

Universidade Federal da Bahia Instituto de Física Programa de Pós – Graduação em Física

Milena Ventura Castro Meira

ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES USANDO A TÉCNICA FOTOACÚSTICA

Orientador: Antônio Ferreira da Silva

Salvador-Ba 2013



Universidade Federal da Bahia Instituto de Física Programa de Pós – Graduação em Física

ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES USANDO A TÉCNICA FOTOACÚSTICA

Milena Ventura Castro Meira

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte do requisito para obtenção do título de doutora em Física

Orientador: Antônio Ferreira da Silva

Salvador-Ba 2013

Dedico estre trabalho à minha familia, minha mãe, meu esposo Mateus e meu filho João Paulo, que durante esses anos aprenderam e souberam compreender minha ausência em diversos momentos da nossa vida. Muito obrigada!

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida, por minha saúde, por tudo que tenho adquirido e pelas conquistas que irei alcançar.

Aos meus pais e as minhas irmãs pelo auxílio, incentivo, confiança, motivação, carinho, amor e principalmente conselhos que suavizaram as dificuldades;

Ao Mateus pelo carinho, apoio e respeito;

Aos amigos e colegas do instituto pelo companheirismo e convivência;

A Jéssica e Tenilson que muito contribuíram durante as medidas experimentais;

Aos funcionários do IFUFBA, especialmente Eraldina e Valtério, da biblioteca;

A todos os professores do IFUFBA pela dedicação e incentivo;

Ao Professor Dr. Ossamu Nakamura, pela orientação, paciência e dedicação durante todos esses anos de trabalho. E acima de tudo pela amizade, carinho e respeito;

Ao Professor. Dr. Antônio Ferreira da Silva, pela orientação e suas importantes contribuições ao longo deste trabalho, com sua imensa experiência como pesquisador;

Obrigada a todos que contribuíram de inúmeras formas para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

A técnica fotoacústica é amplamente utilizada para a caracterização ótica e térmica de diversos materiais.

Durante este trabalho, fez-se o estudo dos espectros de absorção fotoacústica de filmes finos de óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio dopado com Nitrogênio (TiO_{2:}N), e trióxido de tungstênio (WO₃).

O TiO₂ é um dos fotocatalisadores mais promissores para ambientes limpos, fotogeração de hidrogênio da água e utilização de energia solar. Neste trabalho as propriedades óticas do TiO₂.N foram investigadas pois a dopagem com o N altera a absorção do material para que ela se estenda para a região (VIS) visível. Filmes finos de WO₃ são excelentes materiais electrocrômicos e têm despertado bastante atenção não só da comunidade acadêmica, mas também da indústria devido às suas propriedades física e química. As condições de preparo e as espécies dopantes permitem obter filmes finos de ZnO com características piezoeléctrica, luminescente, isolante e condutora distintas oferecendo-lhe uma grande versatilidade de aplicação desde inibidor de crescimento de fungos como na indústria de dispositivos optoeletrônicos.

Os óxidos semicondutores foram analisados espectroscopicamente desde a região do ultravioleta-visível até o infravermelho médio. A técnica fotoacústica possibilitou a determinação da energia de gap dos filmes finos enquanto que a espectroscopia Raman e a microscopia de varredura eletrônica permitiram a identificação de grupos funcionais e elementos químicos presentes nas amostras bem como suas imagens topográficas.

Abstract

The photoacoustic technique is widely used for optical and thermal characterization of several materials.

In this work, the technique was used to study the photoacoustic absorption spectra of thin films of ZnO, TiO_2 :N, and WO₃.

 TiO_2 is one of the most promising photocatalysts for the following applications: clean environments, photogeneration of hydrogen from water and solar energy. In this work, the optical properties of TiO_2 :N were investigated in order to find how doping with N alters the absorption of the material allowing it to extends to the (VIS) visible region. WO₃ thin films are excellent electrochromic materials and have attracted much attention not only from the academic community, but also the industry due to their physical and chemical properties. The preparation conditions and dopant species allow to obtain thin films of ZnO with distinct characteristics of piezoelectricity, luminescence, insulation and conductiveness offering large applicability in several fields, for instance optoelectronics, ultraviolet detectors, biosensors, cosmetics and medicine.

The semiconductors oxides were analyzed spectroscopically from ultraviolet-visible to the middle infrared regions. The photoacoustic technique allowed the determination of the energy gap of thin films while Raman spectroscopy and scanning electron microscopy allowed the identification of functional groups and chemical elements present in the samples as well as its topographical images.

Apresentação

A técnica fotoacústica é amplamente utilizada para a caracterização ótica e térmica de diversos materiais.

A análise espectroscópica de óxidos semicondutores tem se mostrado bastante útil no estudos desses materias pois mudanças em algumas variáveis no processo de preparação da amostra influenciam as propriedades física e química proporcinando-lhes uma vasta aplicabilidade.

Neste trabalho a técnica fotoacústica foi utilizada para a análise espectral compreendida entre a região do ultravioleta-visível até o infravermelho próximo. A espectroscopia Raman e a Microscopia de Varredura Eletrônica foram também utilizadas, pois ao longo dos procedimentos experimentais, tornou-se necessária a identificação de grupos funcionais responsáveis por grandes picos de absorção na região do infravermelho, e de elementos químicos que alteravam a energia de gap das amostras.

O TiO₂ é um dos fotocatalisadores mais promissores para ambientes limpos, fotogeração de hidrogênio da água e utilização de energia solar. Neste trabalho as propriedades óticas do TiO₂N foram investigadas pois a dopagem com o N altera a absorção do material para que ela se estenda para a região (VIS) visível. Filmes finos de WO₃ são excelentes materiais electrocrômicos e têm despertado bastante atenção não só da comunidade acadêmica, mas também da indústria devido às suas propriedades física e química. As condições de preparo e as espécies dopantes permitem obter filmes finos de ZnO com características piezoeléctrica, luminescente, isolante e condutora distintas oferecendo-lhe uma grande versatilidade de aplicação desde inibidor de crescimento de fungos como na indústria de dispositivos optoeletrônicos.

No capítulo 1 é feita uma breve introdução histórica, apresentação dos mecanismos responsáveis pela geração do sinal fotoacústico.

As técnicas experimentais para a obtenção da energia "gap", o método de otimização bem como as técnicas complementares, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, usadas são descritas no capítulo 2. Em paralelo às medidas experimentais, colaboradores teóricos desenvolveram um modelo computacional que comprovaram os resultados obtidos e que é brevemente descrito neste capitulo 2.

O capítulo 3 apresenta as amostras estudadas, sua composição, método de preparação e aplicação. Ainda nesse capítulo, são discriminados os equipamentos utilizados, a montagem

experimental requerida para cada tipo de medida bem como os espectros de referência das lâmpadas.

Os resultados experimentais são mostrados no capítulo 4 e o capítulo 5 refere-se a conclusão e perspectivas desse trabalho.

Objetivos

Objetivo Geral:

Este trabalho tem como objetivo análise espectroscópica de filmes finos de óxidos semicondutores utilizando o efeito fotoacústico. As amostras usadas foram óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio dopado com nitrogênio (TiO₂:N) e trióxido de tungstênio (WO₃).

Objetivos específicos:

- obter os espectros de absorção fotoacústica entre 260nm e 2200nm;
- identificar as faixas de transição óptica e da banda proibida de energia "band-gap";
- identificar os grupos funcionais via espectroscopia Raman
- ratificar a presença de alguns elementos químicos através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) do microscópio de varredura eletrônica

Índice de Figuras

Figura 1.1: Bell e o fotofone	
Figura 1.2: Expansão térmica	
Figura 1.3: Flexão Termoelástica	
Figura 1.4: Difusão térmica	
Figura 1.5: Configuração unidimensional da célula fotoacústica	
Figura 1.6: Modelo geométrico para o efeito termoelástico	
Figura 1.7: Comportamento do comprimento de difusão térmica em função da	l
frequência de modulação	
Figura 2.1: Método Linear aplicado ao espectro de absorção fotoacústica para o)
filme fino de ZnO	
Figura 2.2: Método da Derivada aplicado ao espectro de absorção fotoacústica do)
filme fino de ZnO	
Figura 2.3: Representação esquemática usada na detecção fotoacústica sob)
excitação de luz contínua	
Figura 2.4: Sinal fotoacústico do filme de TiO2:N em função da energia	
Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia mostrando os estados envolvidos no)
espalhamento de radiação	
Figura 2.6 - Matriz Planejamento contendo os efeitos de interação	
Figura 2.7 - Montagem das matrizes para os cálculos dos efeitos	
Figura 3.1: Representação esquemática das bandas de condução e valência	
Figura 3.2: Ocupação eletrônica esquemática das bandas de energia permitidas	3
para um isolante, para um metal, para um semimetal e para um semicondutor	
Figura 3.3: Microscopia de força atômica da amostra (a) p-PSi, (b) p-PSi+ZnO	,
(c) n-PSi, (d) n-PSi+ZnO, (e) ZnO	
Figura 3.4: Esquema ilustrativo da estrutura cristalina do anatásio, rutilo e brucita-	
Figura 3.5: Microscopia de varredura eletrônica do WO ₃ com zoom óptico x	
40000	-
Figura 3.6: Representação esquemática da montagem experimental utilizada para	ı
as medidas de absorção ótica	
Figura 3.7: Célula Standard	

Figura 3.8: Espectros de emissão das lâmpadas de xenônio na região do visível e	27
infravermelho próximo	37
Figura 4.1: Espectro de absorção fotoacústica da amostra ZnO	38
Figura 4.2: Espectros de absorção fotoacústica dos substratos p-Si, p-PSi, n-Si, n-	20
PSi e n-SiC	38
Figura 4.3: Espectro de absorção fotoacústica das amostras p-Si+ZnO, p-	20
PSi+ZnO, n-Si+ZnO, n-PSi+ZnO, n-SiC+ZnO(1) e n-SiC+ZnO(2)	39
Figura 4.4: Aplicação do Método da Derivada nos espectros de absorção	40
fotoacústica dos filmes de ZnO	40
Figura 4.5: Análise grafica do planejamento fatorial 2 ²	43
Figura 4.6: Interpretação geométrica do Planejamento Fatorial 2 ³	45
Figura 4.7: Espectro de absorção fotoacústica do TiO ₂ :N na região do visível e	16
infravermelho próximo	40
Figura 4.8: Aplicação do Método Linear para determinação da energia de gap do	47
T10 ₂ :N	
Figura 4.9: Microscopia de varredura eletrônica (a) Imagem topográfica (b)	47
Medida EDS do $11O_2$:N	
Figura 4.10: Espectro de absorção fotoacústica (esquerda) e aplicação do método	48
linear (direita) dos filmes finos de WO ₃	
Figura 4.11: Análise Gaussiana da amostra c-WO ₃	49
Figura 4.12: Gráfico dos picos de absorção em função de suas respectivas	50
posições	50
Figura 4.13: Espectro Raman da amostra de WO ₃	50
Figura 4.14: Microscopia de varredura eletrônica (a) Imagem topográfica (b)	51
Medida EDS do WO ₃	51

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Definição de parâmetros físico e geométrico	4
Tabela 1.2: casos especiais do efeito fotoacústico	9
Tabela 3.1: Energia de gap de alguns materiais semicondutores	27
Tabela 4.1: Comparação entreos métodos linear e da Derivada para determinação	41
da energia de <i>gap</i>	41
Tabela 4.2: Localização do centro e largura dos picos identificados na análise	/0
gaussiana	47

ÍNDICE

Capítulo 1	01
Efeito Fotoacústico	- 01
1.1 Introdução histórica	- 01
1.2 Mecanismos de Geração do sinal fotoacústico	- 02
1.3 Modelos Teóricos	04
1.3.1 Modelo da Expansão Térmica	- 05
1.3.2 Modelo da Flexão Termoelástica	- 06
1.3.3 Modelo da Difusão Térmica	07
1.4 Conceitos Gerais	- 08
Capítulo 2	11
Técnicas Experimentais	
2.1 Técnica para obtenção da energia de gap	11
2.1.1 Método Linear	- 11
2.1.2 Método da Derivada	· 12
2.1.3 Método simultâneo usando luz modulada e luz contínua	- 13
2.2 Técnicas Complementares	- 14
2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	- 14
2.2.2. Espectroscopia Raman	16
2.3 Método de Otimização	- 17
2.3.1 Planejamento Fatorial	18
2.4 Método Computacional	- 21
Capítulo 3	• •
Materiais e Montagem Experimental	- 23
3.1 Nanotecnologia	23
3.2 Semicondutores	- 25
3.2.1 Óxidos Semicondutores	- 27
3.3 Amostras Estudadas	- 29
3.3.1 Óxido de Zinco - ZnO	29
3.3.2 Dióxido de Titânio dopado com Nitrogênio-TiO ₂ N	30
3.3.3 Trióxido de Tungstênio-WO ₃	- 32

3.4 Montagem experimental	33
3.4.1 Medidas de absorção ótica	34
3.5 Célula Fotoacústica	35
3.6 Espectro de referência	36
Capítulo 4	20
Resultados	20
4.1 Óxido de Zinco	38
4.2 Dióxido de Titânio dopado com Nitrogênio	45
4.3 Trióxido de Tungstênio	48
Capítulo 5	50
Conclusões e Perspectivas	52
Referências Bibliográficas	54
Anexos	

Capítulo 1

Efeito fotoacústico

1.1 Introdução histórica

O efeito fotoacústico foi descoberto por Alexandre Graham Bell [1] em 1880, quando trabalhava em seu fotofone. Ele percebeu que, ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula fechada, gerava no ar, à sua volta, um som que podia ser ouvido por meio de um tubo ligado à célula. Em 1881, Bell apresentou sua descoberta à Associação Americana para o Desenvolvimento da Ciência, nos seguintes termos: "a natureza dos raios que produzem efeitos sonoros em substâncias diferentes depende da natureza das substâncias que são expostas à radiação, e que os sons são, em cada caso, devidos aos raios dos espectros que são absorvidos pelo corpo". Segundo sua dedução, a intensidade do sinal fotoacústico dependia da quantidade de luz absorvida pelo material na célula. Como naquela época, o sistema de detecção utilizado foi o próprio ouvido, tornou-se difícil a obtenção de dados quantitativos, o que contribuiu para que os experimentos utilizando o efeito fotoacústico fossem interrompidos. Com o aperfeiçoamento dos microfones, quase meio século depois, o efeito voltou a despertar interesse.



Figura 1.1: Bell e o fotofone

A espectroscopia fotoacústica é um método microscópico e espectroscópico utilizado para obter informações sobre propriedades ópticas e térmicas de diversos tipos de amostras (pó, sólidos, líquidos e gases). Ela apresenta vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional, pois é uma técnica não destrutiva; o sinal é proporcional à absorção de radiação, de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada, em geral, não interfere nas medidas, mesmo no caso de baixa absorção; é possível a obtenção de espectros de amostras opticamente opacas e altamente espalhadoras de radiação (amostras em pó). Este método aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético (raios X até microondas), usando-se sempre o mesmo detector [2].

1.2 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico num gás dentro de uma célula fechada, devido à absorção da radiação modulada pela amostra contida na célula. Ao absorver a radiação, a amostra tem seus níveis internos de energia excitados que, ao decaírem de forma não radioativa, causam um aquecimento periódico local.

O sinal fotoacústico pode ser originado por três mecanismos:

<u>Expansão térmica</u> que ocorre quando a amostra expande-se, periodicamente, devido à absorção de radiação modulada, funcionando, ela própria, como um pistão vibratório, dando origem à onda acústica. Neste caso, a intensidade do sinal depende do coeficiente de expansão térmica do material.



Figura 1.2: Expansão Térmica

<u>Flexão termoelástica</u> que se apresenta quando a absorção da radiação modulada cria um gradiente de temperatura perpendicular ao plano da amostra. Devido a este gradiente, a expansão da amostra, que tem suas extremidades fixas, torna-se dependente da

profundidade, resultando em flexão e fazendo com que a sua superfície produza um sinal acústico. Neste processo de geração do sinal, a transferência de energia para o gás, também depende do coeficiente de expansão térmica do material.



Figura 1.3: Flexão Termoelástica

<u>Difusão térmica</u> que ocorre devido à condução de pulsos de calor gerado na amostra para o gás, dando origem a uma onda térmica, que se propaga atingindo a interface amostra–gás. A camada de gás situada nessa interface, ao sofrer aquecimento, expande-se criando a onda acústica no interior da célula. Neste mecanismo, a transferência de calor gerado na amostra para o gás, depende da difusividade térmica do material.



Figura 1.4: Difusão Térmica

Quando se estuda um determinado material, a geração do sinal fotoacústico provém dos mecanismos citados anteriormente. Dependendo das propriedades ópticas e térmicas do material, assim como de seus parâmetros geométricos, um dos mecanismos pode sobressair-se sobre os demais, tornando-se o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico.

1.3 Modelos Teóricos

A Figura 1.5 mostra o diagrama de uma célula fotoacústica típica, cujo comprimento total é supostamente pequeno quando comparado com o comprimento de onda do sinal acústico. A amostra tem espessura l e está apoiada sobre um suporte cuja espessura é l_b . A coluna de gás (geralmente o ar) tem comprimento l_g e é considerada termicamente espessa. A janela deve ser oticamente transparente, de modo que toda radiação sobre ela incidente não seja absorvida e somente transmitida para a amostra. Consequentemente nenhum sinal é por ela gerado, garantindo que apenas na amostra haverá produção do sinal.



Figura 1.5: Configuração unidimensional da célula fotoacústica

A Tabela 1.1 mostra as definições das grandezas que serão utilizadas no decorrer deste trabalho.

Parâmetro	Denominação				
k_i	Condutividade térmica				
$ ho_i$	Densidade de massa				

C _i	Calor específico			
l_i	Espessura			
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	Difusividade térmica			
f	Frequência de modulação da radiação incidente			
ω=2πf	Frequência angular da radiação incidente			
$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{\frac{1}{2}}$	Coeficiente de difusão térmica			
$\mu_i = 1/a_i$	Comprimento de difusão térmica			
$\sigma_i = (1+j)a_i$	Coeficiente complexo de difusão térmica			
$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$	Razão entre os calores específicos do gás à pressão e volumes constantes			
β	Coeficiente de absorção óptica			
$l_{\beta} = \frac{1}{\beta}$	Comprimento de absorção óptica			
P ₀	Pressão ambiente			
T ₀	Temperatura ambiente			
$\alpha_{_T}$	Coeficiente de dilatação térmica			

Tabela 1.1: Definição dos parâmetros físico e geométrico. O subíndice i refere-se aos diferentes meios, s para amostra, g para o gás e b para o suporte.

A seguir são apresentados os modelos teóricos para os mecanismos de geração do sinal fotoacústico.

1.3.1 Modelo da Expansão Térmica

Este modelo foi proposto, em 1978, num trabalho desenvolvido por Mc Donald e Wetsel [3], onde se considera, de fundamental importância, a vibração mecânica na geração do sinal fotoacústico. A expansão térmica da amostra comporta-se como um pistão acústico para com a coluna de gás na célula fotoacústica. Este deslocamento mecânico é proporcional a temperatura média da amostra. A expressão geral para a variação de pressão na célula é dada por [4].

$$\delta P = \frac{\gamma P_{o.} \alpha_T I_o}{l_g k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \times \left[r^2 - (1 - e^{-\beta . l}) - r \frac{(r - b) e^{-\beta . l} (e^{\sigma_s l} - e^{-\sigma_s l}) + 2br}{(1 + b) e^{\sigma_s l} - (1 - b) e^{-\sigma_s l}} \right] e^{j\omega . t}$$
(1.1)

Onde I_o é o fluxo de luz monocromática incidente, $b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}$, $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$ e $r = (1 + j) \frac{\beta}{2a_s}$

1.3.2 Modelo da Flexão Termoelástica

As contribuições termoelásticas para o sinal fotoacústico foram demonstradas em 1983 por Rousset, Lepoutre e Bertrand. Segundo o modelo apresentado por esses pesquisadores, o efeito de curvatura termoelástica ocorre devido à existência de um gradiente de temperatura perpendicular ao plano da amostra. As expressões a seguir são respectivamente, a expressão geral para a variação de pressão na célula, no caso de iluminação frontal (equação 1.2) e traseira (equação 1.3) [5].



Figura 1.6: Modelo geométrico para o efeito termoelástico

$$\delta P = C \left[\frac{\left(\sigma_s \frac{l}{2}\right) \operatorname{senh}(\sigma_s l) - \operatorname{cosh}(\sigma_s l) + 1}{\operatorname{senh}(\sigma_s l)} \right] (1.2)$$

$$\delta P = C \left[\frac{\cosh(\sigma_s l) - \left(\sigma_s \frac{l}{2}\right) \operatorname{senh}(\sigma_s l) - 1}{\operatorname{senh}(\sigma_s l)} \right] (1.3)$$

onde
$$C = \frac{\gamma P_{o.} \alpha_T I_D 3(R')^4}{l_g k_s \sigma_s^2 \sigma_g l_s^3 R^2} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 (1.4)

 I_D é o fluxo de radiação com incidência frontal ou traseira, R' e R são respectivamente os raios da amostra e da célula fotoacústica.

1.3.3 Modelo da Difusão Térmica

Em 1973, Parker [6], estudando algumas propriedades em gases, chega a diversas conclusões, entre as quais, a de que o fenômeno de difusão térmica está envolvido diretamente na produção do sinal acústico.

Esta hipótese é retomada por Rosencwaig e Gersho (RG) [7] que, usando amostras sólidas, mostram que o fluxo de calor proveniente da amostra é rapidamente amortecido no gás: apenas, uma fina camada situada na interface, de espessura muito menor que o comprimento de toda a coluna de gás, é capaz de responder às variações de temperatura. Assim, esta fina camada atua sobre o resto da coluna como se fosse um pistão vibratório que gera o sinal acústico detectado pelo microfone.

A expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica é dada por:

$$\delta P = \gamma \frac{P_o \theta(0) e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{2T_o l_g a_g}} \qquad (1.5)$$

onde $\theta(0)$ é a variação da temperatura em x = 0, e é dada por:

$$\theta(0) = \frac{\beta I_o}{k_s \left(\beta^2 - \sigma_s^2\right)} \frac{\left[(r-1)(b+1) e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1) e^{-\sigma_s l} + 2(b-r) e^{-\beta l}\right]}{\left[(g+1)(b+1) e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1) e^{-\sigma_s l}\right]}$$
(1.6)

e
$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}$$
 $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$ $r = (1+j)\frac{\beta}{2a_s}$

1.4 Conceitos gerais

Como as expressões gerais para a variação da pressão nos diferentes mecanismos são complexas e de difícil interpretação, torna-se necessário, assim como fizeram Rosencwaig e Gersho [7], estudar as amostras, classificando-as em casos especiais, nos quais as expressões gerais se tornam mais simples. Esta classificação é feita a partir das propriedades ópticas e térmicas da amostra.

Quanto às propriedades ópticas (de absorção), as amostras podem ser classificadas, comparando sua espessura l ao comprimento de absorção óptica l_{β} que é a distância percorrida pela radiação na amostra até atingir l/e da intensidade incidente.

- se $l_{\beta} \ll l \Rightarrow$ amostra opticamente opaca,
- se $l_{\beta} \approx l \Rightarrow$ amostra absorvedora,
- se $l_{\beta} >> l =>$ amostra opticamente transparente.

Com relação as propriedades térmicas, classificam-se as amostras comparando sua espessura, l, com o comprimento de difusão térmica, μ_s , que é a distância na qual a magnitude de oscilação térmica se atenua de 1/e.

- se $\mu_s \ll l \Rightarrow$ amostra termicamente grossa,
- se $\mu_s >> l =>$ amostra termicamente fina.

Como o comprimento de difusão térmica, μ_s , depende da frequência *f*, através da expressão;

$$\mu_i = \sqrt{\left(\frac{\alpha_i}{\pi f}\right)} \tag{1.7}$$

então, uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa ao aumentar a freqüência de modulação da luz.

