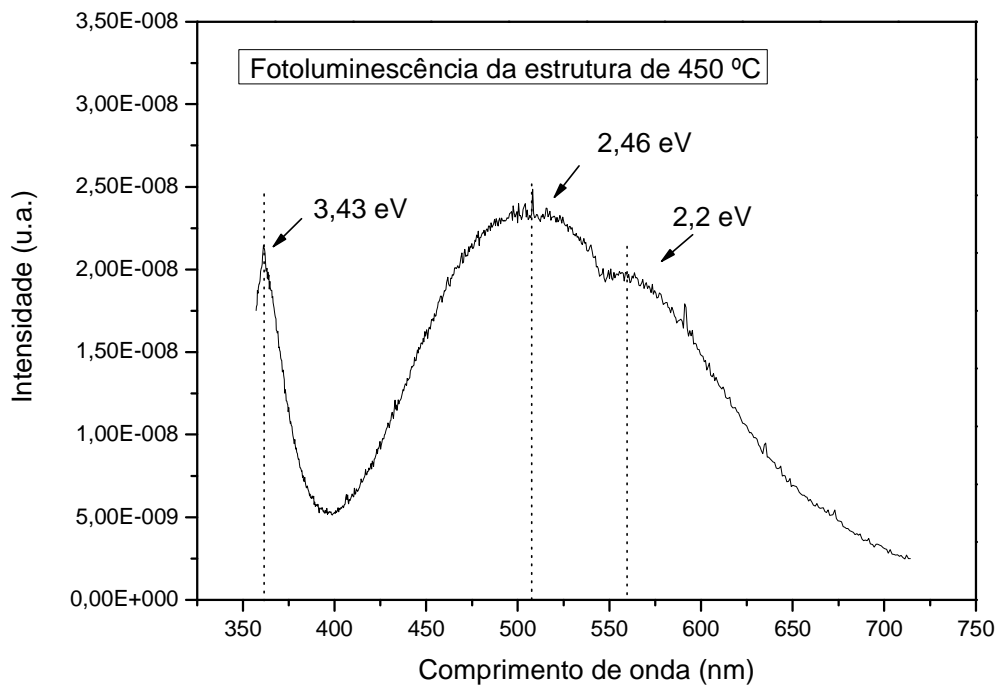


Figura 67: Fotoluminescência da estrutura a 450 °C.

Como podemos observar na fotoluminescência da estrutura a 450 °C obtemos uma energia de gap = 3,43 eV, que é maior do que aquela relatada para a energia de gap E_g a temperatura ambiente, 3,37 eV. Também obtemos além da banda centrada em 505 nm com energia nesse ponto de 2,46 eV, mais uma centrada em aproximadamente 560 nm, 2,2 eV. Esse banda em 505 nm já foi obtida para os filmes de ZnO atribuída aos defeitos de banda, principalmente lacunas de oxigênio. O segundo pico continua ainda sob investigação.

Observando agora a fotoluminescência da figura 68 podemos encontrar a energia de gap dessa estrutura em $E_g = 3,13$ eV. A energia da emissão no verde está centrada em 530 nm com energia máxima de 2,33 eV. Também vemos nesse caso que a luminescência encontrada está gerando um segundo pico parecido com um *ombro* que se estende até o infravermelho. Devido ao tamanho da banda de defeitos podemos interpretar esse material como sendo de grande dopagem e defeitos intrínsecos.

