

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

VINÍCIUS CERQUEIRA SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES
DE ÓXIDO DE ZINCO E DETERMINAÇÃO DO
POTENCIAL USO COMO SENSORES**

BRASÍLIA
FEVEREIRO DE 2025

Vinícius Cerqueira Silva

Estudo das propriedades físicas de filmes de óxido de zinco e determinação do potencial uso como sensores

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: José Antonio Huamaní Coaquira

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

Fevereiro de 2025

Vinícius Cerqueira Silva

Estudo das propriedades físicas de filmes de óxido de zinco e determinação do potencial uso como sensores/ Vinícius Cerqueira Silva. – Brasília, Fevereiro de 2025-

121 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: José Antonio Huamaní Coaquira

Monografia – Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Física, Fevereiro de 2025.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

CDU 02:141:005.7

Vinícius Cerqueira Silva

Estudo das propriedades físicas de filmes de óxido de zinco e determinação do potencial uso como sensores

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

José Antonio Huamaní Coaquira
Orientador

Letícia Gonçalves Nunes Coelho
Membro da Banca

Sebastião William da Silva
Membro da Banca

Brasília
Fevereiro de 2025

Dedico este trabalho aos estudantes de graduação que estão iniciando uma pesquisa em física experimental. Que a pesquisa seja um sopro de motivação para seguirem no curso assim como foi para mim.

Agradecimentos

À Universidade de Brasília e ao Instituto de Física, pela infraestrutura fornecida e pelas experiências curriculares e extracurriculares proporcionadas ao longo da graduação.

À Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal, FAPDF, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES pelas bolsas de iniciação científica fornecidas.

Ao meu orientador, José Antonio Huamaní Coaquira, pela orientação em dois projetos de iniciação científica e no trabalho de conclusão de curso. Ao doutorando Carlos Adolfo Vilca, pela colaboração nos projetos de pesquisa realizados.

À minha família, pelo apoio. Em especial à minha mãe, Andraina, que, além do suporte emocional, me proporcionou todas as condições materiais para que eu pudesse cursar Física.

Ao grupo PET Física, pela melhor experiência acadêmica que tive durante a graduação. Fiz parte do grupo de novembro de 2019 até fevereiro de 2025, período no qual desenvolvi habilidades ímpares, como comunicação, organização de eventos e gestão de trabalho.

Aos meus amigos: Caio, o melhor parceiro de passeios e viagens. Aimê e Mayara, pelas conversas, risadas e momentos compartilhados na sala do PET. Amanda, minha madrinha de curso e de PET. Marcos, pelos trabalhos compartilhados e pelas conversas no PET. Aos colegas que tornaram essa jornada mais confortável e divertida: Lorena, Gislene, Jackelynne, Victor, Ádria, Luiz, William, Maria Vitória e Ester.

À professora Letícia, pelas conversas no colegiado de graduação e no conselho do IF, e também pelas estimulantes aulas de Estado Sólido.

Ao professor Roncaratti, pelas disciplinas optativas de laboratório ofertadas, que foram importantes para minha formação em física experimental, e também pelos elogios ao meu trabalho no PET.

Ao professor Bernardo, que, enquanto tutor do PET, compartilhou conselhos valiosos, pelos quais sou muito grato.

Aos professores de física experimental que me inspiraram a ensinar: Letícia, Nádia, Roncaratti, Alexandra, Sebastião e Coaquira.

*better late
than even later*
(Geoffrey Chaucer), "The Canterbury Tales", modificado

Resumo

Materiais óxidos nanoestruturados são atualmente utilizados como biossensores em aplicações tecnológicas. Esses materiais têm grande interesse devido ao seu potencial para uso em diagnósticos médicos, pois possibilitam avaliações rápidas, não invasivas e de baixo custo. Neste trabalho, filmes de óxido de zinco (ZnO) foram produzidos pelo método de deposição por sputtering, variando a pressão de trabalho, a fim de obter materiais com características específicas que possam ser usados como sensores de gás. A análise de superfície utilizando SEM revelou a formação de micro cristais e dois tamanhos médios de grãos, um maior que 1 micrômetro e o outro menor que 500 nm. A análise de difração de raios-X revelou a formação da fase wurtzita do ZnO com orientação preferencial ao longo da direção [002]. Foi determinado que a espessura dos filmes diminui à medida que a pressão de trabalho é aumentada. A análise dos dados de XRD também indica que os tamanhos médio dos cristalitos e as constantes de rede diminuem à medida que a pressão de trabalho é aumentada. Os resultados da espectroscopia UV-Vis revelaram que a energia da banda proibida dos filmes não apresenta uma tendência clara com a pressão de trabalho. No entanto, a Energia de Urbach aumenta de 0,1 a 0,3 eV, sugerindo a formação de mais defeitos à medida que a espessura dos filmes se torna mais fina. A dependência da temperatura da resistividade dos filmes na faixa de 300 a 573K mostra um comportamento semicondutor típico e indica a presença de duas energias de ativação. As medições de fotocorrente dos filmes mostraram uma boa sensibilidade à luz UV. A análise dos dados indica a presença de energias de armadilha em 0,58 e 0,63eV, sugerindo respostas rápida e lenta, respectivamente. Testes de resposta do sensor utilizando gás metano foram realizados, os quais mostraram que os filmes de ZnO podem ser usados como material para sensor de gás.