Os casos especiais estudados por Rosencwaig e Gersho nos fornecem importantes informações para a compreensão e interpretação de medidas de fotoacústica. A Tabela a seguir, ilustra estes possíveis casos a serem observados e sua relação com a freqüência de modulação da radiação incidente. Nestas expressões utilizamos:

$$S_o = \frac{\gamma P_0 \sqrt{\alpha_g}}{2l_g T_0}.$$

Propriedade Térmica	Termicamente grosso $l >> \mu_s$			Termicamente fino $l \ll \mu_s$			
Dronniadada Óntias	Transparente		Opaco	Transparente		Opaco	
Propriedade Optica	$l_{eta} >> l >> \mu_s$	$l >> l_{eta} > \mu_s$	$l >> \mu_s > l_eta$	$l << l_{eta} < \mu_s$	$l << \mu_s < l_{eta}$	$l_eta << l<<\mu_s$	
Sinal fotoacústico	$S = \frac{-S_o I_0 \beta \mu_s^2}{2k_s \omega^{1/2}} j$		$S = \frac{(1-j)S_{o}I_{0}\mu_{s}}{2k_{s}\omega^{\frac{1}{2}}}$	$S = \frac{(1-j) S_o I_0 \beta l \mu_b}{2 k_b \omega^{\frac{1}{2}}}$		$S = \frac{(1-j) S_o I_0 \mu_b}{2 k_b \omega^{\frac{1}{2}}}$	
Dependência com ω	$S \approx \omega^{-3/2}$		$S \approx \omega^{-1}$	$S \approx \omega^{-1}$		$S \approx \omega^{-1}$	
Definição do	Resolvido		Saturado	Resolvido		Saturado	
espectro	$l_eta > \mu_s$		$l_eta < \mu_s$	$l_{eta}>l$		$l_eta < l$	

Tabela 1.2: Casos especiais do efeito fotoacústico.

No efeito fotoacústico, apenas a luz modulada, absorvida dentro de uma profundidade μ_s na amostra, contribui significantemente para a oscilação de temperatura na interface com o gás. Uma importante conseqüência disso é que até uma amostra opaca pode ter seu

espectro resolvido, desde que $\mu_s < l_{\beta}$. Caso contrário, o sinal será independente de β e o espectro da amostra se diz saturado, indicando que toda luz absorvida gera sinal acústico [8]. Uma amostra altamente absorvedora como o carvão, por exemplo, apresenta um espectro saturado, de modo que para todos os comprimentos de onda, o sinal irá independer do coeficiente β . Contudo, como o sinal é diretamente proporcional à intensidade I_0 da luz incidente, obtemos então o espectro de emissão da fonte de luz utilizada. Para se contornar a saturação, pode-se aumentar a freqüência de modulação.

Por causa da dependência do comprimento de difusão μ_s com a freqüência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade de uma amostra, selecionando o sinal de camadas cada vez mais superficiais, com o aumento de ω . A oscilação térmica em um ponto do material só é sentida em outro ponto, dentro do comprimento de difusão térmica μ_s .

Em baixas frequências, o comprimento de difusão térmica μ_s é maior e, dependendo da amostra, pode-se penetrar em duas ou mais camadas do material (Figura 1.7). À medida que a freqüência de modulação aumenta, μ_s diminui, sendo possível selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais. Se a amostra possuir duas camadas com espectros de absorção distintos, é possível obter o espectro composto e isolado da camada superior, variando a freqüência ω .



Figura 1.7: Comportamento do comprimento de difusão térmica em função da freqüência de modulação

Capítulo 2

Métodos e Técnicas Experimentais

2.1 Métodos para obtenção da energia de gap

Durante este trabalho, foram utilizados dois métodos para se obter a energia de "gap" das amostras: o método linear e o método da derivada que serão detalhados a seguir.

O espectro normalizado das amostras, cujo método de obtenção é explicado na Seção 3.4, é tratado e analisado graficamente a fim de se identificar as "quinas" de absorção da banda de energia e determinar o valor da energia de gap do semicondutor estudado ou, para as amostras que não apresentam uma energia de gap bem definida, a sua faixa de transição óptica.

2.1.1 Método Linear

Para iniciar a aplicação do método, utilizou-se um espectro de absorção já normalizado. Com o gráfico apresentado na tela do computador, faz-se a extrapolação da reta, procedente da equação 2.1 até a interseção com o eixo x em $E_g = hv$, referente a energia do fóton incidente, como mostrado na figura 2.1.

$$(\alpha(h\nu))^2 = A(h\nu - E_a) \quad (2.1)$$

onde α é o coeficiente de absorção, *h* é a constante de Planck, v é a frequência de radiação e A é uma constante [9-10]. Portanto, o gráfico de α^2 em função da energia do fóton incidente, E=hv, fornece o gap de energia E_g na interseção do eixo x quando $\alpha^2 = 0$.



Figura 2.1: Método Linear aplicado ao espectro de absorção fotoacústica para o filme fino de ZnO

2.1.2 Método da derivada

Para utilizar este método transformou-se o espectro da amostra, representado por um gráfico da amplitude do sinal fotoacústico versus comprimento de onda em nm, em um novo gráfico cuja abscissa corresponde a energia em eV através da expressão $E = h \frac{c}{\lambda}$. Posteriormente, com o auxílio de um "software", efetuou-se a derivada numérica dos pontos experimentais que compõem o espectro. Esta operação fará aparecer os pontos de inflexão do espectro, onde acontecem as mudanças de concavidade. Estes pontos correspondem aos picos da derivada numérica. A análise criteriosa da posição de cada um dos picos, além da determinação do ponto mediano dos picos de interesse, resulta na determinação da energia de gap do semicondutor estudado [5].



Figura 2.2: Método da Derivada aplicado ao espectro de absorção fotoacústica do filme fino de ZnO

2.1.3 - Método simultâneo usando luz modulada e luz contínua

Neste método dois espectros fotoacústicos são usados, sendo um com somente luz modulada e um segundo com excitação simultânea usando também radiação laser contínua. A Figura 2.3 é uma representação esquemática utilizada neste método[11].



Figura 2.3: Representação esquemática usada na detecção fotoacústica sob excitação de luz contínua.

Por excitação de luz contínua, o sinal fotoacústico gerado varia para energias maiores ou menores que a energia de gap do material, mas eles podem ser considerados o mesmo na região onde os espectros irradiado e não irradiado com luz contínua se cruzam. Assim a energia de gap é determinada localizando o ponto onde há a intercessão desses dois espectros.



Figura 2.4: Sinal fotoacústico do filme de TiO2:N em função da energia. A linha contínua representa o sinal fotoacústico somente com luz modulada. A linha pontilhada é o sinal simultâneo sob excitação contínua e modulada.

2.2- Técnicas Complementares

Durante a aquisição dos espectros via técnica fotoacústica, algumas amostras apresentaram na região do visível um deslocamento no valor da energia de gap enquanto outras, mostraram na região do infravermelho próximo, grandes picos de absorção. Com o objetivo de caracterizar detalhadamente os óxidos semicondutores, foi realizada uma análise microestrutural das amostras através da microscopia de varredura eletrônica e uma investigação na região do infravermelho médio, com a técnica Raman. A utilização dessas duas técnicas tornaram-se imprescindíveis pois permitiram a identificação de elementos químicos e grupos funcionais presentes nas amostras.

2.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Atualmente o MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e caracterização microestrutural de objetos sólidos encontrando aplicações nos mais diversos campos do conhecimento como biologia, medicina, química, física, farmácia, engenharia, metalurgia e geologia. As principais motivos para a sua utilidade são: alta

resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançados são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm [12]; a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo; o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. Neste trabalho, um filamento de tungstênio (W) aquecido foi usado como fonte de elétrons, operando numa faixa de tensões de aceleração de 0,3 kV a 30 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo e, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um "spot" menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Essas interações podem ser divididas em duas classes:

- i) espalhamento elástico modifica a trajetória dos elétrons dentro da amostra sem alterar a energia cinética dos mesmos e é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados que fornecem contrastes de tons cinza na imagem da topografia da amostra em função do número atômico médio;
- ii) espalhamento inelástico compreende diferentes interações em que há perda da energia cinética do elétron para os átomos da amostra permitindo a geração de elétrons secundários que possibilitam a visualização da topografia da amostra com elevada profundidade de foco, raios X que permitem identificar e quantificar os elementos presentes, além de elétrons Auger e catodoluminescência [13].

2.2.2 Espectroscopia Raman

A descoberta do efeito Raman é atribuída a Sir Chandraeskhra Venkata Raman, que demostrou sua existência em 1928. É uma técnica espectroscópica, baseada no fato de que no meio material, parte da radiação eletromagnética incidente pode ser absorvida ou espalhada enquanto que o resto passa através da amostra. Quando ocorre um espalhamento elástico da luz, o comprimento de onda espalhado é igual ao da onda incidente sendo também chamado de espalhamento Rayleigh e não é de interesse, mas quando há o espalhamento inelástico, ou seja a frequência da radiação emergente é menor (Stokes) ou maior (anti-Stokes) que a incidente é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do material [14]. Essa diferença de energia é causada pela interação com as moléculas da amostra e está diretamente relacionada com suas vibrações moleculares.



Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia mostrando os estados envolvidos no espalhamento de radiação. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios

Para que uma vibração seja ativa no Raman é necessária uma mudança na polarização molecular; e o valor dessa variação é quem determina a intensidade de dispersão do espectro Raman. Esta dependência da polarizabilidade difere da espectroscopia no infravermelho, pois neste a interação entre a molécula e a luz é determinada por uma mudança no momento de dipolo da molécula [15].

A análise por Espectroscopia Raman é feita sem necessidade de preparações ou manipulações de qualquer natureza. Para realizar as medidas, foi utilizado o espectrômetro Laser Raman Spectrometer NRS 5100 da JASCO e como fonte de radiação monocromática um Laser de Ar na linha de emissão de 514nm. As investigações com o MEV foram executadas no equipamento JSM-6610LV (JEOL), do Laboratório de Multiusuários de Microscopia Eletrônica – LAMUME, no Instituto de Física da UFBA.

2.3 Método de Otimização

No capítulo três serão descritos os óxidos semicondutores estudados durante esse trabalho e será possível perceber que todas as amostras podem ter suas propriedades ótica, mecânica, térmica e elétrica alteradas pelo tipo de substrato usado, espécie dopante, porosidade e espessura do filme. Por conta disso, foi necessária a utilização de um método matemático-estatístico que procurasse otimizar uma determinada propriedade específica.

Segundo Beveridge e Schechter [16] a otimização é um processo baseado em instruções que permitem obter o melhor resultado de uma dada situação. Burton e Nickless [17] afirmam que essas instruções, descritas cientificamente em termos matemáticos, visam maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo, que é denominada função objetivo ou resposta.

Os processos de otimização estão divididos em estágios que são caracterizados por: decisões sobre a função objetivo a ser observada, determinação das variáveis que influenciam significativamente sobre a resposta desejada, e a otimização propriamente dita, isto é, a busca pela melhor combinação dos fatores selecionados que resultem na melhor resposta.

Até 1920, os experimentos que visavam investigar os efeitos de vários fatores sobre uma determinada resposta eram efetuados utilizando o método univariado, que é classificado como um método sequencial e é também conhecido como método clássico de pesquisa ou método do fator único. Nele, fixam-se todos os fatores que estão sendo pesquisados em um certo nível, exceto um. Este último é então variado até que se encontre a melhor resposta, passando esta condição a ser fixada e um novo fator sofre variação. O processo se repete até que todos os fatores tornem-se adequados para fornecer a melhor resposta. Apesar da fácil aplicação, o método univariado vem sendo gradativamente substituído por métodos multivariados pois apresenta uma série de desvantagens tais como: realização de uma grande quantidade de experimentos para encontrar as condições operacionais mais favoráveis, a localização do ótimo real depende dos valores iniciais escolhidos para as variáveis a serem otimizadas e principalmente por negligenciar a interação entre as variáveis [18-21].

Recentemente, sistemas multivariados de otimização têm sido muito aplicado nos mais diversos ramos de pesquisas científicas e tecnológicas, desde estudos envolvendo processos industriais [22-25], química analítica [26-27], processos biotecnológicos [28-30], agronomia [31-33] e até psicologia [34-36]. Os métodos de análise de planejamento fatorial e de análise de superfície de resposta são exemplos de estratégias de otimização que podem ser utilizadas em conjunto ou separadamente.

2.3.1 Planejamento Fatorial

Para efetuar a análise dos resultados experimentais obtidos, o método de análise do Planejamento Fatorial (PF) foi o escolhido pois permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais.

O planejamento fatorial é realizado escolhendo-se as variáveis que realmente apresentam influências significativas na resposta, usualmente também chamadas de <u>fatores</u> - que podem ser tanto qualitativos quanto quantitativos - e variando estes fatores em diferentes valores, que são denominados <u>níveis</u>. Dependendo do problema, pode haver mais de uma resposta de interesse, eventualmente a resposta também pode ser qualitativa. Em seguida, é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, pois isso determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado. O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que se queira atingir. Após a definição dos fatores, níveis e tipo de planejamento experimental mais adequado, são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Com este método, é possível saber se uma variável apresenta um efeito positivo ou negativo na resposta quando esta passa de um nível (valor) para outro, e se as variáveis são independentes ou se apresentam interações.

De um modo geral o PF pode ser representado por n^k onde n é o número de níveis e k o número de variáveis, ou seja, n^k fornece todas as combinações possíveis de experimentos que se pode ter. Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (-) e (+). A atribuição desses sinais é feita de forma arbitrária, não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, permite esquematizar o planejamento na forma de matrizes e é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo.

A análise das respostas consiste em identificar o efeito produzido decorrente das variações dos níveis para cada fator. Esses efeitos são classificados como <u>principal</u>, que representa a variação média da resposta resultante da mudança de nível de um fator, mantendo-se os outros fixos; e de <u>interação</u> quando a variação da resposta é decorrente da mudança combinada dos níveis de dois ou mais fatores.

MÉDIA	А	В	С	AB	AC	BC	ABC
+	_	_	_	+	+	+	_
+	+	_	_	_	_	+	+
+	_	+	_	_	+	_	+
+	+	+	_	+	_	_	_
+	_	—	+	+	_	_	+
+	+	_	+	_	+	_	_
+	_	+	+	—	_	+	-
L +	+	+	+	+	+	+	+

Figura 2.6 - Matriz Planejamento contendo os efeitos de interação

Para se calcular os efeitos [37], além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais algumas colunas na matriz de planejamento que representarão o efeito de interação entre as variáveis e são obtidas levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação. Por exemplo, na Figura 2.6 é apresentada a matriz

planejamento para um PF do tipo 2³. Na matriz de planejamento, cada coluna representa uma variável (fator) e as linhas da matriz os níveis, onde os sinais algébricos (+ e -) identificam o nível de cada variável como superior (+) e inferior (-). A essa matriz é acrescentada uma primeira coluna de sinais positivos, para o cálculo da média, e na sequência as colunas que representam os fatores principais (A, B e C) e finalmente as colunas de interação entre os fatores (AB, AC, BC, ABC). Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, é dito que estas variáveis interagem, e é possível calcular o efeito de interação multiplicando as colunas dos efeitos principais duas a duas, depois três a três até o produto de todas as colunas.

Para determinar os efeitos de cada variável e das interações entre elas escolhe-se a coluna da variável desejada, aplica seus sinais às respostas correspondentes, faz-se a soma algébrica e em seguida divide-se o resultado por n^{k-1} (= 4 para este fatorial). A primeira coluna, que só contém sinais positivos, é usada para calcular a média de todos os ensaios e para esta coluna o divisor é n^k (=8 neste caso).

$$\begin{bmatrix} Matriz \\ Planejamento \end{bmatrix}^{T} \cdot \begin{bmatrix} Matriz \\ das \\ respostas \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Matriz \\ dos \\ Efeitos \end{bmatrix}$$

Figura 2.7 - Montagem das matrizes para os cálculos dos efeitos

Neste trabalho foram analisados vários planejamentos com diferentes variáveis que apresentam determinada influência na resposta do planejamento. Para estudar os espectros de absorção fotoacústico das amostras, a resposta utilizada no cálculo do PF foi a localização da banda de absorção. A partir do valor encontrado para o efeito de cada variável pode-se determinar quais as variáveis têm maior contribuição para a energia de gap.

2.4 Método Computacional

Com o objetivo de ratificar os dados experimentais, em parceria com colaboradores teóricos, um método computacional foi utilizado pra determinar a energia de gap de algumas amostras.

Os cálculos para obter a absorção ótica do ZnO foram baseados no LDA (local density approximation), usando a Teoria do funcional da densidade (DFT), empregando o método PAW (Projector Augmented Wave) [38-40]. Nesta aproximação, o método usa energia de quasipartículas E_{nk}^{QP} para corrigir a energia dos estados, a partir da equação

$$(T + V_{n-e} + V_H)\psi_{nk}(r) + \int dr' \sum (r, r', E_{nk}^{QP})\psi_{nk} = E_{nk}^{QP} E_{nk}^{QP}$$

Onde T é a energia cinética, V_H é o potencial de Hartree e V_{n-e} é o potencial devido a interação nuclear com elétrons. $\sum (r, r', E_{nk}^{QP})$ é o operador energia definido por:

$$\sum (r,r',E_{nk}^{QP}) = \frac{i}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iE\delta} G(r,r',E_{nk}^{QP}+E') \times W(r,r',E') dE'$$

O potencial de Coulomb selecionado W(r, r', E) foi calculado a partir da matriz de polarizabilidade na aproximação randômica de fase, δ é um infinitesimal positivo e G é a função de Green do sistema.

O coeficiente de absorção é obtido a partir da resposta óptico linear, onde primeiro a parte imaginária da função dieléctrica $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ é determinada. Isto é obtido no limite de comprimento de onda longo, $\varepsilon_2(E) = Im[\varepsilon(q \to 0, E))$, diretamente a partir da estrutura eletrônica calculando as interações entre pseudo funções de onda da banda de valência (u_{vk}) e banda de condução (u_{ck}) através de

$$\varepsilon_{2}^{\alpha\beta}(E) = \frac{8\pi^{2}e^{2}}{V} \lim_{q \to 0} \frac{1}{q^{2}} \sum_{c,\nu,k} w_{k} \cdot \delta(E_{ck}^{QP} - E_{\nu k}^{QP} - E) \times \left\langle u_{ck+e_{a}q} \big| u_{\nu k} \right\rangle \left\langle u_{ck+e_{\beta}q} \big| u_{\nu k} \right\rangle^{*}$$

Onde V é o volume da célula primitiva, $E_{ck}^{QP} e E_{vk}^{QP}$ são as energias dos estados das bandas de condução e de valência, respectivamente, $\mathbf{e}_{\alpha} e \mathbf{e}_{\beta}$ são vectores unitários no sistema Cartesiano e w_k é o peso dos k-pontos para permitir o somatório no k-espaço sobre a parte irredutível da Zona de Brillouin.

A parte real da função de dieléctrico, $\varepsilon_1(E)$, foi obtido a partir de $\varepsilon_2(E)$ utilizando a relação de transformação de Kramers-Kronig [41-42]. O coeficiente de absorção $\alpha(E)$ foi

desta forma obtida a partir $\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_1^2(E) = [\varepsilon_1(E) + \alpha^2(E)c^2/2E^2]^2$, onde c é a velocidade da luz. Para comparar os cálculos realizados à 0K com dados experimentais a temperatura ambiente, é feito uma mudança na energia de 0,15eV. Maiores detalhes sobre o método computacional podem ser encontrados nas referências [38-42].

Capítulo 3

Materiais e Montagem Experimental

Durante o trabalho desta tese foram estudadas as amostras de filmes finos nanoestruturados de óxidos semicondutores, ZnO, TiO2:N e WO₃ que serão descritas abaixo, bem como o arranjo experimental utilizado na caracterização óptica destes materiais.

3.1 Nanotecnologia

O marco inicial da nanotecnologia é o ano de 1959, quando Richard P. Feynman discorreu a palestra intitulada "There's plenty of room at the bottom" na reunião anual da American Physical Society, elucubrando as possibilidades, vantagens e mudanças com a obtenção de materiais em nanoescala. Segundo o cientista, e hoje pode-se legitimar tais idéias, diferentes objetos poderiam ser otimizados e áreas de conhecimento seriam beneficiadas com o advento dessa nova tecnologia, tais como melhor resolução nos microscópios eletrônicos, computadores mais rápidos, sistemas de lubrificação a seco, avanços nas ciências biológicas e biomédica [43].

A busca por nanopartículas com propriedades específicas, alavancou as pesquisas relacionadas a métodos de síntese de compósitos, pois se tornou cada vez menor o número de compostos puros que isoladamente satisfizessem todas as exigências requeridas num material para determinada aplicação. Desta forma, devido as suas características elétricas, mecânica, óptica e térmica, as nanoestruturas apresentam um grande potencial na obtenção de materiais com propriedades melhoradas. Estas nanoestruturas, também denominadas modernamente como Sistemas Químicos Integrados (SQI) ou microssistema, podem ser, por exemplo, um conjunto de enzimas com uma função específica ou um complexo sistema eletrônico envolvendo compostos semicondutores, dopantes, interfaces, entre outros.
Na maioria dos trabalhos descritos na literatura, independente do método de síntese utilizado – métodos físicos (evaporação térmica, *sputtering* e ablação laser) ou métodos químicos (solvotérmicos, hidrotérmicos e deposição química de vapor) – o tamanho do grão, morfologia, composição e direção de crescimento são fatores críticos na síntese dos SQI, pois estes parâmetros são responsáveis pela funcionalidade dos dispositivos [44-46].

Como possuem dimensões nanométricas, ou pelo menos uma das dimensões menor que 100nm, dentre as maiores vantagens dos SQI as citadas por esses autores são:

- <u>alta razão superfície/volume</u> uma grande porcentagem dos átomos ou moléculas que compõem a amostra estão localizados na superfície, levando ao aumento das reações químicas e físicas de superfície das nanoestruturas;
- <u>comprimento de Debye</u> (λ_D) o comprimento da penetração do campo elétrico no *bulk*. Para a maioria dos nanofios de óxidos semicondutores esse comprimento é comparável ao diâmetro do cristal para um largo intervalo de temperaturas. Por isso, as propriedades elétricas das estruturas 1D são altamente influenciadas pelos processos de superfície, que podem até levar as estruturas de um estado isolante para um estado condutor. Com a diminuição do tamanho tem-se uma diminuição dos canais de condução, podendo ser assim obtidos dispositivos com maior sensibilidade;
- reações de redução/oxidação (redox) foto-induzidas transporte de cargas, induzidas por luz, do corpo para superfície do material. O tempo médio que uma carga foto-induzida leva para difundir do interior da nanoestrutura para a superfície $(10^{-12}s - 10^{-10}s)$ é muito menor do que o tempo necessário para a recombinação elétron-buraco $(10^{-9}s - 10^{-8}s)$. Com a incidência da luz, a difusão rápida dos elétrons ou buracos para superfície possibilita uma alta adsorção/detecção do analito, levando a um maior número de reações redox e, consequentemente, uma melhor performance dos dispositivos. O uso da luz como fonte de excitação pode também levar a uma diminuição da temperatura de trabalho dos sensores (normalmente de 400-500°C) até a temperatura ambiente, bem como a uma redução da potência consumida;

- <u>melhor estequiometria e cristalinidade</u> quando comparado com os materiais policristalinos em forma de pastilha cerâmica ou filmes finos;
- <u>efeitos quânticos</u> com a diminuição de uma das dimensões do cristal, as cargas são confinadas em uma ou mais direções do cristal, podendo-se observar efeitos quânticos não visíveis em micro e macroescala.

3.2 Semicondutores

Nos sólidos cristalinos, os elétrons estão agrupados em bandas de energia que são separadas por regiões de energia para as quais não existem elétrons orbitais. Estas regiões proibidas são denominadas lacunas das bandas ou lacunas de energia (*gap*). A banda dos elétrons firmemente presos às ligações é denominada de banda de valência e a banda que permite o movimento livre de elétrons é chamada de banda de condução.



Figura 3.1: Representação esquemática das bandas de condução e valência

O cristal comporta-se como isolante quando as bandas de energia ou estão preenchidas ou estão vazias, e desta forma nenhum elétron é capaz de se mover sob a ação de um campo elétrico. Para um cristal ser dito metálico, uma ou mais bandas de energia devem estar parcialmente preenchidas. O cristal será um semicondutor ou semimetal se todas as bandas estiverem completamente preenchidas, exceto uma ou duas bandas parcialmente vazias ou parcialmente preenchidas. A diferença entre um semicondutor e um semimetal é que, na temperatura do zero absoluto, um semicondutor se torna isolante enquanto um semimetal continua a conduzir corrente. A Figura 3.2 é uma representação esquemática das bandas de energia permitidas para um isolante, metal semimetal e semicondutor; a extensão vertical das caixas indica regiões com energias permitidas; as áreas hachuradas indicam regiões preenchidas com elétrons. O lado esquerdo dos dois semicondutores indicados está a uma temperatura finita, com os portadores excitados termicamente; outro é deficitário de elétrons por causa das impurezas.