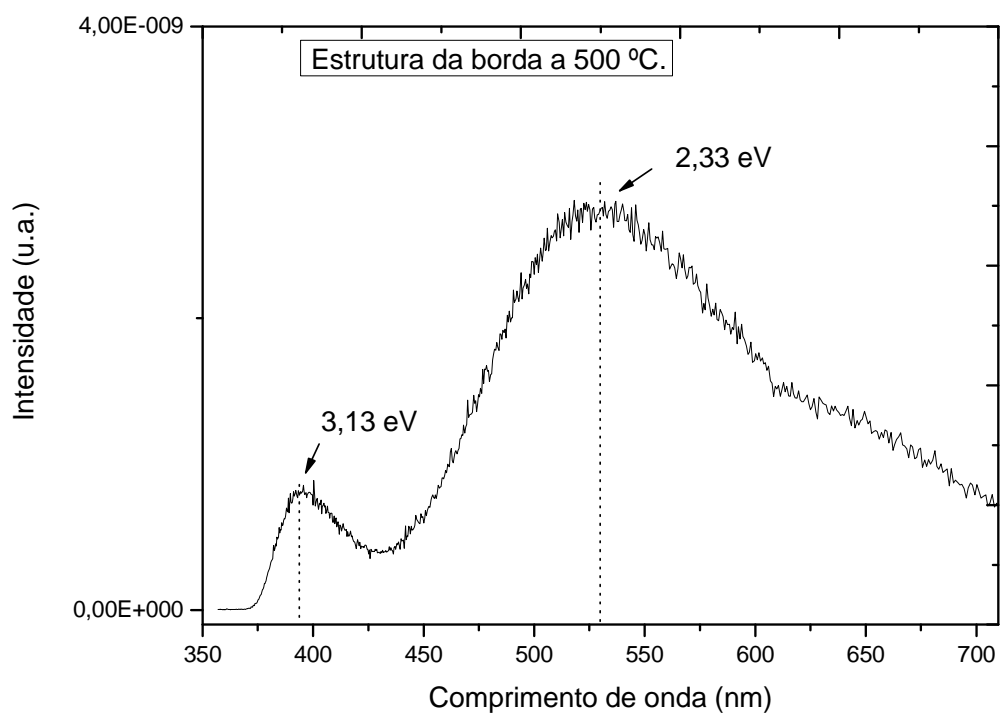


Figura 68: Fotoluminescência da estrutura recozida a 500 °C.

Capítulo 5: *Conclusões e Trabalhos Futuros*

Realizamos deposições com solução aquosa de acetato de zinco di-hidratado sobre Si(111) por meio da técnica de Pirólise com nebulizador ultrassônico, modificada por nós para trabalhar com substratos a temperatura ambiente e sem a necessidade de um gás transportador para a geração de filmes com resultados satisfatórios.

Demonstramos a dependência do tamanho de partícula do ZnO obtido com relação à temperatura do substrato, concentração molar de acetato e tempo de deposição usando essa técnica. Desse estudo concluímos que, à temperatura ambiente (RT), para um tempo de deposição entre 3 e 4 horas e com uma concentração molar de 0,3 - 0,5 M, obtemos filmes espessos de ZnO, com boa homogeneidade sobre o substrato, e tamanho de aglomerados médio de aproximadamente 3,0 μm . Isso porque, à temperatura ambiente, o tamanho de partícula não varia muito com relação ao tempo de deposição. Um período de 3 a 4 horas de deposição faz com que tenhamos uma boa homogeneidade para a obtenção de filmes *bulk*, e uma concentração molar de 0,3 - 0,5M corresponde a uma velocidade de evaporação relativamente boa para as partículas poderem se correlacionar com todos os pontos do substrato gerando uniformidade sobre este.

Realizamos medidas de TG-SDTA do pó de acetato de zinco utilizando atmosfera de O_2 , ainda não feitas na literatura, e com base nesse resultado e também nas medidas de espalhamento Raman e difração de Raios-X do acetato e do óxido de Zinco obtido, modelamos a equação de reação química de pirólise do sal orgânico obtida por [24] para a temperatura de 30 - 600°C em atmosfera N_2 . Também demonstramos os possíveis dopantes do nosso semicondutor por meio de medidas de EDS e com isso obtivemos os modos dos dopantes como níquel e o carbono na fase grafite, típico dopante proveniente de reações de pirólise e combustão.

A partir dos espectros de EDS dos filmes de óxido de Zinco obtidos por solução aquosa em água bidestilada, observamos uma contaminação com flúor, entretanto não foram obtidos picos característicos da dopagem do ZnO com flúor nos espectros Raman, mas ainda assim, a partir da curva de luminescência do filme de ZnO tratado termicamente a 400 °C, obtivemos um desvio para energias menores, na energia de gap, relacionada para essa dopagem na amostra.

Obtivemos filmes mais uniformes para aqueles nos quais a solução de acetato foi diluída em água ultrapura. Realizamos também deposição, na qual os filmes que foram depositados usando a técnica de pirólise com nebulizador ultrassônico e usando água ultrapura, e se mantiveram durante o tratamento térmico em uma atmosfera de acetato e de seus evaporantes, gerando assim filmes com qualidade superior tanto estrutural quanto em qualidade óptica, com aumento de tamanho de partículas do ZnO para em média de 10 μm e dos cristalitos para 230 \AA .

Sintetizamos e caracterizamos estruturalmente e opticamente um tipo novo de microestrutura ramificada e auto-organizada de ZnO, crescida sobre substrato de silício. Notamos a diferença existente entre a forma típica dessa estrutura com relação a limpeza do substrato de silício, mostrando que em substratos onde não existe a camada de óxido de silício essas ramificações são modificadas e mais homogêneas, determinando regiões de concentração de material distintas sobre ela. Por uma análise de varredura por EDS da amostra, vimos que o Zn é praticamente todo consumido durante o processo de formação da estrutura. Observamos por imagens de microscopia eletrônica de varredura que essas estruturas são compostas de partículas da ordem de 120 nm de diâmetro e ainda observamos que a energia de gap para uma amostra dessas foi de 3,45 eV, um valor maior do que a energia de gap característica do ZnO para um filme *bulk* que é de 3,27 eV, apesar de possuir uma banda de defeitos plausível.

Como objetivos futuros desse trabalho iremos analisar as propriedades elétricas dos filmes gerados, para a produção de dispositivos emissores no ultravioleta e para posterior dopagem com materiais magnéticos como manganês, também possível de ser sintetizado pela técnica de deposição utilizada. Também gostaríamos de fazer um estudo mais detalhado das propriedades ópticas dessas estruturas auto-organizadas de ZnO crescidas sobre o substrato para podermos relacioná-las com suas propriedades morfológicas. Para isso, necessitamos de sistemas como o de micro-luminescência. Por fim, gostaríamos de sintetizar por meio dessa técnica de deposição mais alguns tipos de semicondutores que estejam dentro dos padrões da tecnologia.

Referências Bibliográficas

- [1] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Orlando: Thomson, 1976. 848p.
- [2] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. New York: Wiley, 2005. 578p.
- [3] EISBERG, R. M. *Fundamental of Modern Physics*. 3th ed. New York: Wiley, 1963. 729p.
- [4] COHEN-TANNOUDJI, C. *Quantum Mechanics*. v2. nº 2. New York: Wiley, 1977.
- [5] SILVEIRA, E. *Inelastische Lichtstreuung an niedrigdimensionalen Halbleiterstrukturen. Selected Topics of Semiconductor Physics und Technology*. 1998. 105f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais). Walter Schottky Institut, Technische Universität München.
- [6] CONDELES, J. L. *Filmes finos de Iodeto de chumbo produzidos por Spray Pyrolysis*. 2003. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- [7] HARTNAGEL, H. L.; DAWAR, A. L.; JAIN, A. K.; JAGADISH, C. *Semiconducting Transparent Thin Films*, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1995. 358p.
- [8] DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. *Physical Review*, v.142, nº2, February.1966.
- [9] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2th ed, London:Addison-Wesley, 1978. 569p.

- [10] SERRANO, J.; MANJÓN, J.; ROMERO, A. H.; IVANOV, A.; LAUCK, R.; CARDONA, M.; KRISCH, M. *Phys. Stat. Sol. (b)*, v. 244, n° 5, February. 2007.
- [11] ASHKENOV, N. et al. *Journal of Applied Physics* , v.93, n° 1, January. 2003.
- [12] KASCHNER, A. et al. *Applied Physics Letters*, v.80, n°11, March. 2002.
- [13] BUNDESMANN, C. et al. *Applied Physics Letters* v.83, n°10, September. 2003.
- [14] CALLEJA, J. M.; CARDONA, M. *Physical Review B*, v.16, 3753-1977.
- [15] RONNING, C.; GAO, P. X.; DING, Y.; WANG, Z. L.; SCHWEN, D.; *Applied Physics Letters*, v.84, n°5, February. 2004.
- [16] BARUWATI, B.; KUMAR, D. K. ; MANORAMA, S. V.; *Sensors and Actuators B*, v.119, February.2006.
- [17] ARANOVICH, J.; ORTIZ, A.; BUBE, R. H.; *Journal of Vacuum Science and Technology*, v.16, n°4, July/August.1979.
- [18] KRUNKS, M. et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.92. 2008.
- [19] WANG, Z. L.; *Materials Today*, v.7, n°6, June. 2004.
- [20] NEWTON, M. C. et al. *Journal of Physics: Conference Series*, v.26, 251, 2006.
- [21] MARATHE, S. K. et al. *Nanotechnology* , v.17, n°8, September. 2006.
- [22] GHULE, K. et al. *Green Chemistry*, v.8, October.2006.