Figura 3.2: Ocupação eletrônica esquemática das bandas de energia permitidas para um isolante, para um metal, para um semimetal e para um semicondutor.

Semicondutores são materiais que apresentam, à temperatura ambiente, uma resistividade elétrica intermediária entre a dos bons condutores e bons isolantes.

Os semicondutores mais usados são o silício e o germânio, cuja estrutura cristalina do tipo diamante é mantida por meio de ligações covalentes tetraédricas. Como os elétrons de valência dos semicondutores formam pares covalentes, eles não são livres como os metais. De fato, em temperaturas próximas do zero absoluto, as ligações covalentes mantêm-se praticamente intactas e o cristal se comporta como um isolante. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, os átomos da rede começam a vibrar em torno de suas posições de equilíbrio, fazendo variar as distâncias entre os átomos e os ângulos entre as ligações covalentes. Quanto maior a temperatura, maior a amplitude das oscilações. Parte da energia das oscilações é transferida para os elétrons de valência dos átomos da rede. Os elétrons que recebem energia suficiente para abandonarem a ligação covalente de que participam e

ficam livres para movimentar-se ou derivar sem rumo dentro do cristal semicondutor, são denominados elétrons livres.

Os elétrons livres deixam uma lacuna na órbita externa do átomo tornando-o positivamente carregado. Este átomo, agora positivo, pode atrair um elétron do átomo vizinho, criando uma lacuna deslocada, e assim por diante. Este fenômeno explica a fotocondutividade, um efeito usado para medir a condutividade dependente da luz. Em alguns semicondutores, a iluminação com a luz visível aumenta a condutividade, promovendo elétrons da camada de valência para a de condução. Cessada a iluminação, esses elétrons se recombinam imediatamente com as lacunas, e o cristal volta ao estado natural de baixa condutividade.

Certas imperfeições e a adição de outros elementos a um semicondutor afetam drasticamente as propriedades do material. Quando as substâncias são acrescentadas intencionalmente, a um semicondutor, denomina-se dopagem. As impurezas mais utilizadas são certos elementos pentavalentes (arsênio, fósforo e antimônio) e trivalentes (boro, alumínio, gálio e índio) [47].

Os processos de transição em semicondutores podem ser divididos em: transição intrabanda, transição banda-banda, transição direta e transição indireta. Uma descrição completa destes processos pode ser encontrada em outros trabalhos [5].

Alguns valores típicos de energia de gap são mostrados na tabela abaixo.

Material	Si	Ge	SiC	ТО	FTO	ZnO	WO ₃	TiO
E _{gap} (eV)	1,12 ^[48]	0,67 ^[48]	3,30 ^[48]	3,20 ^[49]	2,20 ^[50]	3,37 ^[51]	2,70 ^[9]	3,2 [52]

 Tabela 3.1: Energia de Gap de alguns materiais semicondutores

3.2.1 Óxidos semicondutores

Os compostos óxidos têm sido reconhecidos como materiais promissores para a produção de sensores óticos, podendo ser utilizados em um diversificado número de aplicações tecnológicas tais como células fotovoltaicas, LEDs (Diodos Emissores de Luz), fotocatalisadores, memória ópticas, espelhos com índice de refração variável, eletrodos

transparentes, transistores etc. Também chamados de Óxidos Condutores Transparentes, TCO, são bastante utilizados na forma de filmes finos, funcionando como contatos elétricos transparentes.

Em 1907 Badeker [53] foi quem primeiro observou um filme fino semitransparente para a luz visível e com boa condutividade e publicou estes resultados num artigo sobre filmes de óxido de cádmio (CdO) produzidos por oxidação térmica. Desde então, as pesquisas sobre filmes finos vêm atraído a atenção da comunidade acadêmica e da indústria. A partir de 1940, por exemplo a indústria aeronáutica começou a pesquisar a aplicação em desembaçadores de para-brisas [54].

Filmes finos de óxido de índio e estanho (ITO) são os mais pesquisados por sua alta aplicabilidade tecnológica. Porém, o índio, que é o principal elemento na sua composição, é muito pouco abundante na natureza, elevando bastante o seu custo e fazendo dele um material pouco promissor para o desenvolvimento de dispositivos em larga escala. Para tentar solucionar este problema utiliza-se, por exemplo, dióxido de estanho (SnO₂) dopado com diversos elementos como alternativa para substituir o ITO. Alem do SnO₂ existem vários outros compostos ternários e óxidos multicomponentes que também são promissores para a aplicação como filmes finos transparentes e condutores [55-56].

Uma grande variedade de métodos já foram relatados para a obtenção de nanoestruturas destes materiais: crescimento químico-coloidal, síntese hidrotérmica, pirólise de aerossóis, condensação química de vapor, evaporação em vácuo, *sputtering* e ablação laser [46, 51, 55-57]. A seleção da técnica de deposição a ser usada é baseada no material a ser depositado, na espessura desejada, nas características do substrato e nas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas desejadas.

A seguir são apresentadas as amostras estudadas bem comoa sua forma de preparcação.

3.3 Amostras Estudadas

3.3.1 Óxido de Zinco - ZnO

O óxido de zinco é um composto químico de cor branca, pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos. É utilizado como inibidor do crescimento de fungos em pinturas, como pomada antisséptica na medicina e vem despertando grande interesse para a indústria de dispositivos optoeletrônicos, como células solares, sensores de gás, óxidos condutores transparentes, entre outras aplicações. Essa grande versatilidade de aplicação é possível devido às condições de preparo e das espécies dopantes, permitindo obter filmes com características piezoelétrica, luminescente, isolante, condutora.

As amostras de ZnO, produzidas na University of Gothenburg [58] e seus respectivos substratos foram preparadas utilizando as mesmas técnicas descritas por V. Lehman e H. Foll em [59] para fabricar matrizes 2D com poros sobre as pastilhas de silício (Si) tipo-p (p-Si) e tipo-n (n-Si) [60]. Em resumo, uma fotolitografia padrão seguida por um ataque químico. A decapagem eletroquímica foi realizada a temperatura ambiente no escuro para as amostras tipo-p e sob iluminação traseira para as amostras tipo-n. A Figura 3.3 mostra imagens de algumas das amostras de ZnO realizadas por microscopia força atômica (AFM).

Os nanopilares de ZnO foram cultivados sobre as amostras de silício usando o *Aqueous Chemical Growth Method* (ACG) e o *Vapor-Liquid-Solid Method* (VLS). Existem vários métodos químicos diferentes de crescimento utilizados para produzir nanoestruturas de ZnO, porém o procedimento mais comum é a descrita por Vayssieres et al. [61]. Neste método, o nitreto de zinco (Zn (NO3) 26H2O) foi misturado com hexametilenotetramina (HMT C6H12N4), os substratos foram colocados na solução e posteriormente aquecidos a 90°C por 180 minutos, gerando a formação de bastões sobre o substrato. Uma concentração equi-molar de nitreto de HMT e zinco (25 mM) foi utilizado.

No método VLS, o pó de ZnO foi misturado com pó de carbono usando um relação peso de 1:1. A mistura foi colocada num recipiente de quartzo e o substrato Si foi montado em cima do pó com uma distância de pó-substrato de 5 mm. O recipiente (com o ZnO: pó C e o substrato Si) foi inserido no centro do tubo de uma fornalha com fluxo de gás Argônio

de 80 sccm e introduzido por 5 minutos para estabilizar o ambiente. As amostras foram cultivadas durante 30 minutos a 890°C.



3.3.2 Dióxido de Titânio dopado com Nitrogênio - TiO2N

O dióxido de titânio, TiO_2 , tem sido objeto de inúmeros estudos nos últimos anos por ser extremamente útil em muitas aplicações tecnológicas. Isso ocorre devido a algumas de suas características como custo de produção relativamente baixo, grande disponibilidade (sendo também encontrado em reservas naturais do território brasileiro), natureza atóxica, estabilidade química numa ampla faixa de pH, insolúvel em água e principalmente pela sua fotoatividade [62-64]. Dentre as possíveis aplicações do TiO₂ pode-se destacar seu uso como pigmento branco nas indústrias de tinta, cosméticos e corante alimentar; como possui baixo coeficiente de atrito, apresenta ótimos resultados quando misturado a material de lubrificação, como graxas; devido a sua alta fotoatividade é um dos fotocatalisadores mais promissores sendo muito utilizado na geração de energia elétrica em células solares, eliminação de compostos orgânico tóxicos, fotogeração de hidrogênio a partir da água [65-67]. O dióxido de titânio é encontrado na natureza em três formas cristalográficas: anatásio, rutilo e brucita sendo que as duas primeiras são as mais comuns. Tanto o anatásio quanto o rutilo são constituídos de octaedros de TiO₆ como unidade estrutural básica, diferindo apenas quanto a disposição dessas unidades no retículo cristalino, conforme ilustrado na Figura 3.4, gerando parâmetros distintos na cela unitária e propriedades físico-química (atividade fotocatalítica).



Figura 3.4: Esquema ilustrativo da estrutura cristalina do anatásio, rutilo e brucita.

A lacuna de banda larga restringe a fotoatividade do TiO₂ à luz ultravioleta (UV); o espaçamento entre bandas do rutilo é de 3,0eV enquanto do anatásio 3,2eV. Uma maneira de solucionar esse problema é usar espécies dopantes à estrutura do TiO₂. Neste trabalho, o dióxido de titânio foi dopado com nitrogênio,TiO₂:N. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hahimoto [52] e R.Asahi e T. Morikawa [68] têm relatado que a dopagem com nitrogênio altera a absorção desses filmes para a região do visível. Na literatura, alguns pesquisadores sugerem que esta nova banda espectral é uma excitação de estados localizados no *gap* para estados

desocupados na banda de condução e não uma transição banda a banda[69-71]. Para este trabalho foi utilizado um filme de $TiO_{2-X}N_X$, com x = 0,01, depositado por *magnetron sputtering* DC reativo sobre um substrato de vidro condutor (8W/square) [6368]. Este filme, com uma espessura de (0,85±0,05)µm, não foi submetido a nenhum tratamento pós-crescimento térmico.

3.3.2 Trióxido de Tungstênio - WO₃

O trióxido de tungstênio é um semicondutor tipo-n que apresenta uma energia de banda variando entre 2,6eV e 3,0eV [9, 72, 73]. Na última década, tem despertado bastante atenção não só da comunidade acadêmica, mas também da indústria, devido as suas propriedades física e química. WO₃ apresenta alta atividade fotocatalítica para a decomposição de compostos orgânicos tanto no estado líquido quanto na fase gasosa; é reconhecido como um dos poucos semicondutores tipo-n resistentes a fotocorrosão em solução aquosa; além de ser um bom material eletrocrômico ou seja, é capaz de mudar sua coloração (de transparente para azul escuro), reversivelmente, em resposta a aplicação de corrente ou potencial elétrico[72-75]. Alguns pesquisadores [9,76,77] ainda reportam a boa atuação do WO₃ como material fotocrômico e termocrômico.

Dispositivos baseados em efeitos eletrocrômicos apresentam diversas vantagens em relação às janelas ou visores de cristais líquidos, tais como: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão; memória óptica; estabilidade aos raios UV, além de ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura. Outra aplicação potencial deste tipo de material é no aproveitamento de energia solar e na indústria automotiva (espelhos retrovisores, teto-solar) [75].

O WO₃ apresenta uma estrutura cristalina monoclínica entre as temperaturas de 17° C e 300° C aproximadamente. Os cristais do material são formados pelo compartilhamento dos vértices do octaedro WO₆. G.A Niklasson e V.G. Granqvist [74] afirmam que os blocos básicos são semelhantes na estrutura amorfa embora haja uma considerável distorção no comprimento e no ângulo de ligação. A Figura 3.5 mostra a imagem obtida na microscopia de varredura eletrônica.



Figura 3.5: Microscopia de varredura eletrônica do WO₃ com zoom óptico x 40.000

Os filmes finos de trióxido de tungstênio podem ser produzidos por evaporação, por técnicas químicas, eletroquímicas ou por sputtering. As amostras estudadas foram elaboradas na Universidade de Upsala, Suécia e a preparação do WO₃ foi adaptado por H.Wang T. Lindgren, J. He et al [78] a partir de um método bem estabelecido utilizado por K.Yumashev, A.Malyarevich, N. Posnov et al. [79].

3.4 Montagem experimental

Os equipamentos utilizados na aquisição dos especstros de absorção fotoacústica foram:

- Lâmpada de Xenônio (1) de alta pressão da OSRAM de 1000W
- Fonte de alimentação da lâmpada (1) marca Sciencetech, modelo 500 1K
- Housing para a lâmpada de xenônio (1) marca Sciencetech, modelo 201 1K
- Lampada de Xenônio (2) de alta pressão da Newport de 1000W
- Fonte de alimentação da lâmpada (2) marca Newport, modelo 69920
- Housing para a lâmpada de xenônio (2) marca Newport, modelo 69920
- Lâmpada de tungstênio de 8V e 50W, marca Kondo, modelo KTGT.
- Chopper marca HMS Elektronik, modelo 220A
- Chopper marca Standard Research System, modelo SRS540
- Monocromador f/4 marca Sciencetech, modelo 9010

- Monocromador CornerstoneTM 260 1/4 m
- Lock-in marca Stanford Research Systems, modelo SR 530
- Microfone Sennheiser, modelo KE4 211 acoplado as células fotoacústicas
- Microfones de eletreto
- Computador equipado com placa GPIB e cabos RS232

3.4.1 Medidas de absorção óptica

O arranjo experimental utilizado para obter os espectros de absorção ótica está mostrado na Figura 3.6.

Foi utilizada no trabalho, a região espectral entre 260 nm e 2500 nm. A luz emitida pela lâmpada de xenônio era modulada por um chopper, que posteriormente passava por um monocromador. A luz monocromática que incidia na célula fotoacústica produzia um sinal que era detectado pelo microfone, passava por um amplificador síncrono (lock-in), era gravado e interpretado por um programa de aquisição de dados ligado ao computador. Este programa, desenvolvido em plataforma Windows, utilizava o protocolo RS232 para comandar o monocromador da Sciencetech e o protocolo GPIB para comandar o monocromador Cornerstone e ler e escrever as instruções no lock-in.



Figura 3.6: Representação esquemática da montagem experimental utilizada para as medidas de absorção ótica

O monocromador utilizado apresenta duas redes de difração: a rede 1 (de 1200 l/mm, *blaze* em 500 nm) utilizada na região entre 260nm e 900 nm, a rede 2 (de 300 l/mm e *blaze* em 1000 nm) utilizada na região de 900 nm até 2500 nm. Utilizou-se, em geral, fenda de 3 mm no monocromador, de modo que, a resolução era de 12 nm para a rede 1 e quatro vezes maior para a rede 2.

Ao realizar as medidas de varredura no comprimento de onda, foram utilizados quatro filtros, que tem como objetivo eliminar a contribuição da segunda ordem de difração dos comprimentos de onda menores que 415nm, 570 nm, 830 nm e 1600 nm.

Durante os experimentos, com o objetivo de diminuir os erros associados às medidas, bem como aumentar a relação sinal/ruído das amostras, foram feitas múltiplas varreduras sob as mesmas condições.

3.5 Célula fotoacústica

Para obter os espectros de absorção fotoacústica dos materiais, foi utilizada a célula *Standard* pois sua configuração geométrica era a mais satisfatória para acomodar as amostras e garantir a obtenção do sinal com o menor ruído possível. Este tipo de célula só permite a configuração de iluminação frontal, pois a parte posterior da célula é fechada pelo porta-amostras.

Feita em alumínio possui uma abertura no topo que é fechada com uma janela de vidro. Um porta-amostra, em "plexiglass" ou alumínio, serve, ao mesmo tempo, de suporte da amostra e dispositivo de fechamento (rosqueado) da célula. Na borda superior do porta-amostra, um anel de borracha, "*O-ring*", faz com que a célula seja uma câmara estanque, aprisionando o ar, em seu interior. O microfone é montado em uma coluna separada, e ligada à câmara fotoacústica por uma canaleta. Os detalhes desta célula são mostrados na Figura 3.7.







Figura 3.7: Célula Standard.

3.6 Espectro de referência

Como as lâmpadas utilizadas não têm uma intensidade constante para todos os comprimentos de onda, é necessario fazer uma correção nos espectros de absorção das amostras estudadas. Caso contrário, o sinal fotoacústico medido irá apresentar não só as variações devido à absorção da própria amostra, mas, também, irá conter as variações de intensidade da própria fonte de luz. Assim, o espectro de referência, que é o espectro de emissão da lâmpada, deve ser obtido para que se possa efetuar as devidas correções dos espectros das amostras.

As lâmpadas utilizadas para a obtenção dos espectros emitem radiação que vai desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. Para obter seus espectros de emissão, foi

usado um material altamente absorvedor e que responde apenas às variações de intensidade da luz incidente. Conforme discutido na Secção 1.4, o carvão é um material que obedece a essas condições, e, seu espectro, na realidade, é um retrato da variação da intensidade da fonte de luz com o comprimento de onda. Trata-se de um espectro de referência e todos os outros espectros, para que sejam interpretados como espectros de absorção, devem ser normalizados em relação a ele. Em outros termos, os espectros normalizados representam a fração de luz absorvida em relação à luz incidente.

A Figura 3.8 ilustra os espectros de emissão das lâmpadas de xenônio obtidos com uma freqüência de modulação de 20 Hz, fenda de 3 mm e utilizando a célula *Standart*. Os espectros até 900nm foram obtidos com a Rede 1, enquanto os outros a partir de 900nm foi usada a Rede 2.



Figura 3.8: Espectros de emissão das lâmpadas de xenônio na região do visível e infravermelho próximo.

Capítulo 4

Resultados

4.1 – Óxido de Zinco

Para estudar a influência do substrato nas transições óticas do ZnO foi inicialmente obtido o espectro do filme de ZnO puro e dos substratos de silício (Si) tipo p (p-Si) e tipo n (n-Si), silício poroso (PSi) tipo p (p-PSi) e tipo n (n-PSi) e carbeto de silício tipo n (n-SiC) separadamente, conforme ilustram as Figuras 4.1 e 4.2 respectivamente. O filme de óxido de zinco apresenta um gap em torno de 400nm, com energia $Eg = (3,09 \pm 0,03)eV$ e as amostras de silício tipo p (p-Si e p-PSi) e tipo n (n-Si e n-PSi) apresentam uma banda de absorção bem larga entre 400nm e 680nm.



Figura 4.1: Espectro de absorção fotoacústica da amostra ZnO



Figura 4.2: Espectros de absorção fotoacústica dos substratos p-Si, p-PSi, n-Si, n-PSi e n-SiC.

Na região do infravermelho próximo pode-se afirmar qualitativamente e baseado na literatura [80,81], que a absorção ótica da amostra n-PSi, em torno de 1076nm (1,15eV), foi mais intensa do que nas amostras n-Si e n-SiC, pois a altura relativa, na intensidade do sinal fotoacústico, entre 1000nm e 1150nm foi maior. Isso se deve ao fato da possibilidade de se obter fotoluminescência visível, à temperatura ambiente, a partir de camadas de silício poroso, feitos sobre uma camada de pastilha de silício cristalino. Essa descoberta feita por Ligh Canhan [82] foi intrigante, sob dois aspectos: primeiro por ter sido encontrada uma energia de emissão acima do gap de energia do silício cristalino e segundo pelo fato de se poder escolher a energia, mudando-se as condições de preparação da amostra[80]. Atualmente, assume-se que os diversos níveis de energia que são percebidos a partir da energia do silício cristalino são devidos ao confinamento quântico nos nanocristais [82]. Baseado nesse modelo acredita-se que existe uma relação entre o tamanho dos nanocristais e a energia da luz emitida. [5]

Os picos em 0,9eV (1376nm) que surgem em todos os espectros das amostras de ZnO são devidos a presença de grupos OH na célula fotoacústica e ocasionalmente na amostra. Comparando as Figuras 4.2 e 4.3 pode-se notar que na região do infravermelho, a banda de absorção entre 1000nm e 1100nm é característico do Silício tipo P ou com poros.



Figura 4.3: Espectro de absorção fotoacústica das amostras p-Si+ZnO, p-PSi+ZnO, n-Si+ZnO, n-Si+ZnO, n-SiC+ZnO(1) e n-SiC+ZnO(2).

Os filmes de ZnO, por questões técnicas, apresentam espessuras diferentes. Aqueles depositados nos substratos de n-PSi tem espessura de no máximo 1µm, a amostra n-SiC+ZnO

(1) tem espessura em torno de 1,5μm e as demais amostras possuem camadas de ZnO variando entre 5μm e 10μm. Quando o óxido de zinco é depositado sobre diferentes substratos de silício (Figura 4.3), é possível perceber uma transição ótica, em torno de 364nm, em todas as amostras, exceto no n-PSi+ ZnO devido a espessura do filme de ZnO; ainda por causa desse motivo é possível visualizar a banda de absorção entre 1000nnm e 1100nm. Como a espectroscopia fotoacústica foi realizada com uma frequência de modulação de 20Hz, (e conforme discutido na Seção 1.4 o comprimento de difusão térmica é proporcional a frequência de modulação), os espectros dessas amostras sem e com ZnO são bastante semelhantes; por isso nota-se ainda claramente o pico em torno de 2,6eV na amostra de n-SiC (1) com filme de 1,5μm de espessura (magenta) e que não é tão evidente na outra amostra de n-SiC com filme mais espesso (variando entre 5 e 10μm) de ZnO (vermelho). Para tentar solucionar este problema durante os experimentos tentou-se aumentar a frequência de modulação do chopper para 50Hz no intuito de visualizar alguma transição ótica destas amostras, porém como o sinal fotoacústico é inversamente proporcional à frequência de modulação, a relação sinal/ruído não foi satisfatória.

Na região do infra-vermelho, somente as amostras porosas continuam a exibir a transição ótica em 1100nm de acordo com o reportado na literatura [83].

Para determinar a energia de gap desses materiais, foi ampliada as regiões onde existem a banda de absorção provenientes do ZnO, e utilizado tanto o método linear quanto o método da derivada (Figura 4.4), descritos na Seção 2.1.



Figura 4.4: Aplicação do Método da Derivada nos espectros de absorção fotoacústica dos filmes de ZnO.

Os erros associados às medidas experimentais foram calculados a partir da expressão de propagação dos erros: $\Delta E = \left| \frac{dE}{d\lambda} \right| \Delta \lambda = E \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$, onde $\Delta \lambda = 12$ nm é a resolução do monocromador.

Em paralelo às medidas experimentais, colaboradores teóricos efetuaram os cálculos para absorção óptica do ZnO baseando-se na teoria LDA (Local Density Approximation) dentro da teoria de função de densidade, empregando o método PAW (Projector Augmented Wave). O LDA foi otimizada pelo método parcialmente auto-consistente GW_0 onde as energias foram reavaliadas nas funções de Green. Mais detalhes sobre este procedimento pode ser encontrado na referência [84].

Através da Tabela 4.1 pode-se notar que a discrepância relativa, nos valores da energia de gap do ZnO, entre o modelo teórico, $E_g = (3,33 \pm 0,03)$ eV [84] e os dados experimentais, $E_g = (3,07 \pm 0,03)$ eV está em torno de 7,8%, e isso ocorre pelo fato do modelo teórico ser realizado a temperatura de 0K enquanto que as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

	Método Linear	Método da Derivada	Discrepância (%)	
	E _{gL} (eV)	E _{gD} (eV)	$\Delta = \frac{\left E_{g_L} - E_{g_D}\right }{E_{g_D}} \times 100$	
ZnO (teórico [79])	3,33 eV	3,40 eV	2,0%	
ZnO (experimental)	3,07 eV	3,14 eV	2,2%	
n-Si + ZnO	3,19 eV	3,27 eV	2,4%	
p-Si + ZnO	3,15 eV	3,28 eV	3,9%	
p-PSi+ZnO	3,06 eV	3,24 eV	5,5%	
n-SiC+ZnO	3,15 eV	3,30 eV	4,5%	

Tabela 4.1: Comparação entre os métodos Linear e da Derivada para determinação da energia de gap.

Como se pode ver, o estudo dos espectros de absorção PA do filme de ZnO sobre os diferentes substratos de Si, gerou uma grande quantidade de experimentos realizados, pois foi necessário obter os espectros de todos os substratos e de todas as heteroestruturas. Como as medidas usando a técnica fotoacústica são sensíveis a ruídos externos, o processo de medição foi repetido seis vezes para cada amostra.

Conforme discutido anteriormente, o planejamento fatorial tem como objetivo otimizar uma propriedade específica e, para essa amostra em particular, buscou-se a máxima absorção do sinal fotoacústico, ou seja a máxima amplitude do sinal PA. Comparando os espectros das heteroestruturas ZnO/Si com os substratos puro, observa-se que a interação do Si com o ZnO é evidenciada pelo aparecimento da banda de absorção em torno de 3,2eV. Para encontrar qual a melhor variável no processo de manufatura da heteroestrutura, os espectros foram normalizados em 350nm e reduzidos do espectro do substrato puro, encontrando-se assim o sinal PA pertencente somente ao ZnO na heteroestrutura.

a) Primeira Matriz Planejamento Fatorial

Para montar essa primeira matriz do planejamento fatorial, foi escolhido um PF do tipo 2^2 , ou seja, duas variáveis, substrato (S) e filme (F) e cada uma dessas variáveis em dois níveis. Isto é, existem quatro combinações possíveis, são elas: n-Si, nSi+ZnO, n-SiC e nSiC+ZnO. O substrato n-Si representado como nível (-) e o substrato n-SiC como nível (+) a amostra sem filme, nível (-) e a amostra com filme de ZnO nível (+). A construção da matriz do planejamento fatorial é feita da seguinte maneira: a primeira coluna com sinais somente positivos é utilizada para calcular a média de todos os ensaios; a segunda e terceira colunas representam as variáveis substrato e filme e a última coluna é a interação entre essas duas variáveis. As linhas da matriz Respostas, conforme dito no parágrafo anterior, representam a amplitude do sinal PA de cada ensaio, obtidos fazendo-se a diferença entre o sinal da heteroestrutura e do correspondente substrato entre os pontos de 350nm e 400nm.

Ensaio		S	F	SF	Respostas		Efeitos
1	[+	_	_	$+]^T$	[0,00036]		0,00770
2	+	+	_	-	0,00579		-0,00422
3	+	—	+	- '	0,01926	=	0,00926
4	[+	+	+	+]	0,00540		- 0,00965

Ao utilizar a transposta da matriz de planejamento fatorial e efetuar a multiplicação algébrica pelas respostas, os seguintes efeitos são obtidos: efeito da média da variável S (substrato), da variável F (filme) e de interação SF (substrato-filme). Os efeitos da interação e presença de filme são os que possuem maior valor absoluto e por isso a análise dos resultados foi iniciada por eles. Como o cálculo do efeito da única interação existente SF possui valor negativo, então para obter um ótimo na função resposta (amplitude do sinal PA), essa

variável deve estar no nível (-), ou seja os melhores ensaios são o segundo e o terceiro, que representam respectivamente as amostras n-SiC e n-Si+ZnO, sinalizadas com a seta verde na ilustração abaixo. Através da Figura 4.5 pode-se notar que a escolha do substrato aumenta a amplitude do sinal PA apenas para amostras com filme e que a deposição do filme de ZnO aumenta o sinal PA somente para o substrato n-Si (+18,9 u.a contra -0,39 u.a), logo dentre as quatro amostras analisadas, n-Si+ZnO é quem fornece maior absorção.



Figura 4.5: Análise gráfica do planejamento fatorial 2^2

b) Segunda Matriz Planejamento Fatorial

Um planejamento fatorial também do tipo 2^2 foi escolhido para construir a segunda matriz do PF. De forma análoga ao caso anterior, duas variáveis, substrato (S), podendo ser o p-Si no nível(-) e n-SiC no nivel (+), e filme de ZnO (F), amostra com filme nível (+) e amostra sem filme nível (-).

Ensaio		S	F	SF		Respostas	5	Efeitos
1	[+	_	_	+ -	T	0,00268		0,00703
2	+	+	_	_		0,00579		-0,00143
3	+	_	+	_	X	0,01423	=	0,00279
4	_+	+	+	+ _		_0,00540_		-0,00299

O cálculo do efeito da única interação existente SF está no nível (-), ou seja os ensaios 2 e 3 são os mais adequados. Levando em consideração os efeitos de cada variável separadamente, substrato no nível (-) e filme de ZnO no nível (+), nota-se que o ensaio 3 é a melhor solução, isto é a amostra p-Si+ZnO.

c) Terceira Matriz Planejamento Fatorial

Para montar essa terceira matriz do planejamento fatorial, foi escolhido um PF do tipo 2^3 , ou seja três variáveis – substrato (*S*), porosidade (*P*) e filme de ZnO (*F*) e cada uma das variáveis podendo ocupar dois níveis. O nível (-) de cada uma das variáveis representa: substrato n-Si, amostra sem poros e sem filme de ZnO; o nível (+) corresponde ao substrato p-Si, amostra com poros e com filme de ZnO. Desta forma existem oito combinações possíveis e a matriz do planejamento fatorial passará a exibir quatro interações, três de dois fatores *SP*, *SF* e *PF* e uma de três fatores *SPF*.

Ensaio	Média	S	Р	F	SP	SF	PF	SPF	Respostas	Efeitos
1	│ +	_	_	_	+	+	+	$-]^{T}$	0,00036	0,00617
2	+	+	_	_	_	_	+	+	0,00268	0,00154
3	+	_	+	_	_	+	_	+	0,00170	-0,00594
4	+	+	+	_	+	_	_	-	0,00122	0,00935
5	+	_	_	+	+	_	_	+	0,01926	0,00289
6	+	+	_	+	_	+	_	-	0,01423	0,00062
7	+	_	+	+	_	_	+	-	0,00027	-0,00588
8	L +	+	+	+	+	+	+	+]	0,00960	0,00429

É possível dar uma interpretação geométrica aos efeitos calculados. Para isso, representa-se o planejamento experimental num sistema cartesiano, com um eixo para cada variável. Os oito ensaios da matriz de planejamento correspondem aos vértices de um cubo (Figura 4.6). Os efeitos principais são contrastes entre dois planos, isto é, no cálculo do efeito do fator *S* (substrato) os ensaios 1, 3, 5 e 7 entram com sinal negativo e os demais entram com sinal positivo. Pode-se ver na Figura 4.6, que os ensaios negativos estão todos numa das faces do cubo, a que é perpendicular ao eixo do fator *S* e está situada no nível inferior dessa variável. Os outros ensaios, 2, 4, 6 e 8 estão na face oposta, que corresponde ao nível superior. Os efeitos das outras duas variáveis P (porosidade) e F (filme) também são contrastes entre faces opostas e perpendiculares ao eixo da variável correspondente. As interações de dois fatores, por sua vez, são contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação.

Analisando os resultados obtidos pode-se afirmar que o efeito mais influente é a presença do filme, como era de se esperar, seguido da porosidade. Como o efeito da variável F é positivo e o da variável P é negativo, então a interseção entre eles corresponde aos

ensaios 5 e 6. As interações PF (porosidade-filme) e SPF (substrato-porosidade-filme) são as mais expressivas, a primeira no nível (-) e a segunda no nível (+) indicando portanto que o ensaio 5, isto é n-Si+ZnO é o que fornece maior absorção do sinal fotoacústico.



Figura 4.6: Interpretação geométrica do Planejamento Fatorial 2³

4.2 Dióxido de Titânio dopado com Nitrogênio

A dopagem com nitrogênio na estrutura do dióxido de titânio altera a absorção deste filme para a região do visível [52, 69-71]. O espectro de absorção fotoacústica realizado entre 0,56eV e 4,50eV, mostra duas bandas de absorção na região do visível, e várias outras na região do infravermelho próximo, Figura 4.7.



Figura 4.7: Espectro de absorção fotoacústica do TiO_2 :N na região do visível e infravermelho próximo

Na região do visível, a primeira banda, com energia de gap em 2,31eV, é devido a presença do elemento dopante N, enquanto a segunda em 2,67eV, está associada ao TiO₂ puro [62]. P.P. Gonzalez-Borrero [11] usando a técnica de excitação simultânea de luz contínua e modulada na amostra conseguem também identificar duas transições eletrônicas distintas e aplicando o método linear, encontram os valores da energia de gap em torno de 2,33eV e 2,58eV. D.G.F.David [85] afirma que a primeira banda, menor que a relatada para o TiO₂ puro pode estar associada com níveis de impureza localizados criados ou acima da banda de valência ou abaixo da banda de condução devido a dopagem com o nitrogênio. Já P.P. Gonzalez-Borrero *et al* [11]sugerem que o elemento dopante contribui para a formação de lacunas de oxigênio (V₀) na rede do TiO₂. Estas vacâncias causam um estado de *mid-gap* em torno de 0,73 eV-1,18 eV abaixo do mínimo da banda de condução do TiO₂. Portanto,

pode-se inferir que as transições eletrônicas entre estados localizados dentro gap e as transições a partir destes estados dentro da banda de condução poderia explicar a absorção de luz visível do filme de TiO₂:N.



Figura 4.8: Aplicação do Método Linear para determinação da energia de gap do TiO₂:N

Na região do infravermelho próximo, Figura 4.7, as bandas de absorção localizadas em 0,63eV, 0,68eV, 0,89eV, 1,18eV e 1,29 eV são referentes ao grupo OH que existem na amostra e/ou no ar contido na célula fotoacústica. Deformações axial características do hidrogênio ligado ao NH, presentes devido ao método de preparação da amostra, são visualizadas em 0,78eV e 0,81eV. Já os picos em torno de 0,70eV, 0,73eV e 1,078eV referem-se a deformação axial e a angular de grupos CH₃ e CH₂ [14] devido a poluição e presença de silício originada a partir do substrato de vidro.

A análise qualitativa da composição química do TiO_2 :N usando o EDS do MEV, Figura 4.9, confirma a presença do nitrogênio, oxigênio e carbono identificados no espectro de absorção fotoacústica na região do infra vermelho próximo além dos elementos sódio, silício e estanho que surgem por causa do método de preparação da amostra.



Figura 4.9: Microscopia de varredura eletrônica (a) Imagem topográfica (b) Medida EDS do TiO₂:N

4.3 Trióxido de Tungstênio

Três filmes finos de WO₃, com espessura de 400nm, 788nm e 1112nm foram analisados usando as técnicas Fotoacústica, Raman e Microscopia de Varredura Eletrônica. Para distingui-los, serão nomeados como **a**-WO₃, **b**-WO₃ e **c**-WO₃, respectivamente.

Em conformidade com os dados reportados por Heli Wang et al [78] e P.P Gonzalez-Borrero et al [9], o espectro de absorção fotoacústica obtido na região do UV-visível, Figura 4.10, mostra uma banda de absorção entre 260nm e 400nm. Utilizando o método linear, o valor da energia de gap encontrado foi de 3,07eV, 2,89eV e 2,84eV, para os filmes **a**, **b** e **c** respectivamente.



Figura 4.10: Espectro de absorção fotoacústica (esquerda) e aplicação do método linear (direita) dos filmes finos de WO₃.

A Figura 4.10 mostra a influência da espessura do filme no sinal fotoacústico, quanto mais fino o filme, menor a absorção e mais largas tornam-se as bandas entre 450nm e 800nm. Através de uma análise gaussiana do espectro nota-se que com o aumento da espessura do filme há um deslocamento dos centros dos picos para a região do visível, assim como um alargamento bandas existentes entre 260nm e 450nm. Por conta da dilatação da banda de absorção, a partir 350nm os demais picos das amostras b-WO3 e a-WO3 apresentam-se deslocados em relação ao da amostra c-WO3.

Para uma melhor compreensão do espectro na região do UV-visível, foi realizada uma análise gaussiana de cada amostra. A fim de localizar o centro e a largura dos picos entre 260nm e 800nm foi necessário a identificação de sete curvas para o ajuste dos espectros, Figura 4.11.



Figura 4.11: Análise Gaussiana da amostra c-WO₃

A Tabela 4.2 e a Figura 4.12 mostram a localização e a largura dos picos identificados na análise gaussiana para as três amostras. Note que a largura dos picos da amostra a- WO_3 é muito maior justamente por eles não serem mais tão bem definidos quanto os da amostra c- WO_3 .

Número de picos	(nm)	a-WO ₃	b-WO ₃	c-WO ₃
1	Centro	280	290	297
Ĩ	Largura	121	103	242
2	Centro	500	520	477
2	Largura	212	122	77
3	Centro	592	604	530
5	Largura	173	155	100
4	Centro	655	727	592
	Largura	50	275	109
5	Centro	730	755	691
	Largura	478	113	216
6	Centro	779	786	753
	Largura	30	54	26
7	Centro	807	804	801
,	Largura	59	33	141

Tabela 4.2: Localização do centro e da largura dos picos identificados na análise gaussiana.



Figura 4.12: Gráfico dos picos de absorção em função de suas respectivas posições.

A Figura 4.13 mostra o espectro Raman da amostra de WO₃. As bandas centradas em 715 cm⁻¹ e 807 cm⁻¹ surgem devido ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, das vibrações W-O-W [86]; os picos em torno de 272 cm⁻¹ e 329 cm⁻¹ correspondem a deformações na ligação W-O-W [87]; e segundo Rougier e Desbat a maioria dos picos abaixo de 200 cm⁻¹, nas regiões de média e alta energia correspondem, respectivamente, a deformações e estiramento [88, 89].



Figura 4.13: Espectro Raman da amostra de WO₃



Figura 4.14: Microscopia de varredura eletrônica (a) Imagem topográfica (b) Medida EDS do WO₃.

Com o auxílio das medidas realizados por microscopia eletrônica de varredura, Figura 4.14, foi possível confirmar qualitativamente a presença dos elementos químicos W e O, responsáveis pelos picos visualizados na espectroscopia Raman. A espectroscopia de energia dispersiva também mostra a presença de ouro e o estanho, que são impurezas remanescentes do processo de preparação das amostras.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho pôde-se comprovar a eficiência da técnica fotoacústica para análise espectroscópica desde a região do UV- visível até o infravermelho próximo de filmes finos de óxidos semicondutores.

A energia de *gap* dos filmes finos de óxido de zinco depositado sobre diferentes substratos de silício tendem a se deslocar mais para a região do UV quando comparadas com a amostra de ZnO puro. Os dados experimentais, do ZnO puro, alcançados com a técnica fotoacústica apresentam boa concordância com os resultados téoricos e com os obtidos por outras técnicas. O estudo via planejamento fatorial proporcionou uma análise sobre a influência das variáves de preparação da heteroestrura, mostrando a importância de se levar em consideração a interação entre substrato-porosidade. As imagens topográficas revelam que os nanotubos de ZnO se distribuem de maneira distinta quando o substrato de silício tem uma dopagem tipo n ou tipo p. A porosidade na heteroestrutura sobre substratos de p-Si e p-PSi são mais acentuadas do que nos substratos de n-Si e n-PSi. Os estudos com o óxido de zinco foram apresentados em Houston, no NanoTech Conference & Expo 2009 e originou três publicações, duas no livro da conferência e uma no Journal of Apllied Physics em anexo.

O espectro de absorção fotoacústica obtido entre 1,8eV e 4,4eV foi capaz de detectar o deslocamento da energia de *gap* do TiO₂:N para a região do visível. Na região do infra vermelho a identificação dos picos de absorção em 0,78 eV e 0,81eV é devido a deformações axial características do hidrogênio ligado NH. Em parceria com grupos de teóricos da UFBA, UEM e Naval Resarch Laboartory um trabalho foi publicado no Jounal Crystal Growth e outro no Applied Physics Letters, em anexo.

Com a amostra de WO_3 , mais uma vez a técnica fotoacústica exibe sua eficiência em comprovar a influência do método de preparação na absorção da amostra. Quanto menor a espessura do filme fino mais largas se tornam as bandas na região do UV-visível, resultado que é comprovado pela análise gaussiana dos picos utilizados para o melhor ajuste dos espectros. Na região do infravermelho foi possível identificar grupos funcionais e elementos

químicos presentes na amostra e confrontar esses resultados com os revelados pela Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia Raman.

Esta etapa do trabalho está encerrada, mas existe uma diversidade de outros estudos que ainda podem ser feitos e que se valerão da experiência adquirida. Uma proposta interessante é obter os espectros de absorção fotoacústica a diferentes temperaturas e através de uma análise gaussiana e/ou via planejamento fatorial observar a influência dessa nova variável na energia de *gap* do material, nas ligações químicas e na estrutura da amostra usando a espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura. Ainda sobre essa mesma diretriz de estudo térmico, há a possibilidade de determinar a condutividade térmica e o coeficiente de difusividade térmica do material via técnicas fototérmicas e dessa forma obter as características ópticas e térmicas de heteroestruturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] A. G. Bell; "On the Production and Reproduction of Speech by Light", Am. J. Sci. 120, 305, (1880)

[2] C. L. César; Dissertação de Mestrado, IFGW-UNICAMP, (1985)

[3] F. A. Mc Donald, G. C. Wetsel Jr; "Generalized theory of the photoacoustic effect", J. *Appl. Phys.*, **49** (4), 2313, (1978)

[4] N. Cella; Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1990)

[5] T. S. da Silva; Dissertação de Mestrado, IF-UFBa, (2000)

[6] J. G. Parker; "Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique", *Appl. Opt.* 12 (12), 2974, (1973)

[7] A. Rosencwaig, A. Gersho; "Theory of the photoacoustic effect with solids", J. Appl. Phys., 47 (1), 64 (1976)

[8] O. Pessoa Jr; Dissertação de Mestrado, IFGW-UNICAMP, (1985)

[9] P. P. González-Barrero, F. Sato, A. N. M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and A. Ferreira da Silva; "Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film", *App.Phys. Let.*, **96**, 061909, (2010)

[10] J. I. Pankove; "Optical Processes in Semiconductors", Dove Publications, New York, (1975)

[11] P. P. Gonzalez-Borrero, H. S. Bernabé, N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso,

M. V. Castro Meira, J. S. de Almeida, and A. Ferreira da Silva; "Energy-level and optical properties of nitrogen doped TiO2: An experimental and theoretical study";*App. Phys. Lett.* **99**, 221909, (2011)

[12] T. Nagatani, S. Saito, M. Sato, M. Yamada; "Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system", *Scanning Microscopy*. **11**, 901, (1987)

[13] A. M. Maliska; "Microscopia eletrônica de varredura e microanálise", Departamento de Engenharia Mecânica-UFPR.

[14] Handbook of Spectroscopy Edited by G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, Wiley-Vch Gmbh&Co.KgaA, Weinheim, ISBN 3-527-29782-0, (2003)

[15] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, D. Roning Jr., C. E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin.; "Scanning electron microscopy and X Ray Microanalysis – A textbook for biologist, Materials Scientist and Geologist", Plenum Press, New York, (1992)

[16] G. S. G. Beveridge, R.S Schechter; "Optimization: Theory and Pratice"; McGraw-Hill, New York, (1970)

[17] K. W. C. Burton; G. Nickless, "Optimization Via Simplex. Part I. Background, definitions and a simple application"; Chemometrics Intell. Lab. Syst., 1: 135-149, (1987)

[18] S. P. Eiras, J. C. de Andrade; "O Uso do Simplex Modificado como Estratégia de Otimização em Química Analítica", *Química Nova* **19**(1), 24, (1996)

[19] P. Peralta-Zamora, J. L. Morais, N. Nagata; "Why multivariate optimization?", *Eng. Sanit. Ambient.* **10**(2), 106-110

[20] A. R. Coscione, A. A. Falcão, J. C. de Andrade; "O uso do gráfico de resíduos no modelamento de dados químicos" em http://www.chemkeys.com. Acessado em 06/02/2012.

[21] S. P. Eiras, A. R. Coscione, A. A. Falcão, R. Custodio, J. C. de Andrade; "Métodos de otimização em química" em http://www.chemkeys.com. Acessado em 06/02/2012.

[22] M. Galetakis, S Raka; "Utilization of limestone dust for artificial stone production. An experimental approach", *Int. Journal of Minerals Engineering*, 2, 355-357 (2004).

[23] J. P. D. de Araújo, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2011)

[24] D. G. Santos, E. P. Soares, M. R. M. Marinho, T. M. Maciel, W. B. Castro, C. Alves Jr.; "Evaluation of the Mechanical Properties of Ceramic Joint using Amorphous Ribbons as Filler Metals", *Soldag. Insp.*, **14** (3),199, (2009)

[25] S. A. da Silva, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (2008)

[26] E. R. Pereira-Filho, R. J. Poppi, M. A. Z. Arruda; "Employment of factorial design for optimization of pirolisys and atomization temperatures for Al, Cd, Mo and Pb determination by ETAAS", *Quim. Nova*, **25**(2), 2002

[27] L. M. Costa, S. L. C. Frerreira, A.R.A. Nogueira, J. A. Nóbrega; "Use of Factorial Design for Optimization of Microwave-Assisted Digestion of Lubricating Oil", *Chem. Soc.*, **16**(6a), 1269, (2005)

[28] C. Chun, K. Meineken, D. Szeto, T. Ryll, S. Chamow , J. D. Chung; "Application of factorial design to accelerate identification of CHO growth factor requirements", *Biotechnol. Prog.*, **19**(1), 52, (2003)

[29] J. F. M. Burkert, F. Maugeri, M. I. Rodrigues; "Optimization of extracellular lipase production by *Geotrichum* sp. using factorial design", *Bioresource Technology*, **91**(1), 77, (2004)

[30] T. B. Zanoni, I. Z. Carlos, J. O. Tognolli, H. Yamanaka, A. A. P. Ferreira; "Otimização de ELISA empregando a proteína Tc85-11 e planejamento fatorial", *Eclética Química*, **31**(1), 63, (2006)

[31] L. P. Figueiredo, W. A. Valente, M. V. Dias, S. V. Borges, P. A. P. Pereira, A. G. T. Pereira, P. R. Clemente; "Effect of the addition of passion fruit juice and cooking time on the quality of passion fruit albedo preserves", *Cienc. Tecnol. Aliment.*, **29**(4), 840, (2009) [32] L. J. Silva, T. H. Panzera, V. R. V. Silva, A. L. Christoforo; "Research of mechanical properties of polymeric composites of banana tree fibers by the method of experiment factorial planning", *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, **23**(3/4), 10, (2011).

[33] L. M. Costa, M. G. A. Korn, J. T. Castro, W. P. Santos, E. V. Carvalho, A. R. A. Nogueira; "Factorial design employed for microwave-assisted digestion of bean samples", *Quim. Nova*, **29**(1), 149, (2006)

[34] J. E. Santillan, S. L. Marques, J. A. da Silva; "Julgamento de colinearidade e percepção de distância exocêntrica em campo aberto", *Psicol. USP*, **22**(1), 265, (2011)

[35] B. Gomes, E. Matsushima, L. E. Oliveira, M. Santos, N. Ribeiro Filho, J. A. Silva; "Distances processing to collision avoidance against fixed obstacles: rigid environment" *Paidéia*, **9**(17), 8, (1999).

[36] E. M. F. Seidl, B. T. Tróccoli, C. M. L. C. Zannon; "Factorial Analysis of a Coping Measure." *Psic.: Teor. E Pesq.*; **17**(3), 225, (2001).

[37] B Barros Neto; *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Campinas SP, Editora da UNICAMP, 1995. (Série Manuais).

[38] G. Kresse, D. Joubert; "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmentedwave method", *Phys. Rev. B*, **59**, 1758, (1999).

[39] P. E. Blochl; "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, (1994).
[40] M. Shishkin, G. Kresse; "Self-consistent *GW* calculations for semiconductors and insulators", *Phys. Rev. B*, **75**, 235102, (2007); F. Fuchs, J.Furthmuller, F. Bechstedt, M. Shishkin, G. Kresse, ibid. **76**, 115109, (2007).