- [23] JEONG, M. C. et al. *Nanotechnology*, v.17, n°2, January.2006.
- [24] ZHAO, J. L. et al. *Journal of Crystal Growth*, v.280, n°3, July.2005.
- [25] KANNAN, V. et al. *Journal of Crystal Growth*, v.269, n°4, September. 2004.
- [26] VAN NIEKERK, J. N.; SCHOENING, F. R. L.; TALBOT, J. H.; *Acta Cryst*, v.6, 720, March. 1953.
- [27] YAHIA, B. S. et al. *Spectrochimica Acta Part A*, v.71, n°4, December, 2008.
- [28] KRUNKS, M. ; DEDOVA, T.; AÇIK, I. O. *Thin Solid Films*, v.515, n°3, November. 2006.
- [29] SCHRADER, B. *Infrared and Raman Spectroscopy- Methods and Applications*, VCH Publishers: New York, 1995.787p.
- [30] BAUER, G.; RICHTER, W. *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Berlin: Springer, 1996.429p.
- [31] CARDONA, M.; YU, P,Y. *Fundamentals of Semiconductor*, 3th ed. New York: Springer, 2004.619p.
- [32] SVANBERG, S. *Atomic and Molecular Spectroscopy – Basic Aspects and Pratical Applications*, 2th ed.New York: Springer, 1992.575p.
- [33] CARDONA, M. *Light Scattering in Solids*, v9, n°1, Berlin: Springer, 2004.
- [34] MURPHY, D. B. *Fundamentals of Light Microscopy and Eletronic Imaging*, New York: Wiley-Liss, 2001.361p.

- [35] MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. 97f. Apostila. Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina
- [36] HAWKES, P. W.; SPENCE, J.C.H. *Scanning Electron Microscopy, In Science of Microscopy*, New York: Springer, 2007.
- [37] ZHOU, W.; WANG, Z. L. *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, In: Scanning Microscopy for Nanotechnology*, New York: Springer, 2006.
- [38] DOVE, S. B. *UTHSCSA Image Tools*, Disponível em: <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html/> Acesso em 20 de abril. 2010.
- [39] FERRE, R. et al. *Journal of Applied Physics*, v.98,nº8. 2005.
- [40] RODRÍGUEZ, B. J. et al. *Thin Solid Films*, v.515, nº24, October. 2007.
- [41] YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*, New York: Oxford University Press, 2002.309p.
- [42] BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H. E. *Fractal Concepts in Surface Growth*, New York: Cambridge University Press, 1995.359p.
- [43] ISHIOKA, T. et al. *Spectrochimica Acta Part A*, v.54, nº12, October 1998.
- [44] SHIN, W.; JUNG, Y. H. *Liquid Crystals*, v.29, nº10, 2002.
- [45] BARBOSA, D. G. *Estudo do Ambiente de Crescimento de Filmes Nanoestruturados de Diamante*. 2009. 161f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), São José dos Campos, INPE.

[46] TEMPLE, P. A.; HATHWAY, C. E. *Physical Review B*, v.7, nº 8, 1973.

[47] ANDERSON, R. S. *Physical Review*, v.164, nº2, December. 1967.

[48] LOBO, A.O. et al. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, nº 2, 2005.

[49] GORDON, R. G. *Criteria for Choosing Transparent Conductors*, MRS Bulletin, August. 2000.

[50] Naratip, S.; Pitt, S.; Varong, P. *Ceramics International*, v.36, nº1, January.2010.

[51] Kerr, L. L. et al. *Thin Solid Films*, v.515, nº13, May. 2007.