[41] A. Ferreira da Silva, I. Pepe, J. S. de Souza, C. M. Araújo, R. Ahuja, B. Johansson, C. Y. An, J-H Guo; "Optical Properties of Oxide Compounds PbO, SnO₂ and TiO₂", *Phys. Scr.*, T109, 180 (2004).

[42] C. Persson, A. Ferreira da Silva, "Strong polaronic effects on rutile TiO₂ electronic band edges", *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 231912 (2005).

[43]R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom". Disponível em www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm acessado em 18 de fev. 2012

[44] C.P. Poole and, F.J.Owens. *Introduction to nanotechnology*. Hoboken: John Wiley & Sons, (2003)

[45] A. Kolmakov and M. Moskovits, "Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures", *Annual Review of Materials Research*, **34**, 151, (2004)

[46] R. Savu, E. Joanni; "Low-temperature, self-nucleated growth of indium-tin oxide nanostructures by pulsed laser deposition on amorphous substrates", *Scripta Materialia*, **55**(11), 979, (2006)

[47] C. Kittel; *Introdução à Física do Estado Sólido*, Ed. Guanabara Dois SA, Rio de Janeiro, (1978).

[48] N. W. Ashcroft; *Solid State Physics*, ED. Harcourt Brace College Publishes, New York[49] A. C. Oliveira et al; *Materials Research*, 6(1), (2002)

[50] L. Dai, X. L. Chen, W. J. Wang, T. Zhou, B. Q. Hu; "Growth and luminescence characterization of large-scale zinc oxide nanowires", *J. Phys. Condens. Matter*, **15**, 2221, (2003)

[51] C. D. Canestraro, M. M. Oliveira, R. Valaski, M. V. S. da Silva, D. G. F. David, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, L. S. Roman, C. Persson; "Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide", *App. Surf. Sci.*, **255**(5), Part 1, 1874, (2008)

[52] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hahimoto; "Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $TiO_{2-x}N_x$ Powders", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5483, (2003) [53] J. L. Vossen; RCA Review, **32**, 289, (1971)

[54] Z. M. Jarzebski, "Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films", *Phys. Stat Sol(a)*, **71**(1), 13, (1982)

[55] M. M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi; "Investigations on the physical properties of the SnO₂–ZnO transparent conducting binary–binary system deposited by spray pyrolysis technique", *Thin Solid films*, **441**, 238, (2003)

[56] T. Minami, M. Nanto, S. Takata; "Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field", *App. Phys. Lett.*, **41**, 958, (1982)

[57] K. W. Cheng, Y. T. Lin, C. Y. Chen, C. P. Hsiung, J. Y. Gan, J. W. Yeh, C.H. Hsieh, L. J. Chou; "In situ epitaxial growth of TiO₂ on RuO₂ nanorods with reactive sputtering", *App. Phys. Lett.*, **88**(4), 043115, (2006)

[58] P. Klason, PhD. Thesis, Department of Physics, University of Gothenburg, (2008)

[59] V. Lehman, H. Foll; "Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon", *J. Electrochem. Soc.*; **137** (2), 653,(1990)

[60] V. Lehman, U. Gruning; "The limits of macropore array fabrication" *Thin Solid Films*, **297**, 13, (1997)

[61] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt; "Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO", *J. Phys Chem. B*; **105**(17), 3350, (2001)

[62] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Try; "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C, Photochemistry Reviews*, **1**(1), 01, (2000)

[63] D. Chatterjee, S. Dasgupta; "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology C, Photochemistry Reviews*, **6**(2-3), 186, (2005)

[64] sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3999, acessado em 26 de janeiro de 2011.

[65] M. I. B. Bernadi, F. S. De Vicente, M. Siu Li, A. C. Hernandes; "Colored films produced by electron beam deposition from nanometric TiO₂ and Al₂O₃ pigment powders obtained by modified polymeric precursor method", *Dyes and Pigments*, **75**(3), 693, (2007)

[66] E. Reck, S. Seymour; "The effect of TiO_2 pigment on the performance of paratoluene sulphonic acid catalysed paint systems", *Macromolecular Symposia*, **187**(1),707, (2002)

[67] R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim; "Photodegradation of methylene blue: Using solar light and semiconductor (TiO2)", *J. Chem Educ.* **70**(10), 861, (1993)

[68] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga; "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science*, **293**, 269, (2001)

[69] J. M. Mwabora, T. Lindgren, E. Avendao, T. F. Jaramillo, J. Lu, S.-E.Lindquist, and C.-G. Granqvist; "Structure, Composition, and Morphology of Photoelectrochemically Active $TiO_{2-x}N_x$ Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering", *J. Phys. Chem. B*; **108**(52), 20193, (2004)

[70] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga; "Deep-level optical spectroscopy investigation of N-doped TiO₂ films", *Appl. Phys. Lett.* **86**,132104, (2005)

[71] M. Batzill, E. H. Morales, U. Diebold; "Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO_2 Rutile and Anatase", *Phys. Rev. Lett.* **96**(2), 026103, (2006)

[72] E. K. Heidari, E. Marzbanrad, C. Zamani, B. Raissi; "Nanocasting Synthesis of Ultrafine WO₃ Nanoparticles for Gas Sensing Applications", *Nanoescale Res. Lett.*, **5**, 370, (2009)

[73] X. Zhang, , X. Lu, Y. Shen, J. Han, L. Yuan, L. Gong, Z. Xu, X. Bai, M. Wei, Y. Tong, Y. Gao, J. Chen, J. Zhou, Z. L. Wang; "Three-dimensional WO₃ nanostructures on carbon paper: photoelectrochemical property and visible light driven photocatalysis", *Chem Commun*, **47**, 5804, (2011)

[74] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist; "Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these" *J. Mater. Chem*, 17, 127, (2007)
[75] S. C. Oliveira, R. M. Torresi, S. I. C.Torresi; "Uma Visão das Tendências e Perspectivas em Eletrocromismo: A Busca de Novos Materiais e Desenhos mais Simples", *Quím. Nova*, 23 (1), 79, (2000)

[76] S. K. Deb; "A Novel Electrophotographic System", Appl. Opt. Suppl., 3, 192, (1969).

[77] S. K. Deb; "Optical and Photoelectric Properties and Color Centers in Thin Films of WO 3", *Philos.mag.* **27**, 801, (1973)

[78] H. Wang, T. Lindgren, J. He, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist; "Photolelectrochemistry of Nanostructured WO₃ Thin Film Electrodes for Water Oxidation: Mechanism of Electron Transport", *J. Phys. Chem. B*, **104**(24), 5686, (2000)

[79] K. V. Yumashev, A. M. Malyarevich, N. N. Posnov, I. A. Denisov, V. P. Mikhailov, M. V. Artemyev, D. V. Sviridov; "Optical transient bleaching of photochromic polytungstic acid", *Chem. Phys. Lett.*; **288**(2-4), 567, (1998)

[80] J. Caetano de Souza, A. Ferreira da Silva, H. Vargas; "Optical fundamental band-gap energy of semiconductors by photoacoustic spectroscopy", *Journal de Physique IV*, **4**, 129 (1994)

[81] A.F Beloto, M Ueda, E Abramof, J.R Senna, M.D da Silva, C Kuranaga, H Reuther, A Ferreira da Silva, I Pepe; "Sponge-like and columnar porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, **156**(1-3), 267, (2002)

[82] L. T. Canham; "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl.Phys.Lett;* **57**, 1046, (1990)

[83] J. L. Gole, S. E. Lewis, "*Nanosilicon*", Elsevier Publishers, S. Kumar, Editor, Elsevier, London, pp147-192.

[84] M. V. C. Meira, A. F. da Silva, G. Baldissera, C. Persson, J. A. Freitas, Jr., N. Gutman, A. Sa'ar, O. Nur, M. Willander; "Optical characterization of ZnO nanopillars on Si and macroporous periodic Si structure", *J. App. Phys.*; **111**,123527, (2012)

[85] D. G. F David, J. Guerreiro, M.V.S. da Silva, M.V. Castro Meira, P. Bargiela, J.S. de Almeida, J.A. Freitas Jr., A. Ferreira da Silva; "Properties of nitrogen-doped titanium oxides", *Journal of Crystal Growth*, **350**(1), 11, (2012)

[86] Xianghui Zhang, Xihong Lu et al; *Chem. Com.* Downloaded by Georgia Institute of Technology on 13 April 2011, Published on 13 April 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1CC10389J

[87] A. A. Costa, Tese de doutorado, Instituto de Química UnB, Brasilia (2011)

[88] A. Rougier, F. Portemer, A. Quédé, M. E. I. Marssi; "Characterization of pulsed laser deposited WO₃ thin films for electrochromic devices", *App.Surf. Sci*, **153**(1), 1, (1999)

[89] F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz; "Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃, *x*H₂O tungsten trioxide tydrates", *J. Solid State Chem*, **67**(2), 235, (1987)

ANEXOS
Anexo 1 – Trabalhos Publicados

Growth, Optical Characterization and Modeling of ZnO Nanorods on Si, SiC and Macroporous Si Structure

A. Ferreira da Silva¹, M. V. Castro Meira^{1,2}, J. A. Freitas Jr³, G. Baldissera⁴, C. Persson⁴, N. Gutman⁵, A. Sa'ar⁵, P. Klason⁶, M. Willander^{6,7}

1- Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Ondina, Salvador-Ba, 40210-340, Brazil

2- CETEC-Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas - Ba, 44380-000, Brazil 3- Naval Research Laboratory ESTD, Washington, DC 20375-5347 USA

4- Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

5- Racah Institute of Physics and the Center for Nanoscience and Nanotechnology, the Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904 Israel

6- Department of Physics, Göteborg University, SE-412 96 Göteborg, Sweden

7- Department of Science and Technology (ITN), Linköping University, SE-601 74 Norrköping, Sweden

ABSTRACT

Zinc Oxide (ZnO) and Silicon Carbide (SiC) are prominent materials with large applicability such as optoelectronic nanodevices and for instance ultraviolet detectors. There is lack of important information about optical transitions beyond the indirect band gap energy (BGE) of 4H-SiC and even more for ZnO direct BGE grown on the former material. Using vapor-liquid-solid and the aqueous chemical growth methods we have grown ZnO nanorods on different substrates, such as quartz, n- and ptype porous silicon, and n-type 4H-SiC. Scanning electron microscopy (SEM) was employed to compare sample morphologies. The absorption was calculated employing a projector augmented wave (PAW) method. The measured absorption of ZnO nanorods, on different substrates, is lower than that observed for ZnO films on quartz substrate, in the low energy spectral range. It is observed a strong effect of 4H-SiC substrates on ZnO nanorod properties. Experiment and theory show a good agreement when the shape of the optical absorption is considered for both materials.

Keywords: nanorods, ZnO, SiC, macroporous

1 INTRODUCTION

ZnO is of great interest due to its broad range of technological application such as optoelectronic nanodevices, biosensors, cosmetic and medicine [1-4]. It presents low toxicity and good chemical stability. This great versatility of applications is possible mainly because preparation conditions enhance different properties, such as, insulation, conductor, semiconductor, photoelectrochemical, luminescent, piezoelectric. In this work we have used ZnO nanopillars grown on two-dimensional macroporous periodic structure substrates of *n*- and *p*-type Porous Silicon (PSi) and non-porous (flat) n- and p-type Si, and SiC [1].

SiC, a binary covalent inorganic material, is a semiconductor with physical and chemical properties values that excel that of silicon. Chips based on SiC can support very high temperatures and radiation without being affected or without losing information [5,6].

Photoacoustic spectroscopy (PAS) has been used to determine the optical absorption [7,8] of the ZnO films. First-principles projector augmented wave (PAW) method within the local density approximation (LDA), improved by an on-site Coulomb self-interaction potential (LDA+U) was employed to calculate the ZnO films absorption [9,10,11].

The properties of the ZnO films can be enhanced or implemented by the substrate characteristics. In this work, the photoacoustic technique was used to verify the influence of substrates in the absorption spectra of thin films of ZnO and luminescence techniques were employed to monitor the film properties.

2 EXPERIMENTAL PROCEDURES

2.1 Sample Preparation

Ordered arrays of trenches and holes in silicon substrates can be fabricated by either direct dry etching via masked substrates or by hydrofluoric (HF) acid based silicon electro-chemical etching. The later technique has the advantage of producing deep and uniform pattern of holes or pores that can be utilized to form two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) photonic crystals in silicon. Hence, we have utilized the fabrication techniques described in references [12, 13] to fabricate 2D pore arrays on top of *p*- and *n*-type silicon wafer. In brief, a standard photolithography followed by alkaline anisotropic etching has been used to define 2D pattern of inverted pyramids on top of silicon wafer. Electrochemical etching was performed at room temperature in the dark for the *p*-type samples and under backside illumination for the n-type samples.



Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) images of *p*-PSi + ZnO (A) and *n*-PSi + ZnO (B) sample. Samples A1 and B1 are porous Si substrate samples. Samples A2 and B2 are flat Si substrate samples. All samples are grown with the ACG method.

ZnO nanopillars were grown on top of the silicon samples using an aqueous chemical growth method (ACG) and a vapor-liquid-solid method (VLS). There are several different chemical growth methods used to produce ZnO nanostructures. But the most common procedure is that described by Vayssieres et al. [14]. In this method zinc nitride (Zn(NO3)26H2O) mixed was with hexamethylenetetramine (HMT C6H12N4). The substrates were placed in the solution and they were thereafter heated to 90°C for 180 minutes, upon which rods are formed on the substrate. An equi-molar concentration of HMT and zinc nitride (25 mM) was used.

In the VLS method, the ZnO powder was mixed with C powder using a 1:1 weight ratio. The mixture was loaded in a quartz boat and the Si substrate was mounted on top of the powder with a powder-substrate distance of 5 mm. The boat (with the ZnO:C powder and the Si substrate) was placed in the center of the furnace tube. Ar gas flow of 80 sccm was introduced for 5 minutes to stabilize the environment. The samples were grown for 30 minutes at 890°C.

2.2 Characterization Methods

PAS has been extensively used to determine the optical properties of semiconductor materials via energy transfer processes that results in heat generation [5,6]. The PAS consists in illuminating a given material with a modulated light beam and measuring the subsequent temperature fluctuation induced in the sample resulting from the light absorption, due to nonradiative de-excitation processes within the sample. The intermittent heat is transferred into the sealed gas chamber generating an acoustical signal that can be detected by a microphone. The light source of the PAS comprise of a high-pressure 1000W xenon arc lamp (Osram), modulated to 20 Hz by a chopper (HMS Elektronik, model 220A) and a scanning monochromator (Sciencentech, model 9010). The spectra were acquired in the spectral region from 350 nm to 700 nm, corresponding to energies from 3.54 eV to 1.77 eV. The light absorbed by the sample, which replaces the cell exit window (the ZnO film side was turned toward the cell cavity), produces a photoacoustic signal, which is detected by a microphone attached to the cell. This microphone is connected to a Lock-in amplifier (Stanford Research System, model SR530), which synchronizes the PA signal with the reference pulse from the chopper. Band-band pass optical filters were employed to eliminate the contribution form the second order of diffraction, for wavelength smaller than 570 nm. The sample luminescence was excited at room with the unfocused 325 nm line of a HeCd laser. The uncorrected photoluminescence (PL) spectra were obtained with a fiber optical spectrometer, comprised of an UV extended linear array and a grating blazed at 350 nm, coupled to a near-UV transmitting inverted optical microscope. Real-color and single color optical images, acquired with different magnifications, were obtained with a near-UV CCD fitted with a wheel filter attached to one of the microscopes ports. Both the PL spectra and the luminescence images were excited with laser power density of about 10 mW/cm2.

3 RESULTS

To verify the influence of substrates on the optical properties of ZnO films, we carried out experiments on films deposited on *n*- and *p*-type non-Porous silicon (Si) and Porous Silicon (PSi), and on *n*-type 4H:SiC. Bulk ZnO wafer was measured to obtain references. This latter yielded an energy gap around $E_g = 3.09$ eV. The samples of silicon *p*-type (*p*-Si and *p*-PSi) and *n*-type Si (*n*-Si and *n*-PSi) show a broad band of absorption between 400 nm and 680 nm.



Wavelength (nm) Fig. 2 (a) RT PL spectrum of ZnO film deposited on 4H:SiC substrate. The small peak at 383nm is assigned to the ZnO NBE emission. (b) RT PL spectrum of ZnO film grown on p-type porous Si.

Photoluminescence spectra were acquired for most of the samples. Fig. 2a and 2b depict the PL spectra of films deposited on 4H-SiC and p-type porous Si, respectively. They are characterized by a dominant and broad emission band extending between 450 and 800 nm, with peak around 575 nm. In addition, a weak peak is observed around 383 nm, which is close to 379 nm, the near band edge emission (NBE) peak observed in high-quality bulk ZnO sample, measured under identical condition. The 575 nm broad emission band peaks at longer wavelength than that of the bulk ZnO at \sim 510 nm. The latter has been assigned to recombination process involving electrons trapped at a single oxygen vacancy with photo-generated holes [15]. Additional experiments must be performed to obtain insights about that nature of the broad band, which may have more than one component. The observation of the NBE emission is consistent with the deposition of good quality ZnO films. The small strength of the peak may result from the low power excitation condition, which favor the long time recombination processes associated with the broad emission band. Measurements with different excitation conditions and temperature will be carried out.

Calculations for optical absorption of ZnO were based on the density function theory within the LDA, employing the scalar-relativistic PAW method [9]. The LDA band-gap energy was corrected self-consistently with an on-site Coulomb potential within the LDA+U approach [9,10,11] with $U_d(Zn) = 4$ eV. The correction of the Zn *d*-states within LDA+U have been found [16] to significantly improve the Zn_d-O_p hybridization at ~7 eV below the valence band maximum. The underestimate LDA+U band gap is corrected according to Ref. [16]. Moreover, we expect a downward band-gap shift by 0.1-0.2 eV due to temperature effects.

In order to obtain the absorption coefficient we calculated first the dielectric functions $v(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. The imaginary part of the dielectric function, $\varepsilon_2(\omega)$, in the long wavelength limit, $\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}[\varepsilon(q = 0, \omega)]$, has been obtained directly from the electronic structure, using the joint density-of-states and the optical matrix overlap:

$$\varepsilon_{2}^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}}{\Omega m^{2}\omega^{2}} \sum_{\mathbf{k}n\sigma} \langle \mathbf{k}n\sigma | p_{i} | \mathbf{k}n'\sigma \rangle \langle \mathbf{k}n'\sigma | p_{j} | \mathbf{k}n\sigma \rangle$$
$$f_{\mathbf{k}n}(1 - f_{\mathbf{k}n'}) \delta(e_{\mathbf{k}n'} - e_{\mathbf{k}n} - \eta\omega)$$

where e is the electron charge, m its mass, Ω is the crystal volume and f_{kn} is the Fermi distribution. Moreover, $|\mathbf{k}n\sigma\rangle$ is the crystal wave function corresponding to the nth eigenvalue e_{kn} with crystal momentum \mathbf{k} and spin σ . The summation over the irreducible Brillouin zone in Eq. (1) has been calculated using the tetrahedron interpolation with a k-mesh consisting of about 450 uniformly distributed kpoints. The real part of the dielectric function, $\varepsilon_1(\omega)$, is obtained from $\varepsilon_2(\omega)$ using the Kramers-Kronig relation

$$\varepsilon_{1}(\omega) \equiv \operatorname{Re}(\varepsilon(q=0,\omega)) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} d\omega' \varepsilon_{2}(\omega') \left(\frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\omega' + \omega} \right)$$
(2)

The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is obtained from

$$\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) = [e_1(\omega) + \alpha^2(\omega)c^2/2\omega^2]^2$$

The shape of the calculated LDA+U absorption spectrum of ZnO agree qualitatively well with measured spectrum

Optical transition around 3.2eV was observed in most of the ZnO films deposited on those substrates. However, no absorption features were observed for n-PSi+ZnO, whose thickness of the film is smaller than 1µm.

To determine the energy gap of these materials, we have used two methods [18,19]: Linear and Derivative. The first method, the relationship $I(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ was used because the material has a direct optical transition. I is the intensity of the absorption, $h\nu$ is a energy of photons and E_g is obtained by linear extrapolation of the best fit between $(I(h\nu))^2$ and $h\nu$ at the point where it meets the axis of the energy [19,20], as represented in Fig. 3. The latter method is the derivative from the experimental points that compose the absorption spectrum. This operation brings up the critical points of the spectrum corresponding to the peaks of the numerical derivative. A careful review of the position of each peak gives the energy of forbidden band. Note that, for this method the value of the energy is higher than determined by the Linear Method.



Fig. 3 Photoacoustic absorption spectra of the samples ZnO, *n*-Si+ZnO, *n*-PSi+ZnO, *p*-Si+ZnO and 4H:SiC+ZnO, and the theoretical model (DFT) [17] result for zinc oxide film absorption.

Note that, the energy gap values obtained from the Linear and Derivative theoretical methods (Table 1) and the experimental data (Eg = 3.09 eV) differ in less than 1%. Also, note that the measured value of 3.17 eV for the energy gap of the 4H:SiC+ZnO sample is close to that of 4H-SiC proposed by Astrath et al. [21], i.e., about 3.2 eV. This may be expected for a thin ZnO film, deposited on 4H-SiC, an indirect band gap material, with the direct band gap near 6.0 eV. The results using the photoacoustic technique are compatible with those reported in the specialized literature.

For n-type PSi, no enhancement around the Eg of ZnO was observed. Probably due to the columnar like formation of the ZnO film on the n-type PSi substrate, differently from p-type Psi that has a thin sponge-like morphology continuous film. [22]

(1)

	Linear Method	Derivative Method	Discrepancy 0.31%	
Theory ZnO	3.16 eV	3.15 eV		
Experiment ZnO	3.09 eV	3.14 eV	1.6%	
Experiment N-Si+ZnO	3.21eV	3.27eV	1.8%	
Experiment P-Si+ZnO	3.21 eV	3.28 eV	2.1%	
Experiment P-PSi+ZnO	3.09 eV	3.24 eV	<mark>4.6</mark> %	
Experiment 4H:SiC+ZnO	3.17 eV	3.30 eV	4.0%	

Table 1: Comparison between the Linear and Derivative Method for determination of energy gap.

4 CONCLUSION

ZnO nanopillars were successfully grown using both the ACG and VLS method on n- and p-type plane and porous Si. PL results indicate that ZnO films were deposited on these substrates. The optical absorption measured from all samples, using Photoacoustic spectroscopy, was compared with a bulk ZnO wafer and the calculated absorption. The calculations were preformed within the PAW method using the local density approximation improved by an on-site Coulomb self-interaction potential.

The theoretical results show good agreement with experimental data. It was not possible to observe the optical transition assigned to the ZnO film deposited on the n-PSi+ZnO substrate, because its small thickness. Extremely high frequency modulation experiments are required to probe very thin films. The value of the energy gap of the samples n-Si+ZnO and p-Si+ZnO, obtained by the photoacoustic technique, shifted to the ultra-violet spectral region as compared with the theoretical and experimental data of ZnO. Additional experiments are planned to investigate the mechanism associated with this shift.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies FAPESB/PRONEX and CNPQ, the Swedish Energy Agency (STEM), the Swedish Research Council (VR), and the European EM ECW Programme.

REFERENCES

- S. M. Al-Hilli, R. T. Al-Mofarji, P. Klason, M. Willander, N.Gutman and A. Sa'ar, J.App.Phys, 103, 014302, 2008.
- [2] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang and C. M Lieber, Nat. Biotechnology. 23, 1294, 2005
- [3] S. Al-Hilli, A. Öst, P. Stalfors and M. Willander, J. Appl. Phys 102, 084304, 2007

- [4] S. M. Al-Hilli, R. T. Al-Mofarji, and M. Willander, Appl. Phys. Lett. 89, 173119, 2006
- [5] C. Persson and A. Ferreira da Silva, in "Optoelectronic Devices: III-Nitrides" (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 479-559.
- [6] A. Ferreira da Silva, J. Pernot, S. Contreras, B.E.Sernelius, C. Persson, J.Camassel, Phys. Rev B 74, 245201, 2006.
- [7] A. Ferreira da Silva, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe, N. Barros de Oliveira, and A. V. Batista da Silva, Appl. Phys. Lett. 69, 1930, 1996
- [8] J. L. Gole, E. Veje, R. G. Egeberg, A. Ferreira da Silva, I. Pepe and D. A. Dixon, J. Phys. Chem. B 110, 2064, 2006
- [9] G. Kresse and J. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999)
- [10] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953, 1994
- [11] C. Persson and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. 86, 231912, 2005
- [12] V. Lehmann, H. Föll, J. Electrochem. Soc. 137, 653, 1990
- [13] V. Lehmann, U. Grüning. Thin Solid Films 297, 13, 1997
- [14]L. Vayssieres, K. Keis, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt, J. Phys. Chem. B 105, 3350, 2001
- [15] Y. Chen, K. Kong, H.J. Ko, M. Nakajima, T. Yao, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 76, 245, 2000
- [16] C.Persson, C.L.Dong, L.Vayssieres, A.Augustsson, T.Schmitt, M.Mattesini, R.Ahuja, J.Nordgren, C.L.Chang, A.Ferreira da Silva, J.-H.Guo, Microelectron. J. 37, 686, 2006
- [17]C.Persson, C.Platzer-Björkman, J.Malmström, T.Törndahl, M.Edoff, Phys. Rev. Lett. 97,146403, 2006
- [18]J. Singh, "Physics of Semiconductors and their Heterostructures", McGraw-Hill series in electoral and computer engineering, NewYork, 1993.
- [19] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dove Publications, New York, 1975.
- [20]R.H Bube. "Photoelectronic Properties of Semiconductors"; Cambridge University Press. Cambridge, England, 1992.
- [21] N.G.C.Astrath, A.C.Bento, M.L.Baesso, A.Ferreira da Silva, C.Persson, Thin Solid Films, 4, 515, 2006.
- [22] A.Beloto, M.Ueda, E.Abramof, J.R.Senna, M.D.Silva, C.Kuranaga, H.Reuther, I.Pepe, A.Ferreira da Silva, Surface and Coatings Technology 156, 267, 2002.

Growth, Electrical and Optical Properties of SnO₂:F on ZnO, Si and Porous Si Structures

A.Ferreira da Silva¹, M.V. Castro Meira^{1,2}, G. Baldissera³, C. Persson³, N. Gutman⁴, A. Sa'ar⁴, P. Klason⁵, M. Willander^{5,6}, C.D. Canestraro^{3,7}, T.V. Moreno⁷ and L.S. Roman⁷

1- Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Ondina, Salvador-Ba, 40210-340, Brazil

2- CETEC-Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas-Ba, 44380-000, Brazil

3- Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

4- Racah Institute of Physics and the Center for Nanoscience and Nanotechnology, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904 Israel

5- Department of Physics, Göteborg University, SE-412 96 Göteborg, Sweden

6- Dept. of Science and Technology (ITN), Linköping University, SE-601 74 Norrköping, Sweden

7- Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 81531-990, Brazil

ABSTRACT

In this work we have analyzed the optical absorption of the ZnO and SnO2:F (FTO) films and applied them in porous silicon light-emitting diodes. The absorption and energy gap were calculated by employing the projector augmented wave method [1] within the local density approximation and with a modeled on-site selfinteraction-like correction potential within the LDA+USIC [2]. Experiment and theory show a good agreement when the optical absorption and optical energy gap are considered. A layer of FTO is deposited by spray pyrolysis on top of porous Si (PSi) or ZnO/(PSi) in order to make the LEDs. The morphology and roughness of the films are analyzed by Atomic Force Microscopy before and after the FTO deposition. The electrical and optical properties are studied by characteristics curves J × V, and electroluminescence intensity versus bias.

1 INTRODUCTION

Fluorine-doped Tin Oxide (FTO)- SnO₂:F and Zinc Oxide (ZnO) are of great interest due to their broad range of technological application such as optoelectronic nanodevices [3,4]. In this work we have presented the optical characteristics of the semiconductor ZnO and FTO oxides and have applied these materials in porous silicon lightemitting devices. The use of FTO as transparent electrode in such devices has been brought beneficial effects in terms of resistance to degradation in PSi devices [5].

2 EXPERIMENTAL AND CALCULATION METHOD

2.1 Materials, growth and characterization

PSi samples were obtained from ordered arrays of trenches and holes in silicon substrates by hydrofluoric (HF) acid based silicon electrochemical etching [6-8]. This technique produces deep and uniform pattern of holes or pores that can be utilized to form two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) photonic crystals in silicon. Hence, we have utilized the fabrication techniques described in references [7,8] to fabricate 2D pore arrays on top of n-type silicon wafer. In brief, a standard photolithography followed by alkaline anisotropic etching has been used to define 2D pattern of inverted pyramids on top of silicon wafer. Electrochemical etching was performed at room temperature under backside illumination for the samples.

ZnO samples were grown on top of the silicon and PSi samples using an aqueous chemical growth method (ACG) and a vapor-liquid-solid method (VLS). There is several different chemical growth methods used to produce ZnO nanostructures and the most common procedure is that described by Vayssieres et al. [9]. In the VLS method ZnO powder was mixed with C powder using a 1:1 weight ratio. The powder was placed in a quartz boat and the Si samples were placed on top of the powder with a powder-substrate distance of 5 mm. The FTO samples were prepared by spray pyrolysis technique onto glass (ordinary soda lime), Si (PSi) or ZnO/(PSi) substrates. This process is based on the pyrolitic decomposition of a metallic compound dissolved in a liquid mixture when it is sprayed onto a preheated substrate. The method depends on the surface hydrolysis of metal chloride on a heated substrate surface [10]. These films were produced at 400 °C and had received a thermal treatment at 450 °C during ten minutes.

The surface morphology of the samples was analyzed using Shimadzu SPM equipment in contact mode for several scans sizes.

The light emitting devices were constructed in a sandwich structure, where the bottom electrode is aluminum and the top electrode is FTO. The intermediate layers are composed by Si/PSi or Si/PSi/ZnO. The electrical responses 4 were acquired by Keithley 6487 Picoammeter equipment, a Termo Oriel photodetector and a voltage source. The aluminum electrode was positively and the FTO electrode negatively polarized in forward bias. The voltage range applied was –8 to 8 V.

To determine the optical absorption of ZnO sample the photoacoustic technique was used. The Photoacoustic spectroscopy (PAS) consists in illuminating a given material with a modulated light beam and measuring the subsequent temperature fluctuation induced in the sample resulting from the light absorption, due to nonradiative de-excitation processes within the sample. The intermittent heat is transferred into the sealed gas chamber generating an acoustical signal that can be detected by a microphone. We use a high-pressure 1000W xenon arc lamp (Osram), modulated to 20 Hz by a chopper (HMS Elektronik, model 220A) and monochromator (Sciencentech, model 9010) scanning a region from 350 nm to 700 nm, corresponding to energies from 3.54 eV to 1.77eV. The incident monochromatic light in the cell produces a photoacoustic signal detected by a microphone attached to the cell and it is connected into a Lock-in amplifier (Stanford Research System, model SR530) which synchronizes the PA signal with the reference pulse from the chopper. The measurements have been used the band pass filters, which aim to eliminate the contribution of the second order of diffraction of a wavelength smaller than 570 nm.

2.2 Theoretical analysis

The theoretical analysis is performed with the PAW/LDA+U^{SKC} method [1] as described in [2,11,12]. Optical absorption of ZnO is obtained from a four atom wurtzite unit cell, and flourine doping rutile SnO₂ is modeled by 216 atom supercells, implying TO with a F substituting oxygen with F concentration of $n_F = 3.9 \times 10^{20}$ cm⁻³. Absorption coefficient is obtained from $\alpha(\hbar\omega) = \omega/c \cdot (2|c(\hbar\omega)| - 2\varepsilon_1(\hbar\omega))^{1/2}$ where c is the speed of light, and the dielectric function is obtained from the joint density-of-states, the Fermi distribution, the momentum matrix elements $\langle \mathbf{k}, j | \hat{p} | \mathbf{k}, j^* \rangle$, and the Kramers-Kroning

transformation relation [11-13].

3 RESULTS AND DISCUSSION

The theoretical and experimental absorption spectra of the FTO and ZnO materials are depicted in the figure 1. In both cases we have good agreement between measurements and calculations. FTO (black lines) have relatively strong absorption in the 2.0-3.0 eV and 3.0-4.0 eV regions. The calculated gap is estimated to be ~3.2 eV, which agrees well with the experimental data (dashed-dot lines). The absorption peaks at medium energy region (i. e., around 0.8, 2.2, and 3.8 eV) could be suggested as in-gap defects in the material. However, we find that the shallow F donor electron states hybridizes with the intrinsic SnO2 host conduction band at energies about 0.6-0.8, 1.4-2.0, and 3.5-3.9 eV, and thus the lowenergy absorption peaks originate from interconduction-band absorption [11,12].

The energy gap of ZnO was determined by Linear Method for direct optical transition $I(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$. Where *I* is the intensity of the absorption, $h\nu$ is the energy of photons and E_g is obtained by linear extrapolation of the best fit between $(I(h\nu))^2$ and $h\nu$ at the point where it meets the axis of the energy [14,15]. The value found by this method, (3.09 ± 0.03) eV, in close agreement to the proposed theoretical model, as shown in Figure 1(gray lines).



Figure 1. Absorption spectra for FTO (black lines) and ZnO (grey lines) oxides.

The figure 2 shows the AFM images of (a) PSi, (b) PSi/FTO, (c) PSi/ZnO and (d) PSi/ZnO/FTO. The surface homogeneity is slightly changed with the ZnO nanorods, which can be well visualized in the figure 2c. The roughness is increased about 4% in both cases after the FTO deposition.

The J \times V curves of the lighting emitting devices are shown in the figure 3 and the electroluminescence intensity versus forward bias in the figure 4. The opened symbols correspond to the samples without the ZnO layer in both figures. From the figure 3 we can notice that both devices present rectification, as expected.



Figure 2. AFM surfaces images of Si/PSi (a), Si/PSi/FTO (b), Si/PSi/ZnO (c) and Si/PSi/ZnO/FTO (d). The roughness is increased about 4% for both samples after the FTO deposition.

The ZnO nanorods layer deposition on top of PSi reduced the conductivity of the device (closed symbols) suggesting a dependence of the surfaces morphologies with the electrical responses (c.f. fig. 2 a and c). The light intensity is also reduced for the device with a ZnO layer, which present an inset to light emission around 7 V, as shown in the figure 4. On the other side, the device without ZnO layer indicates a lower inset to the operating voltage (~ 5 V) plus a higher light intensity.



Figure 3. J × V curves of the devices with ZnO (full circles) and without ZnO layer (opened circles).



Figure 4. Electroluminescence intensity versus forward bias of the devices with ZnO (full circles) and without ZnO layer (opened circles).

4 CONCLUSIONS

Experiment and theory show a good agreement when the optical absorption and optical energy gap of the FTO and ZnO materials are considered. The construction of light emitting devices is possible when we deposit these layers on silicon/porous silicon substrates. Electrical responses show that the inset for light emission is increased by approximately 2 V when ZnO nanorods layers are deposited on top of silicon.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Brazilian agencies FAPESB/PRONEX and CNPQ, Swedish Institute (SI), the Swedish Energy Agency (STEM), the Swedish Research Council (VR), and the European EM ECW Programme.

REFERENCES

 G. Kresse, and J. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758, 1999; P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953, 1994.

[2] C. Persson and S. Mirbt, Br. J. Phys. 36, 286, 2006.

[3] R. Valaski, C. D. Canestraro, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, L. S. Roman, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 91, 684, 2007.

[4] V. Bhosle, J.T. Prater, F. Yang, D. Burk, S.R. Forrest, J. Narayan, J. Appl. Phys., **102**, 023501, 2007.

[5] A.G. Macedo, E.A. de Vasconcelos, R. Valaski, F. Muchenski, E.F. da Silva Jr., A.F. da Silva, L.S. Roman, Thin Solid Films, 517, 870, 2008.

[6] S. M. Al-Hilli, R.T.Al-Mofarji, P.Klason, M.Willander, N.Gutman and A.Sa'ar, J.Appl.Phys, 103, 014302, 2008.

[7] V. Lehmann, H. Föll, J. Electrochem. Soc., 137, 653, 1990.

[8] V. Lehmann, U. Grüning. Thin Solid Films, 13, 297, 1997.

[9] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, J. Phys. Chem. B, **105**, 3350, 2001.

[10] H.L. Hartnagel, Semiconducting Transparent Thin Films. 1^a ed. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1995.

[11] C. D. Canestraro, M. M. Oliveira, R. Valaski, M. V. S. da Silva, D. G. F. David, I. Pepe, A. F. da Silva, L. S. Roman, C. Persson, Appl. Surf. Sci. 255, 1874, 2008.

[12] C. D. Canestraro, L. S. Roman, C. Persson, Proc of European MRS, Strasbourg May 2008, France, in press.

[13] C. Persson, C. L. Dong, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, J. Nordgren, C. L. Chang, A. Ferreira da Silva, and J.H. Guo, Microelectron. J. **37**, 686, 2006.

[14] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dove Publications, New York, 1975.

[15] R.H Bube. "Photoelectronic Properties of Semiconductors"; Cambridge University Press. Cambridge, England, 1992. Applied Physics Letters

Energy-level and optical properties of nitrogen doped TiO2: An experimental and theoretical study

P. P. González-Borrero, H. S. Bernabé, N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso et al.

Citation: Appl. Phys. Lett. **99**, 221909 (2011); doi: 10.1063/1.3664104 View online: http://dx.doi.org/10.1063/1.3664104 View Table of Contents: http://apl.aip.org/resource/1/APPLAB/v99/i22 Published by the American Institute of Physics.

Related Articles

The absorption spectra of thin films of ternary compounds in the RbI–PbI2 system Low Temp. Phys. 38, 943 (2012) Photoluminescence spectroscopy and energy-level analysis of metal-organic-deposited Ga2O3:Cr3+ films J. Appl. Phys. 112, 063522 (2012) Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition Appl. Phys. Lett. 101, 133102 (2012)

Controlling spatial distribution of thermal poling induced second-order optical nonlinearity with multilayered structures Appl. Phys. Lett. 101, 101101 (2012)

Optical characteristic of sol-gel synthesized lead lanthanum titanate-cobalt iron oxide multiferroic composite thin film J. Appl. Phys. 112, 043520 (2012)

Additional information on Appl. Phys. Lett.

Journal Homepage: http://apl.aip.org/ Journal Information: http://apl.aip.org/about/about_the_journal Top downloads: http://apl.aip.org/features/most_downloaded Information for Authors: http://apl.aip.org/authors

ADVERTISEMENT



Energy-level and optical properties of nitrogen doped TiO₂: An experimental and theoretical study

P. P. González-Borrero,^{1,2,a)} H. S. Bernabé,² N. G. C. Astrath,² A. C. Bento,² M. L. Baesso,² M. V. Castro Meira,^{3,4} J. S. de Almeida,³ and A. Ferreira da Silva³

¹Departamento de Física, Universidade Estadual do Centro-Oeste, 85040-080 Guarapuava, PR, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá, PR, Brazil
 ³Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210-340 Salvador, BA, Brazil

⁴CETEC-Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 44380 000 Cruz das Almas, BA, Brazil

(Received 29 April 2011; accepted 5 November 2011; published online 30 November 2011)

Photoacoustic spectroscopy was used to study nitrogen-doped titanium dioxide film. The energy positions of defect and impurity centre levels are reported. The energy levels were obtained using the excitation method and the mechanisms of the photoacoustic signal generation are discussed. The visible light absorption of the yellow film was explained considering electronic transitions between localized states within the band gap and the transitions from these states into the conduction band. Moreover, first principles calculations revealed that nitrogen doping and oxygen vacancies in titanium dioxide induce defect levels within the gap which account for the absorption in the visible light. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3664104]

Titanium dioxide (TiO₂) has been extensively studied in the past few years for being extremely useful in many technological applications. It is one of the most promising photocatalysts for environmental cleanup, photogeneration of hydrogen from water, and solar energy utilization.^{1,2} However, its wide band gap restricts its photoactivity to ultraviolet (UV) light. The band gap energy of rutile TiO_2 is about 3.0 eV and its fundamental band gap is direct.^{3,4} It has been reported that nitrogen (N) doped TiO_2 ($TiO_{2-x}N_x$) films exhibit a narrower band gap.^{1,5} Nitrogen doping alters the absorption of these films so that it extends through the visible (VIS) region. It has also been argued that these new spectral band is not a band-to-band transition but rather an excitation from localized states in the band gap to unoccupied states in the conduction band (CB).⁶⁻⁸ Some of the disagreements in experimental findings may stem from sample-preparation procedures.8 To clarify this scenario, theoretical investigations could be helpful to better understand the effect of impurity levels on the electronic and optical properties of N doped TiO₂.

Considering that the optical band-gap energy of these $TiO_{2-x}N_x$ oxides is a relevant parameter for determining the threshold at which the nitrogen doped films become photoactive, the optical absorption around the fundamental band edge is studied by means of photoacoustic spectroscopy (PAS) technique. This technique allows one to derive optical properties of materials such as semiconductors, the study of nonradiative relaxation processes and defect-related energy loss mechanism from the analysis of the PAS spectra. Since generation of the PA signal can be significantly modified depending on whether the measurements are performed with photon energy above or below the band gap, the information on the carriers can be readily obtained.^{9–12}

The optical band-gap energy (E_g) can be obtained from PAS spectra using three methods, namely the derivative, the linear, and the excitation method. In the first, the E_g value can be obtained from the inflection point around the fundamental absorption edge.¹⁰ In the second, E_g is considered as the absorption edge obtained from a linear fitting in the plot of the square of the absorption coefficient versus the photon energy for direct band gap, or the plot of the square root of the absorption coefficient versus the photon energy for indirect band gap.¹³ In the third method, two photoacoustic spectra are used, being one with only the modulated light and a second with simultaneous excitation using also a continuous laser light. The E_g is the locus of the crossing point for both spectra.^{11,12}

In this paper, the optical properties of a $\text{TiO}_{2-x}N_x$ film were both theoretically and experimentally investigated. The goal of this letter is to apply the excitation method for determining the energy levels, within the band gap of this film, directly from the experimental optical absorption from PA spectra. Additionally, first principles calculations are used to model the electronic structure and the absorption spectrum of $\text{TiO}_{2-x}N_x$.

The nitrogen doped TiO₂ film with x = 0.01 was produced by reactive DC magnetron sputtering without post-treatment. This film, with a thickness of $(0.85 \pm 0.05) \mu$ m, was deposited onto a glass substrate with a transparent and conducting layer of fluorine-doped tin oxide (8 Ω /square). The TiO_{2-x}N_x film has a transparent yellowish color, which is consistent with the appearance of similar films reported in Ref. 1. Additional experimental details are described in Ref. 6.

The experimental setup is described in Ref. 11. The wavelength range was 300-800 nm. An Ar⁺ ion laser tuned at 2.7 eV (457.9 nm) or 3.5 eV (351 nm) was used as the continuous light source. For the spectra with continuous light, possible contributions from the back scattering were corrected. Further details of experimental conditions can be found in

^{a)}Electronic mail: gonzalez@unicetro.br.

Ref. 12. Here, in order to determine the E_g value of the nitrogen doped TiO₂ film, the excitation method was adopted.^{11,12}

Fig. 1 shows the spectra for the $TiO_{2-x}N_x$ film, with and without excitation by continuous laser light, as a function of photon energy. The spectrum with modulated light depicts the threshold of the optical absorption band around 2.1 eV $(\sim 600 \text{ nm})$. This has a similar behavior to that obtained in Ref. 1. Using the dual wavelength excitation method, the optical band-gap energy was around 2.55 eV. It has been reported, employing UV-photoelectron spectroscopy, that for rutile nitrogen doped TiO₂, localized N 2p states extend about 0.4 eV into the band gap from valence band (VB) maximum.⁸ Considering this energy value of the localized states and the energy gap of TiO₂ (\sim 3.0 eV), it is reasonable to assume that $E_g \sim (2.55 \pm 0.05)$ eV is consistent with those in the literature. For this reason, this energy value was assigned to the electronic transitions from those localized states to the TiO_2 CB. It has also been claimed that the states arise from the substitutional N doping at oxygen (O) sites (N_O), and they extend up to ~ 0.4 eV above the VB maximum.^{8,14} Besides, it has been asserted that N doping contributes to the formation of oxygen vacancies (V_0) in TiO₂ lattice. These vacancies cause mid-gap states about 0.73-1.18 eV below the TiO_2 CB minimum.¹⁵ Therefore, it can be inferred that the electronic transitions between localized states within band gap and the transitions from these states into conduction band could explain the visible light absorption of the yellow $TiO_{2-x}N_x$ film.

In order to have an understanding of the increasing and the decreasing of the obtained PA signal with the continuous laser light near the band gap as the excitation energy ($\hbar\omega$) varies when compared to the signal with only modulated light, two situations were analyzed as follow. First, when $\hbar\omega > E_g$, the modulated electrons are already in the conduction band when continuous light impinges on the sample. Hence, the continuous laser light may induce these electrons to absorb additional energy resulting in intraband transitions.



FIG. 1. (Color online) Room temperature PA signal of the TiO_{2-x}N_x film as a function of photon energy. The continuous line represents the typical PA signal. The other curves stand for PA signal under both modulated and continuous excitation with 100 mW at 2.71 eV (dash) and 120 mW at 3.54 eV (dot) excitation. The direct optical band gap $E_g = (2.55 \pm 0.05)$ eV is obtained from the crossing point of PA signal with and without continuous excitation. For comparison, the calculated absorption spectra for TiO₂, TiO_{1.96}N_{0.04}, and TiO_{1.92}N_{0.04} were also included.

During this process, there is an increase in the nonradiative relaxation time and since the PA signal is inversely proportional to this time, the generated signal decreases (cf. Fig. 1). Second, $\hbar \omega < E_T$, in which E_T stands for the electronic transition energy: $N_O \rightarrow V_O$; $N_O \rightarrow CB$; $VB \rightarrow V_O$, and VB \rightarrow CB. In this case, the valence electrons and/or the electrons localized within the band gap do not undergo transitions to higher energy states because the energy of the modulated light is not enough to their excitation into localized states or into the CB. When continuous light, however, is switched on additional energy is given to the electrons from VBs and/or from localized states in the band gap, permitting them to be photoexcited to the V_O states and/or to the CB. As an outcome of the higher probability of the modulated light to be absorbed by the excess of free carriers, a higher PA signal is generated. This PA-signal behavior, for energies higher or lower than E_g , is more evident when the continuous laser light has energy higher than E_g (cf. Fig. 1).

Furthermore, it has been observed that for a continuous laser light with lower excitation energies (2.54 and 2.41 eV) and at different excitation powers, the crossing point is only detected at the low-energy side of the PA spectra. The corresponding energy value of this point is about (2.26 ± 0.04) eV. This energy was associated to electronic transitions between localized states within band gap. Moreover, in the case of a continuous light of 50 mW at 2.41 eV, it was noted the presence of two crossing points. The results indicate that it is possible to detect different electronic transitions by using the excitation PAS method. For the sake of comparison, the energy levels of the TiO_{2-x}N_x film has also been estimated applying the linear method for allowed direct transitions. The calculated values are at around 2.33 eV and 2.58 eV, which are close to the energy values obtained by the excitation method.

The electronic and optical properties of $\text{TiO}_{2-x}N_x$ were investigated by using first principles calculations in the framework of density functional theory (DFT) and based on the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in WIEN2k code.¹⁶ For the exchange-correlation functional, it was used the generalized gradient approximation (GGA).¹⁷ The set of parameters used in the calculations can be found elsewhere.¹⁸

Rutile TiO₂ has a tetraganol crystal structure that belongs to the space group D_{4h}^{14} . To simulate the effect of nitrogen doping and the oxygen vacancies on TiO₂, it was started from the bulk lattice constants and constructed a $2 \times 2 \times 3$ rutile-like supercell containing 72 atoms. Initially, considering only the effect of substitutional nitrogen doping (i.e., N_O) by replacing the oxygen atom located in direct coordinates at (0.402, 0.402, 0.5) by a nitrogen atom and this change lowers the crystallographic symmetry to C_{2V} . Besides the N_O doping, it was also considered simultaneously the effect of oxygen vacancy by removing from the supercell another oxygen atom which was located at (0.598, 0.598, 0.5) and distant 2.546 Å from nitrogen. In this configuration, the crystallographic symmetry C_{2V} is preserved.

The optical properties of $TiO_{2-x}N_x$ were studied by calculating the absorption spectrum which is obtained directly from the electronic structure. In the calculations, it has been considered band-to-band (interband) transitions and also electronic transitions arising within the band; i.e., intraband



FIG. 2. (Color online) DOS for TiO₂, TiO_{1.96}N_{0.04}, and TiO_{1.92}N_{0.04}. It shows the electronic transitions for the processes induced by UV-VIS irradiation of the N-doped TiO_{2-x}N_x film. The valence band maximum (VBM) of TiO₂ is set to zero energy and it is indicated by a vertical dashed line.

transitions. Further details can be found in Refs. 19 and 20. Figure 1 also exhibits the theoretical absorption spectra of pure TiO₂ and of TiO_{2-x}N_x with and without O vacancy. As it can be observed the absorption of TiO_{2-x}N_x shows reasonable agreement with experimental PAS data. The calculated absorption edges of TiO_{2-x}N_x are shifted toward lower energies (2.75 to 2.65 eV, see Fig. 1) compared to pure TiO₂ (~2.75 eV) because of the presence of defect levels within the gap. At higher energies, the absorption arise mostly from electronic transitions of the occupied O 2p states in the valence band and defect levels into the unoccupied Ti 3d states in the conduction band.

In Fig. 2, we clearly see the effect of nitrogen doping and oxygen vacancy in the calculated density of states (DOS) of TiO₂. For TiO_{1.92}N_{0.04}, the VB is formed mostly by the hybridization of occupied O 2p states and Ti 3d states. The localized states just above the VB maximum have predominant N 2p character whereas the localized states close to the CB minimum arise from the O vacancy. The CB is primarily determined by the unoccupied O 2p states and Ti orbitals with d character.

In conclusion, the optical band-gap energy of a $\text{TiO}_{2-x}N_x$ film has been investigated by means of PAS, using the excitation method. A E_g value of (2.55 ± 0.05) eV has

been obtained. This method allows determining directly not only the band-gap energy but also other transitions inside the band gap. Theoretical investigations based on density functional theory are used to explain the origin of the defect states within the gap of $\text{TiO}_{2-x}N_x$ and also to support the experimental findings.

This work was supported by the Brazilian Agencies FAPESB, CNPq, CAPES, and Fundação Araucária.

- ¹R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Science **293**, 269 (2001).
- ²C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C. S. Samia, J. Stout, and J. L. Gole, Nano Lett. **3**, 1049 (2003).
- ³S.-D. Mo and W. T. Ching, Phys. Rev. B **51**, 13023 (1995).
- ⁴C. Persson and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. **86**, 231912 (2005).
- ⁵H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B **107**, 5483 (2003).
- ⁶J. M. Mwabora, T. Lindgren, E. Avendao, T. F. Jaramillo, J. Lu, S.-E. Lindquist, and C.-G. Granqvist, J. Phys. Chem. B **108**, 20193 (2004).
- ⁷Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett. **86**, 132104 (2005).
- ⁸M. Batzill, E. H. Morales, and U. Diebold, Phys. Rev. Lett. **96**, 026103 (2006).
- ⁹*Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors*, edited by A. Mandelis (North-Holland, New York, 1987).
- ¹⁰A. Ferreira da Silva, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe, N. Barros de Oliveira, and A. V. Batista da Silva. Appl. Phys. Lett. 69, 1930 (1996).
- ¹¹N. G. C. Astrath, F. Sato, F. Pedrochi, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Persson, and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. 89, 231926 (2006).
- ¹²P. P. González-Borrero, F. Sato, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. **96**, 061909 (2010).
- ¹³P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors; Physics and Materials Properties (Springer, Berlin, 2001).
- ¹⁴C. D. Valentini, G. Pacchioni, and A. Selloni, Phys. Rev. B 70, 085116 (2004).
- ¹⁵D. C. Cronemeyer, Phys. Rev. 113, 1222 (1959).
- ¹⁶P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k (K. Schwarz, Techn. University Wien, Austria, 2001).
- ¹⁷J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- ¹⁸M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, and R. Ahuja, Phys. Rev. B **70**, 115101 (2004). In the supercell calculations, we used 37 k-points in the irreducible Brillouin zone (IBZ) for the total energy and about 200 k-points in the IBZ for the calculations of the absorption. The parameter $RK_{max} = 8$ and the total energy convergence criteria was 10^{-4} Ry.
- ¹⁹C. Amrosch-Draxl and J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175, 1 (2006).
 ²⁰J. S. de Almeida and R. Ahuja, Phys. Rev. B 73, 165102 (2006).

Journal of Crystal Growth 350 (2012) 11-16

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect



Journal of Crystal Growth

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcrysgro

Properties of nitrogen-doped titanium oxides

D.G.F. David^{a,*}, J. Guerreiro^a, M.V.S. da Silva^a, M.V. Castro Meira^{a,b}, P. Bargiela^a, J.S. de Almeida^a, J.A. Freitas Jr.^c, A. Ferreira da Silva^a

^a Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40210 340 Salvador, Bahia, Brazil ^b CETEC-Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 44380 000 Cruz das Almas, Bahia, Brazil ^c Naval Research Laboratory, ESTD, Washington, DC 20375-5347, USA

ARTICLE INFO

Available online 10 January 2012 Keywords: A1. Characterization A1. Doping A3. Polycrystalline deposition B1. Oxides B1. Titanium compounds

ABSTRACT

The structural, optical, and electronic properties of nitrogen doped TiO_2 have been investigated experimentally and theoretically. The electronic and optical properties are investigated by using the first principles calculations in the framework of density functional theory and based on the fullpotential linearized augmented plane wave method. The local density approximation plus on site Coulomb interaction was used for the exchange and correlation potential. The absorption and dielectric functions experimental data of as-grown sample show very good agreement with the theory.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

CRYSTAL GROWTH

1. Introduction

The electronic and optical properties of the bulk group-IIInitrides have been studied theoretically [1] with focus on details of the electronic structure at the conduction- and valence band edges. In the present work, the optical and electronic properties of $TiO_{2-x}N_x$ are investigated experimentally and theoretically. It has been reported that TiO_2 exhibits a wide band gap [2]. Nitrogen doping, i.e. $TiO_{2-x}N_x$, alters the absorption of the material so that it extends well into the visible (VIS) spectral region for wavelength less than 500 nm leading to a promising photocatalyst material [3]. The TiO_{2-x}N_x film with x=0.01 was deposited by reactive DC magnetron sputtering, and have not been submitted to any post-growth treatment. This film, with a thickness of around $0.85 \pm 0.05 \,\mu$ m, was deposited onto a conducting glass substrate $(8 \Omega/\text{square})$ [4]. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the valence band (VB) allows us to determine the Fermi level and energy-loss analysis data used to establish the dielectric functions of the material. The optical band-edge absorption obtained experimentally by photo-acoustic and transmission spectroscopy measurements [5,6] is confirmed by XPS and photoluminescence measurements. Local density approximation (LDA) implemented with plane augmented wave method was employed to calculate the density of states (DOS), the complex dielectric function $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda)$, and the linear optical absorption $\alpha(\lambda)$ of this material bulk structure [7]. The numerical calculation results are in very good agreement with the experimental absorption and dielectric functions data. For the experimental energy gap, for instance,

we have obtained a value of 2.55 eV, which is consistent with the literature and smaller than for pure TiO_2 [8].

2. Experimental details

The TiO_{2-x}N_x film with x=0.01 was deposited by reactive DC magnetron sputtering onto a conducting glass substrate (8 Ω /square) [4] This film, with a thickness of around 0.85 \pm 0.05 µm, has not been submitted to any post-growth thermal treatment. The sample optical and electronic properties were investigated by Photoacoustic spectroscopy (PAS), transmission/reflection optical spectroscopy, and XPS. Room temperature photoluminescence measurements confirm the absorption characteristics found by other experimental techniques. The XPS analysis was also used to determine the composition of the samples as well as the VB electronic structure. Transmission and reflection measurements were carried out in the 300 nm to 800 nm spectral range, using a 25 cm Czerny-Turner monochromator with a 1200 groves/mm grating and 0.75 mm slits. The light source is a Xenon lamp, and the detector is a Si photodiode. The room temperature photoluminescence spectra of the $TiO_{2-x}N_x$ sample was excited with the 325 nm line of a HeCd laser The sample collected luminescence was focused in the entrance slit of double grating spectrometer fitted with 1800 grooves/mm gratings. The spectra were acquired with a UV-extended GaAs photomultiplier tube couple to a computer controlled photon counter.

2.1. Photoacoustic

PAS has been previously used to determine the optical properties of semiconductor materials [8,9]. In this work, PAS has been used to measure the optical absorption of $TiO_{2-x}N_x$ films. The PAS

^{*} Corresponding author. E-mail address: denis.david@uol.com.br (D.G.F. David).

 $^{0022\}text{-}0248/\$$ - see front matter \circledast 2011 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.12.014

spectra were acquired in the spectral region from 4.67 eV (265.5 nm) and 1.5 eV (826.6 nm). To determine the energy gap of these materials, we used the Linear method [9–11], i.e., the relationship. $I(hv) = A(hv - E_g)^{1/2}$, where I is the intensity of the absorption, hv is the energy of photons, and E_g is obtained by linear extrapolation of the best fit between $(I(hv))^2$ and hv at the point where it meets the energy axis.

The samples $TiO_{2-x}N_x$ show two broad absorption bands in visible spectral regions as depicted in Fig. 1. The first band, lower than that reported to pure TiO_2 [3,8], can be associated with localized impurity levels created either above the VB or below the conduction band due to doping by nitrogen [2],while the second is associated with pure TiO_2 , as confirmed by photoluminescence and XPS spectra. The gap energies found by the linear method were 2.31 eV and 2.67 eV in UV–vis spectral region [9–11].

2.2. Transmission and reflection optical spectroscopy

Transmission and reflection spectra were acquired in the 300 nm to 800 nm spectral range. These spectra, shown in Fig. 2, were used



Fig. 1. $\text{TiO}_{2-x}N_x$ photoacoustic spectrum. The energy Gap is determined by the linear method.



Fig. 2. $\text{TiO}_{2-x}N_x$ UV–vis absorption and reflectance spectra. Transmission (blue line), reflection (red line) and absorption square spectrum (black line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

to obtain the absorption coefficient $\alpha(\lambda)$ using the formula:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)}\right)$$

where *t* is the $TiO_{2-x}N_x$ film thickness and λ is the wavelength. Like the PAS spectrum, the square of the optical absorption coefficient spectrum shows two different slopes, the first begin to about 2.5 eV and the second about 3.1 eV.

2.3. Photoluminescence

The photoluminescence spectrum, depicted in Fig. 3, reveals two peaks, at 410 nm (3.02 eV) and at 490 nm (2.53 eV), confirming the existence of two energy transitions. The lowest energy peak is attributed to impurity state level, due to nitrogen doping of TiO₂, above of the valence band. The first peak would correspond to a level in the pure TiO₂ band gap [12].

It is assumed that the photoluminescence is proportional to the product of the low-level (valence band, VB) density of states, weighted by the Fermi distribution by the upper-level (conduction band, CB) density of state weighted by the complementary Fermi distribution. For this simplified analysis, represented in Fig. 4, it is also assumed that the absorption probability from the VB to the conduction band is constant.

Finally, it is assumed that the photon emission from the upper level occurs preferably to the lower unoccupied level, and this unoccupied level corresponds practically to the highest level normally occupied at equilibrium because of the quick relaxation



Fig. 3. Photoluminescence spectrum of $TiO_{2-x}N_x$ excited at room temperature by a laser line at 325 nm.



Fig. 4. Schematic of the photoluminescence excitation. 1– laser excitation; 2–red and green luminescence; 3–collisional relaxation; VB and CB are respectively the valence and conduction bands.

to the deepest levels. It is also supposed that the emission probability is nearly constant. If the pumping rate is low, this lowest level coincides with the Fermi level $E_{\rm F}$.

2.4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS spectra have been obtained with a Escalab MK2 X-ray photoelectrons spectrometer. The composition of the film was determined; the VB spectrum was acquired, as well as an energy-loss spectrum of the O1s photoelectron in order to determine the dielectric function of the material.

2.4.1. Element composition

The element composition of the sample surface is determined from the full XPS spectrum of the $TiO_{2-x}N_x$ sample (Fig. 5).

The element composition of the sample surface reveals the presence of oxygen, titanium, nitrogen, carbon and silicon. The concentrations are given in Table 1.

The large carbon concentration is mostly due to pollution and the presence of silicon originates from the glass substrate. Looking to the oxygen and titanium concentration, the film seems to be out of stoichiometry (3 oxygen atoms per 1 titanium atom) but it is known that part of the oxygen is associated with carbon and surface pollution. The stoichiometry would be reached by assuming 10% of the oxygen to be superficial. Thus, the nitrogen concentration in the bulk would be in turn of 0.4%, the oxygen atomic concentration in turn of 66.6% and the titanium concentration in turn of 33.0%.

2.4.2. Valence band

Fig. 6 shows the VB spectrum, which indicates that the top of the VB would lay 2.5 eV below the Fermi level. However, the proper VB lies between -2.5 to -8.5 eV and the O 2 s peak appears at -22.0 eV.

2.4.3. Dielectric function

It was shown [13] that it is possible to determine the dielectric function from the energy-loss spectra obtained from the analysis





Relative atomic concentrations (%) in the $TiO_{2-x}N_x$ sample.

Table 1

Element core level	01s	Ti2p	N1s	C1s	Si2p
Atomic concentration (%)	35.87	12.82	0.15	50.47	0.69



Fig. 6. VB spectrum of TiO₂:N.

of the dispersion of a high-energy mono-kinetic electron beam by the studied sample. In a similar manner, the electron energy-loss spectrum of X-ray photoelectron produced in XPS can be used to determine the dielectric function of a material. In effect, this spectrum is directly related to the imaginary part of the reciprocal of its dielectric function:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{2\pi^2 a_0 E_0 n_a} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(q,E)}\right)$$

where $q \approx k_0 \sin \theta$, $k_0 = \sqrt{2mE_0}/\hbar$ and $\theta_E = E/2E_0$, θ being the scattering angle and E_0 the kinetic energy of the ejected photoelectron. The inversion method used to determine the dielectric function from plasmon loss spectra is made of following steps:

- (1) Separation of the energy-loss or plasmon spectrum from the elastic peak.
- (2) Separation of the multiple plasmons to obtain the single plasmon spectrum.
- (3) Kramers-Krönig analysis to determine the real and imaginary parts of the dielectric function.

The first step employs a sigmoid method which involves the multiplication of the spectrum by a function equal to zero for E < Eg and converging progressively to 1 for E > Eg. The second step uses the theory of multiple scattering detailed by Werner [14]. The third step is based on the method exposed by Egerton [13] and adapted by us to XPS. In this method, in order to obtain the imaginary part of the ε reciprocal, the energy-loss spectrum is normalized using the value of the refraction index n(0) in the visible/NIR range ($E \approx 0$ eV). Our optical measurement on the deposited film indicates n(0) close to 2.1, but measurements in macroscopic crystals show n(0) close to 2.9. As the energy-loss occurs inside the microscopic crystals forming the film, this last value was chosen for the normalization.

In the case of TiO₂, the best photoelectron to apply this method is the O1s photoelectron because it is a single line, relatively isolated from other ones. The Ti2p lines were not used because it was not possible to properly separate the two contributions of this doublet. Fig. 7 shows the single plasmon after the elastic peak and the multiple plasmon separations.

The experimental dielectric function obtained by XPS was also compared with calculated dielectric function in the larger energy range up to 70 eV as shown in Fig. 8 The agreement is satisfactory.



Fig. 7. O1s elastic peak, multiple plasmons, and single plasmon spectra.



Fig. 8. Comparison of the experimental dielectric function with calculated function for $\text{TiO}_{2-\varkappa}N_{\varkappa}.$



Fig. 9. Comparison of the experimental XPS, UV-visible and photo-acoustic absorption and theoretical absorption for $TiO_{2-x}N_{x}$.

Finally, in Fig. 9, the experimental absorptions obtained by XPS, UV-visible and PA spectroscopies were compared to the absorption calculated with the theoretical determination of the dielectric function of TiO₂:N and TiO₂:N+V₀ (oxygen vacancies). The agreement is very good, except for the UV-visible absorption for E > 3.5 eV, maybe due to glass substrate absorption.

3. Theory

The theoretical investigations of the electronic and optical properties of $TiO_{2-x}N_x$ were done using first principles calculations within the framework of DFT and using a very accurate all electron full-potential code which is based on the FP-LAPW method as implemented in WIEN2k package [15]. In the calculations, we treated the core states fully relativistically while for valence states the scalar relativistic treatment without spin-orbit coupling was employed. The LDA plus on site Coulomb interaction (also known as the Hubbard U term) was used for the exchange and correlation potential. The muffin tin radius (R_{MT}) of the atomic spheres was chosen to be 1.8 a.u. for Ti, 1.8 a.u. for O and 1.7 a.u. for N. The number of plane waves is determined by the product $R_{\rm MT}^* K_{\rm max}$, where K_{max} is the largest reciprocal vector used in the LAPW basis set. In the calculations, we set $R_{MT}^*K_{max} = 9$ which gives a reasonable number of plane waves to describe valence and semicore states. The charge density and potentials were expanded up to l=12 inside the atomic spheres, and the total energies difference were converged to below 0.0001 eV with respect to Brillouin zone integration. For the sampling of the Brillouin zone, we used a mesh of 36 k-points generated according to the Monkhorst-Pack scheme [16].

The effect of nitrogen doping and the oxygen vacancies on TiO_2 was simulated starting from the bulk lattice constants and constructing a $2 \times 2 \times 3$ supercell. Initially, we considered only the substitutional nitrogen doping by replacing an oxygen atom by a nitrogen atom. Then, we simultaneously considered the nitrogen doping and the oxygen vacancy by replacing the oxygen atom by a nitrogen atom and removing another oxygen atom.

Fig. 10 shows the calculated DOS for the bulk rutile as well as for nitrogen doping and oxygen vacancy in TiO_2 . The VB in the region between -8 eV and -2 eV is formed mostly by the hybridization of occupied O 2p states and Ti 3d states. The localized states just above the VB maximum has predominant N 2p character whereas the localized states close to the conduction band (CB) minimum arise from the O vacancy. The CB is



Fig. 10. DOS for pure TiO₂ (red line) and for TiO_{2-x}N_x (black line) containing both substitutional N doping and O vacancy. The VB maximum is set to zero energy and it is indicated by a vertical dashed line. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

primarily determined by the unoccupied O 2p states and Ti orbitals with d character. Comparison of the DOS calculations for bulk TiO_2 and nitrogen doped TiO_2 shows that substitutional nitrogen atoms and oxygen vacancies lead to incorporation of defect states above the VB edge and within the gap of pure TiO_2 . The partial DOS indicate that the new states mixing at the top of VB of the bulk TiO_2 are mostly N 2p states introduced by doping while the states in the middle of the gap are those due to the oxygen vacancies. As a result of the presence of defects in $TiO_{2-x}N_x$, the conduction band edge shifts to lower energies compared with pure TiO_2 and the band gap narrowing is observed.

The optical properties are studied by means of imaginary part of the dielectric function, which is calculated from the electronic structure through the joint density of states and the matrix elements of the momentum, *p*, between occupied and unoccupied eigenstates.

$$\epsilon_{2}^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}}{\Omega m^{2}\omega^{2}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{n}\mathbf{n}'} \langle k\mathbf{n} | p | k\mathbf{n}' \rangle \langle k\mathbf{n}' | p | k\mathbf{n} \rangle \mathsf{X} f_{kn}(1 - f_{kn}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega).$$



Fig. 11. Absorption spectra for pure TiO_2 (red line) and for $\text{TiO}_{2-x}N_x$ (black line) containing both substitutional N doping and O vacancy. At low energies, the absorption is due to electronic transitions between localized states within the gap. At higher energies, the absorption arises from electronic transitions of the VB and defect levels into the conduction band. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

TiO₂:N 12 02 s Total DOS WIEN2k XPS Valence Band 10 DOS Total MEN2k (1/eV) DOS Total MEN2k (1/eV) 8 6 O2p O2p O2t 2 0 -20 -10 -30 Energie (eV)

In this equation, e is the electron charge, m is mass, Ω is the volume of crystal, f_{kn} is the Fermi distribution function and kn is the crystal wave function corresponding to the nth eigenvalue E_{kn} with crystal wave vector k. The integration in k-space was done using the modified tetrahedron method with a grid containing about 50 k-points in the irreducible BZ.

The absorption coefficient is obtained from linear optical response where first the dielectric functions $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ is determined. The imaginary part of the dielectric function in the long wavelength limit, $\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}[\varepsilon(\mathbf{q} = 0, \omega)]$, has been obtained directly from the electronic structure and the real part of the dielectric function, $\varepsilon_1(\omega)$, is obtained from $\varepsilon_2(\omega)$ and by using the Kramers-Kronig transformation relation [8]. The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is thereafter obtained from $\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) = [\varepsilon_1(\omega) + \alpha^2(\omega)c^2/2\omega^2]^2$ where c is the speed of light. In our calculations, we have considered band-to-band (interband) transitions and also electronic transitions arising within the band, i.e., intraband transitions [17,18].

In Fig. 11, we show the absorption spectra for pure TiO_2 and for $\text{TiO}_{2-x}N_x$ containing O vacancy. We clearly see that the absorption edge is shifted toward lower energies compared to pure TiO₂ because of the presence of defect levels within the gap. At higher energies, the absorption arise mostly from electronic transitions from the defect states and occupied O 2p states into the unoccupied Ti 3d states.

4. Discussion

4.1. Comparison of experimental and theoretical results

Finally, the experimental valence XPS spectrum was compared with the theoretical DOS. The Figs. 12a and b. show that the best agreement is obtained with the $TiO_2:N+V_O$ case because of the better localization of the Fermi level and the better congruity on the profile of the valence band spectrum. Thus, the sample would rather be an n-type material due to oxygen vacancies.

4.2. Conduction band from the photoluminescence spectrum

Using the photoluminescence signal and the VB spectrum, it is possible to evaluate the beginning of the conduction band. The result is represented in Fig. 13, where compares with the calculated



Fig. 12. Comparison of the experimental VB spectrum with the calculated DOS for: (a) TiO₂:N and (b) TiO₂:N+V₀.



Fig. 13. Comparison of the experimental VB and the estimated conduction band with the calculated DOS for TiO₂: $N+V_0$.

DOS for TiO_2 :N+VO. The agreement between theory and experimental data is reasonable.

5. Conclusion

In this work, optical and electronic properties of nitrogen doping TiO₂ were investigated by experimental techniques and theoretical calculations. Every experimental results, photoacoustic, photoluminescence, UV–visible transmission-reflection, and XPS, as well as calculations results showed that the energy gap of TiO₂–xNx is lower than in pure TiO₂, and that some impurity levels have been probably created either above the VB or below the conduction band due nitrogen doping and oxygen vacancies. The dielectric function determined from the XPS energy-loss spectrum of the O1s photoelectron confirms the existence of two resonances at 3.5 eV and 9.0 eV. However, the value of $n(\lambda)$

for the determination of the dielectric function from XPS data must be higher than in the visible range (2.9 instead of 2.0). This fact is explained by the nano-crystalline nature of the TiO_2 film obtained by magnetron sputtering method.

Acknowledgments

This work was supported by the Brazilian Agencies CNPq and FAPESB (Bahia).

References

- C. Persson, A. Ferreira da Silva, in: M. Razeghi, M. Henini (Eds.), Chapter in Optoelectronic Devices: III-Nitrides, Elsevier Ltd, Oxford, 2004, pp. 479–559.
- [2] W.S. Jing, Y.C. Liu, Y. Liang, J.G. Ma, Y.M. Lu, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, X.W. fan, R.X. Mu, Chinese Physics Letters 23 (2006) 682.
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science (New York, NY) 293 (2001) 269.
- [4] J.M. Mwabora, T. Lindgren, E. Avendaño, T.F. Jaramillo, J. Lu, S.-E. Lindquist, C.-G. Granqvist, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 20193.
- [5] A. Ferreira da Silva, N. Veissid, C.Y. An, I. Pepe, N. Barros de Oliveira, A.V. Batista da Silva, Applied Physics Letters 69 (1996) 1930.
- [6] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr., I. Pepe, A. Ferreira da Silva, Applied Surface Science 252 (2006) 5361.
- [7] C. Persson, A. Ferreira da Silva, Journal of Crystal Growth 305 (2007) 408.
- [8] C. Persson, A. Ferreira da Silva, Applied Physics Letters 86 (2005) 231912.
- [9] P.P. González-Borrero, F. Sato, A.N. Medina, M.L. Baesso, A.C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. Ferreira da Silva, Applied Physics Letters 96 (2010) 061909.
- [10] J.L. Gole, E. Veje, R.G. Egeberg, A. Ferreira da Silva, I. Pepe, D.A. Dixon, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 2064.
- [11] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dove Publications (, New York, 1975.
- [12] O. Terufumi, K. Yasuhiro, U. Hiroaki, I. Hiroaki, Materials Chemistry and Physics 111 (2008) 486.
- [13] R.F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, 1996.
- [14] W.S.M. Werner, Surface And Interface Analysis 31 (2001) 141.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. University Wien, Austria), 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Physical Review B 13 (1976) 5188.
- [17] C. Amrosch-Draxl, J.O. Sofo, Computer Physics Communications 175 (2006) 1.
- [18] J.S. de Almeida, R. Ahuja, Physical Review B 73 (2006) 165102.

AP Applied Physics

Optical characterization of ZnO nanopillars on Si and macroporous periodic Si structure

M. V. Castro Meira, A. Ferreira da Silva, G. Baldissera, C. Persson, J. A. Freitas et al.

Citation: J. Appl. Phys. **111**, 123527 (2012); doi: 10.1063/1.4729260 View online: http://dx.doi.org/10.1063/1.4729260 View Table of Contents: http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v111/i12 Published by the American Institute of Physics.

Related Articles

Radiative damping suppressing and refractive index sensing with elliptical split nanorings Appl. Phys. Lett. 100, 203119 (2012)

Symmetrically tunable optical properties of InGaN/GaN multiple quantum disks by an external stress Appl. Phys. Lett. 100, 171916 (2012)

Interference effects on indium tin oxide enhanced Raman scattering J. Appl. Phys. 111, 033110 (2012)

Optical properties of a-plane (AI, Ga)N/GaN multiple quantum wells grown on strain engineered Zn1-xMgxO layers by molecular beam epitaxy Appl. Phys. Lett. 99, 261910 (2011)

Spectrally and temporarily resolved luminescence study of short-range order in nanostructured amorphous ZrO2

J. Appl. Phys. 110, 103521 (2011)

Additional information on J. Appl. Phys.

Journal Homepage: http://jap.aip.org/ Journal Information: http://jap.aip.org/about/about_the_journal Top downloads: http://jap.aip.org/features/most_downloaded Information for Authors: http://jap.aip.org/authors

ADVERTISEMENT



Optical characterization of ZnO nanopillars on Si and macroporous periodic Si structure

M. V. Castro Meira,^{1,2} A. Ferreira da Silva,² G. Baldissera,³ C. Persson,^{3,4} J. A. Freitas Jr.,⁵ N. Gutman,⁶ A. Sa'ar,⁶ O. Nur,⁷ and M. Willander^{7,a)}

 ¹CETEC-Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas-Ba 44380-000, Brazil
 ²Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Ondina, Salvador-Ba 40210-340, Brazil
 ³Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden
 ⁴Department of Physics, University of Oslo, P.O. Box 1048 Blindern, NO-0316 Oslo, Norway

⁵Naval Research Laboratory, ESTD, Washington, DC 20375-5347, USA

⁶Racah Institute of Physics and the Center for Nanoscience and Nanotechnology, the Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel

⁷Department of Science and Technology, Linköping University, SE-601 74 Norrköping, Sweden

(Received 11 August 2011; accepted 14 May 2012; published online 28 June 2012)

ZnO nanopillars were successfully grown using both the vapor-liquid-solid and the aqueous chemical growth methods on different substrates, such as quartz, n-, and p-type non-porous Si wafer (flat) and microporous periodic Si structure (MPSiS). Scanning electron microscopy was employed to compare sample morphologies. The absorption was calculated employing the GW_0 method, based on the local density approximation, and with the projector augmented wave approach. Experiment and theory show a reasonable agreement when the shape of the optical absorption is considered. The measured absorption of ZnO nanopillars, on different substrates, is lower than that observed for ZnO films on quartz substrate, in the energy gap spectral range. A strong effect of MPSiS substrates on ZnO nanopillar properties is observed. The photoluminescence technique was also employed as an optical characterization. © 2012 American Institute of Physics. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4729260]

I. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO) is a prominent material with large applicability in several fields, for instance, optoelectronics, ultraviolet detectors, biosensors, cosmetic, and medicine.¹⁻⁴ It presents low toxicity and good chemical stability. This great versatility of applications is possible mainly because preparation conditions enhance different properties, such as insulator, conductor, semiconductor, photo-electrochemical, luminescent, and piezoelectric. Due to the self organized growth property, ZnO in its nanostructure form can be grown on any substrate. This has enabled the growth of ZnO on a variety of other materials, even on submicrometer glass capillaries.⁴ At present many different proto-type devices using ZnO nanostructures have been demonstrated. Currently, research on ZnO nanostructures is one of the most active research fields, and a thorough review of recent achievement of ZnO devices for technical and medical applications can be found in Ref. 4. The recent achievements include optical devices as well as sensors for small volume detection designed for physiological media.⁴ Nevertheless, there is lack of important information about optical transitions beyond the direct band gap energy (BGE) of ZnO grown on the microporous periodic Si structure. In this work, we have investigated ZnO nanopillars grown on twodimensional macroporous periodic silicon (PSi) structure substrates of n- and p-type (n-Psi and p-PSi), and nonporous, flat silicon (Si), n- and p-type Si (n-Si and p-Si).^{1–5} The ZnO nanopillars on the Si substrates have a number of applications beyond of those described above. They can provide, for instance, high quality Si based pH sensors¹ and photonic crystals.⁶

In this work, photoacoustic spectroscopy (PAS) has been used to measure the optical absorption^{7,8} of the ZnO films. Using the projector augmented wave (PAW) potentials^{9–13} within the local density approximation (LDA) theoretical analysis of ZnO was performed by means of the partially self-consistent GW₀ method.^{11,14}

The properties of the ZnO films can be enhanced or implemented by the substrate characteristics. In this work, the photoacoustic technique was used to verify the influence of substrates in the absorption spectra of thin films of ZnO, and luminescence techniques were employed to monitor the film properties.

II. CHARACTERIZATION METHODS

A. Sample preparation

Ordered arrays of trenches and holes in silicon substrates can be fabricated by either direct dry etching of masked substrates or by hydrofluoric (HF) acid based silicon electro-chemical etching. The latter technique has the advantage of producing deep and uniform pattern of holes or pores that can be utilized to form two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) photonic crystals in silicon. Hence, we have utilized the fabrication techniques described in Refs. 15 and 16 to fabricate 2D pore arrays on top of p- and

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: magwi@itn.liu.se.



FIG. 1. SEM images are for the p-Si with ZnO optical zoom $30\ 000 \times$ (left); optical zoom $6000 \times$ (center); and SEM images are for the n-Si with ZnO optical zoom $15\ 000 \times$ (right).

n-type silicon wafer. In brief, a standard photolithography followed by alkaline anisotropic etching has been used to define 2D pattern of inverted pyramids on top of silicon wafer. Electrochemical etching was performed at room temperature (RT) in the dark for the *p*-type samples and under backside illumination for the *n*-type samples.

ZnO nanopillars were grown on top of the silicon samples using an aqueous chemical growth (ACG) method and a vapor-liquid-solid (VLS) method. There are several different chemical growth methods used to produce ZnO nanostructures. But the most common procedure is that described by Vayssieres *et al.*¹⁷ In this method, zinc nitride (Zn(NO₃)₂6H₂O) was mixed with hexamethylenetetramine (HMT C₆H₁₂N₄). The substrates were placed in the solution and they were thereafter heated at 90 °C for 180 min, upon which rods are formed on the substrate. An equi-molar concentration of HMT and zinc nitride (25 mM) was used.

In the VLS method, the ZnO powder was mixed with carbon powder using a 1:1 weight ratio. The mixture was loaded in a quartz boat and the Si substrate was mounted on top of the powder with a powder-substrate distance of 5 mm. The boat (with the ZnO:C powder and the Si substrate) was placed in the center of the furnace tube. Ar gas flow of 80 sccm was introduced for 5 min to stabilize the environment. The samples were grown for 30 min at 890 °C. Fig. 1 shows images of samples by scanning electron microscopy (SEM).

Figure 2 shows the optical microscope images of a ZnO film deposited on a p-Si wafer. Panchromatic image (a) and real color (red/green/blue or RGB) image (b) were acquired using the microscope halogen lamp illumination and a near-UV CCD camera, fitted with a wheel filter, attached to the inverted microscope port. Additional features, related to film inhomogeneities, are easily observed in the optical micrographs ("c" panchromatic and "d" RGB) obtained with the unfocused 325 nm HeCd laser line illumination. Luminescence imaging is a convenient non-destructive approach to visualize morphologies variations and evaluate nanostructured film properties.^{18,19}

B. Experimental characterization

PAS has been previously used to determine the optical properties of nanostructured semiconductor materials.²⁰ The PAS approach consists in illuminating a given material with a modulated light beam and measuring the subsequent tem-

perature fluctuation induced in the sample resulting from the light absorption, due to nonradiative de-excitation processes within the sample. The intermittent heat is transferred into the sealed gas chamber generating an acoustical signal that can be detected by a microphone. The tunable light source of the PAS comprises a high-pressure 1000 W Xenon arc lamp (Osram), modulated to 20 Hz by a chopper (HMS Elektronik, model 220 A) and a scanning monochromator (Sciencentech, model 9010). The spectra were acquired in the spectral region from 350 nm to 700 nm, corresponding to energies from 3.54 eV to 1.77 eV. The light absorbed by the sample, which replaces the cell exit window (the ZnO film side was turned toward the cell cavity), produced a photoacoustic signal, which was detected by a microphone attached to the cell. This microphone was connected to a lock-in amplifier (Stanford Research System, model SR530), which synchronizes the PA signal with the reference pulse from the chopper. Band-pass optical filters were employed to eliminate the contribution from the second order of the diffraction grating, for wavelength smaller than 570 nm.

The sample luminescence was excited at RT with the unfocused 325 nm line of a HeCd laser. Single color optical images, acquired with different magnifications, were obtained with a near-UV CCD described in Sec. II A. The



FIG. 2. Optical micrographs of ZnO film on p-Si acquired with the $50 \times$ objective lens: superior left laser 325 nm Panchr; superior right Lamp Panchr; inferior left laser 325 nm RGB; inferior right lamp RGB.



FIG. 3. Single color RGB luminescence images of ZnO film on p-Si captured with 50× objective lens: (a) red, (b) green, and (c) blue.

photoluminescence (PL) spectra were obtained with a fiber optical spectrometer, comprised of an UV extended linear array and a grating blazed at 350 nm, coupled to a near-UV transmitting inverted optical microscope. These techniques were recently applied to rare-earth chloride seeded GaN nanocrystals.^{18,19} Both the luminescence images and PL spectra were excited with laser power density of about 10 mW/cm².

C. Computational method

Calculations for optical absorption of ZnO were based on the LDA within the density function theory, employing the PAW method.^{9–11} The LDA was improved by the partially self-consistent GW₀ method where the energies were re-evaluated in the Green's functions¹¹ In this approach, the method uses quasiparticle energy E_{nk}^{QP} to correct the energy of the states, using the equation

$$(T + V_{n-e} + V_H)\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \ \Sigma \ (\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{n\mathbf{k}}^{QP})\psi_{n\mathbf{k}}$$
$$= E_{n\mathbf{k}}^{QP}\psi_{n\mathbf{k}}, \tag{1}$$

where *T* is the kinetic energy, V_H is the Hartree potential, and V_{n-e} is the potential due to the nuclear interaction with the electrons. $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{n\mathbf{k}}^{QP})$ is the self-energy operator defined by

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{n\mathbf{k}}^{QP}) = \frac{i}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iE'\delta} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{n\mathbf{k}}^{QP} + E') \times W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E') dE'.$$
(2)

The screened Coulomb potential $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ was calculated from the polarizability matrix in the random-phase approximation, δ is a positive infinitesimal, and *G* is Green's function of the system.

This approximation is used with the LDA wavefunctions, correcting the typical LDA gap error in metal oxides, yielding normally very good band-gap energies.^{11–14} Moreover, the present partially self-consistent GW_0 method also corrects the LDA problem to localize the Zn 3 d-state which affects the Zn_d–O_p hybridization at about 7 eV below the valence band maximum.²¹ From the quasi-particle energy, Eq. (1), the difference between the energetically lowest unoccupied and highest occupied states gave a direct band-gap energy of $E_g(GW_0) = 3.33 \text{ eV}$ for ZnO, in very good agreements with the measured value.

The absorption coefficient was obtained from linear optical response, where first the imaginary part of the dielectric function, $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$, was determined. This was obtained in the long wavelength limit, $\varepsilon_2(E) = \text{Im}[\varepsilon(\mathbf{q} \rightarrow 0, E)]$, directly from the electronic structure, calculating the interactions between the pseudo-wavefunctions of the valence band $(u_{\nu \mathbf{k}})$ and the conduction band $(u_{c\mathbf{k}})$ through²²

$$\varepsilon_{2}^{\alpha\beta}(E) = \frac{8\pi^{2}e^{2}}{\Omega} \lim_{q \to 0} \frac{1}{q^{2}} \sum_{c,v,\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \cdot \delta(E_{c\mathbf{k}}^{QP} - E_{v\mathbf{k}}^{QP} - E) \times \langle u_{c\mathbf{k}+e_{a}q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{c\mathbf{k}+e_{\beta}q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle^{*}, \qquad (3)$$

where Ω is the volume of the primitive cell, $E_{c\mathbf{k}}^{QP}$ and $E_{v\mathbf{k}}^{QP}$ are the energy of states of the conduction and the valence band, respectively, e_{α} and e_{β} are unit vectors in the Cartesian directions, and $w_{\mathbf{k}}$ is the weight of the k-points to allow k-space summation over the irreducible part of the Brillouin zone.

The real part of the dielectric function, $\varepsilon_1(E)$, was obtained from $\varepsilon_2(E)$ by using the Kramers-Kronig transformation relation.¹² The absorption coefficient $\alpha(E)$ was thereafter obtained from $\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_2^2(E) = [\varepsilon_1(E) + \alpha^2(E)c^2/2E^2]^2$, where *c* is the speed of light. In order to compare the zero-temperature calculations with the room-temperature PAS measurements, we included an energy shift by -0.15 eV of the calculated band gap as well a 50 meV Lorentzian broadening in the calculated absorption spectrum.

III. RESULTS

To verify the influence of substrates on the optical properties of ZnO films, we carried out experiments on films deposited on n- and p-type non-porous silicon (flat Si) and



FIG. 4. (a) RT PL spectrum of ZnO film grown on n-Si (left) and ZnO film grown on p-PSi (right), the small peak at 383 nm is assigned to the ZnO NBE emission and (b) RT PL spectrum of ZnO film grown on p-Si (left) and ZnO film (right).

porous silicon (PSi) substrates. Luminescence imaging was acquired to provide a fast evaluation of the morphology and homogeneity of the samples. Fig. 3 depicts the single color luminescence images of a ZnO film deposited on a p-Si wafer. The integration times were 20 s, 15 s, and 300 s for the red, green, and blue colors, respectively.

Figure 4(a) presents the PL spectra of ZnO film deposited on n-Si and p-PSi. Fig. 4(b) shows the PL spectra of ZnO film on p-Si and only ZnO film. It is characterized by a dominant and broad emission band extending between 450 and 800 nm, with peak around 575 nm. In addition, a weak peak is observed around 383 nm, which is close to 379 nm, the near band edge (NBE) emission peak observed in highquality bulk ZnO sample, measured under identical condition. The 575 nm broad emission band peaks at longer wavelength than that of the bulk ZnO at \sim 510 nm. The latter has been assigned to recombination process involving electrons trapped at a single oxygen vacancy with photogenerated holes.¹⁷ Additional experiments must be performed to obtain insights about that nature of the broad band, which may have more than one component, as indicated by Borseth et al.²³ The observation of the NBE emission is consistent with the deposition of good quality ZnO films. The small strength of the peak may result from the low power excitation condition, which favor the long time recombination processes associated with the broad emission band. Measurements with different excitation conditions and temperature will be carried out to verify the nature of the dominant recombination processes.

Bulk ZnO wafer was measured to obtain reliable references, which yielded an energy gap around $E_g = 3.09 \text{ eV}$. The samples of silicon p-type (p-Si, Eg = 3.17; p-Psi, Eg = 3.15) and n-type Si (n-Si, Eg = 3.13; n-PSi) show a broad band of absorption between 350 nm and 450 nm, as depicted in Figure 5. Optical transition around 3.2 eV was observed in most of the ZnO films deposited on those substrates; however, it was not possible to observe the optical transition assigned to the ZnO film deposited on the n-PSi substrate, because its small thickness, i.e., less than 1 μ m. Extremely high frequency modulation experiments are required to probe very thin films, as even for higher as 50 Hz the photoacoustic signal did not present satisfactory feature.

Figure 5 illustrates the photoacoustic absorption (PAS) spectra of the samples ZnO, *n*-Si + ZnO, *n*-PSi + ZnO, *p*-Si + ZnO, *p*-PSi + ZnO, and GW₀ results for ZnO film absorption. The errors associated with experimental measures were calculated from the expression of propagation of errors $\Delta E = |dE/d\lambda| \cdot \Delta \lambda = E \cdot \Delta \lambda/\lambda$, where $\Delta \lambda = 12$ nm is the



FIG. 5. Absorption results for ZnO based Si and PSi.

TABLE I. Comparison between PA experiment and the theory for the energy gap and by ellipsometry measurements on $ZnO_{1-x}S_x$ in a bulk wafer deposited by ALD.²⁴

	Theory ZnO GW ₀	Experiment ZnO	Experiment (Ref. 24)	Experiment n-Si + ZnO	Experiment p-Si + ZnO	Experiment p-Si + ZnO
Beginning absorption (eV)	3.33	3.09	3.31	3.13	3.17	3.15

resolution of the monochromator. The measured energy gaps of the different samples are shown in Table I, note that the discrepancy for the ZnO film is less than 10%. This discrepancy can be noticed as well between theory and experiment taken, respectively, at zero and room temperature band gap energies leading to a lower energy to the latter one.

To better understand the measured PAS absorption, we compared it with the corresponding calculated spectrum of bulk ZnO (Fig. 5). The present partially self-consistent GW_0 (GW₀) result yields very accurate zero-temperature band-gap energy: $E_g = 3.33 \text{ eV}$. With the -0.15 eV shift, to account for temperature effect on the gap, the calculated onset to absorption agreed very well with the measured PAS results. The theoretical spectrum shows a continuous increase of the absorption for energies from 3.2 eV to $\sim 4 \text{ eV}$, whereas the measured spectra show strong absorption in the range of 3.1-3.3 eV region. It is worthwhile to point out that our results are comparable to the finding by ellipsometry measurements on $ZnO_{1-x}S_x$ bulk wafer deposited by atomic layer deposition (ALD), revealing an energy gap of $\sim 3.31 \text{ eV.}^{24}$ Moreover, in that work, both the strong exciton peak in ZnO (i.e., x = 0) at about 3.4 eV and the absorption peak at 4.2 eV can be verified by our measured and calculated absorption spectra, respectively. Since two-particle excitation effects are not included in the GW₀ method, the strong measured absorption in the range of 3.1-3.3 eV region is identified as absorption of electron-hole exciton pairs. We, therefore, suggest that excitons are present in these films, and one should thus be able to benefit from the excitonic effects also in devices with ZnO nanopillars.

IV. CONCLUSION

ZnO nanopillars were successfully grown using both the ACG and VLS methods on n- and p-type flat and porous Si. PL results indicate that good quality ZnO films were deposited on these substrates, with a weak NBE peak around 383 nm and a broad emission band between 450 and 800 nm. The optical absorption measured from all samples, using photoacoustic spectroscopy, was compared with a bulk ZnO wafer and the calculated absorption. The calculations were performed within the PAW/GW₀ approximation.

The theoretical result shows reasonable good agreement with experimental data for ZnO, despite that the GW_0 approach cannot describe excitonic effects, losing the sharp increase in the absorbance due to it. The values of the energy gaps of the ZnO films deposited on *n*-Si and *p*-Si, obtained by the photoacoustic technique, are shifted to the ultra-violet spectral region when compared with the theoretical and experimental data of bulk ZnO.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies FAPESB and CNPQ, the Swedish Energy Agency (STEM), the Swedish Research Council (VR), the European EM ECW EUBRANEX Programme, and the computers centers PDC/NSC via SNIC/SNAC. We thank Ångström Solar Center at Uppsala University, Sweden that provided the absorption data from Fig. 3 of Ref. 24 to our Fig. 5.

- ¹S. M. Al-Hilli, R. T. Al-Mofarji, P. Klason, M. Willander, N. Gutman, and A. Sa'ar, J. App. Phys. **103**, 014302 (2008).
- ²G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber. Nat. Biotechnol. 23, 1294 (2005).
- ³S. Al-Hilli, A. Öst, P. Stalfors, and M. Willander. J. Appl. Phys. **102**, 084304 (2007).
- ⁴M. Willander, K. ul Hassan, O. Nur, A. Zainelabdin, G. Amin, and S. Zaman, J. Mater. Chem. 22, 2337 (2012).
- ⁵Q. X. Zhao, P. Klason, and M. Willander, Appl. Phys. A. 88, 27 (2007).
- ⁶N. Gutman, A. Armon, A. Sa'ar, A. Osherov, and Y. Golan Appl. Phys. Lett. **93**, 073111 (2008).
- ⁷A. Ferreira da Silva, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe, N. Barros de Oliveira, and A. V. Batista da Silva, Appl. Phys. Lett. **69**, 1930 (1996).
- ⁸J. L. Gole, E. Veje, R. G. Egeberg, A. Ferreira da Silva, I. Pepe, and D. A. Dixon. J. Phys. Chem. B. **110**, 2064 (2006).
- ⁹G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- ¹⁰P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- ¹¹M. Shishkin and G. Kresse, Phys. Rev. B **75**, 235102 (2007); F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, and G. Kresse, *ibid.* **76**, 115109 (2007).
- ¹²A. Ferreira da Silva, I. Pepe, J. S. de Souza, C. Moyses Araujo, C. Persson, R. Ahuja, B. Johansson, C. Y. Yang, and J.-H. Guo, Phys. Scr. **T109**, 180 (2004).
- ¹³C. Persson and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. **86**, 231912 (2005).
- ¹⁴M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. **99**, 246403 (2007).
- ¹⁵V. Lehman and H. Föll, J. Electrochem. Soc. **137**, 653 (1990).
- ¹⁶V. Lehmann and U. Grüning, Thin Solid Films 297, 131 (1997).
- ¹⁷L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt, J. Phys. Chem. B 105, 3350 (2001).
- ¹⁸M. A. Mastro, J. A. Freitas, Jr., R. T. Holm, C. R. Eddy, Jr., J. Caldwell, K. Liu, O. Glembocki, R. L. Henry, and J. Kim. Appl. Surf. Sci. 253, 6157 (2007).
- ¹⁹J. Ahn, M. A. Mastro, J. A. Freitas, Jr., H.-Y. Kim, R. T. Holm, C. R. Eddy, Jr., J.Hite, S. I. Maximenko, and J. Kim, Thin Solid Films **517**, 1111 (2008).
- ²⁰A. Ferreira da Silva, M. V. Castro Meira, J. A. Freitas, Jr., G. Baldissera, C. Persson, N. Gutman, A. Sa'ar, P. Klason, and M. Willander, in *Tech. Proc. Nanotech.* (2009), Vol. 3, pp. 206–209.
- ²¹C. Persson, C. L. Dong, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, J. Nordgren, C. L. Chang, A. Ferreira da Silva, and J.-H. Guo, Microelectron. J. **37**, 686 (2006).
- ²²M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B, **73**, 045112 (2006).
- ²³T. M. Borseth, B. G. Svensson, A. Yu. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, and M. Willander, Appl. Phys. Lett. 89, 262112 (2006).
- ²⁴C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, and M. Edoff, Phys. Rev. Lett. 97, 146403 (2006).