Palavras-chaves: Óxido de Zinco, Filmes finos, Fotocorrente, Sensor de Gás, *Magnetron Sputtering*, Propriedades Físicas.

Abstract

Nanostructured oxide materials are currently used as biosensors in technological applications. These materials are of great interest due to their potential for use in medical diagnostics, as they enable rapid, non-invasive, and low-cost evaluations. In this work, zinc oxide (ZnO) films were produced by the sputtering deposition method, varying the working pressure, in order to obtain materials with specific features which can be used as gas sensors. Surface analysis using SEM revealed the formation of microrods and two sizes of grains, one larger than 1 micrometer and the other smaller than 500 nm. X-ray diffraction analysis revealed the formation of ZnO's wurtzite phase with preferential orientation along the [002] direction. It was determined that the film thickness decreases as the working pressure is increased. XRD data analysis also indicates that the mean crystallite size and lattices constants decreases as the working pressure is increased. UV-Vis spectroscopy results revealed that the band gap energy of the films does not show a clear tendency with the working pressure. However, Urbach Energy increases from 0.1 to 0.3 eV, suggesting the formation of more defects as the film thickness become thinner. The temperature dependence of the resistivity of the films in the range from 300 to 573K shows a typical semiconducting behavior and indicates the presence of two activation energies. Photocurrent measurements for the films showed a good sensitivity to UV light. Data analysis indicates the presence of trap energies at 0.58 and 0.63 eV, suggesting fast and slow response, respectively. Tests of sensor response using methane gas were carried out, which showed that the ZnO films can be used as a gas sensor material.

Key-words: Zinc Oxide, Thin Films, Photocurrent, Gas Sensor, Magnetron Sputtering, Physical Properties.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação das três possíveis estruturas cristalinas do ZnO: a) <i>rock-salt</i> , b) <i>zincblend</i> e c) <i>wurzite</i> (ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2013).	39
Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do ZnO, com célula unitária em um prisma hexagonal e os planos cristalográficos (SAMADI et al., 2019).	40
Figura 3 – Representação da estrutura <i>wurzite</i> do ZnO com os parâmetros de rede a e c (ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2013).	40
Figura 4 – Representação de uma partícula policristalina formada por cristalitos em diferentes orientações (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023).	41
Figura 5 – Representação de uma fonte que emite um feixe de raios X em um ângulo θ , que é refletido e detectado no detector no mesmo ângulo, obedecendo à equação de Bragg para distância interplanar d_{hkl} . À direita, um exemplo de difratograma (PIMENTA; CARVALHO, 2021).	42
Figura 6 – Representação da configuração Bragg-Brentano, ou $\theta-2\theta$. (NASCIMENTO-DIAS, 2021)	43
Figura 7 – Representação do alargamento gerado pelo tamanho do cristalito, micro deformações na rede cristalina e instrumentação no pico de difração. (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023)	44
Figura 8 – Refinamento de Rietveld de um filme de ZnO. I_{obs} é o padrão de difração experimental, I_{cal} é o padrão de difração teórico gerado pelo modelo após refinamento. $I_{obs} - I_{cal}$ é a diferença entre os padrões de difração, que idealmente é uma reta, pois deve ser nula. <i>ZnO Phase</i> são os picos de difração da amostra. O χ^2 calculado pelo modelo foi de 4,65. (Fonte própria.)	44
Figura 9 – Representação de um feixe de luz que incide sobre material sendo refletido, absorvido e transmitido. (EPSILON ENGINEER,)	45
Figura 10 – Diagrama de funcionamento de um espectrofotômetro: (a) Fonte de luz, (b) Lente colimadora, (c) Prisma ou rede de difração, (d) Fenda seletora, (e) Cubeta (vidro, quartzo), (f) Detector, (g) Leitor. (Ciência em Ação,)	46
Figura 11 – Gráficos das curvas de absorbância, transmitância e reflectância do vidro no espectro de 250nm a 800nm em incidência normal (0° da superfície). (JELLE et al., 2007)	46
Figura 12 – Representação do <i>gap</i> de energia direto (a) e indireto (b). (SUN, 2011)	47
Figura 13 – Diagrama para três <i>gaps</i> de energia: condutor (metal), semicondutor e isolante.	47

Figura 14 – a) Gráfico de Tauc para estimar o <i>gap</i> direto do semicondutor GaAs e b) o <i>gap</i> indireto do silício cristalino.	48
Figura 15 – Diagrama da borda de Urbach. (CHOUDHURY; DEY; CHOUDHURY, 2013)	49
Figura 16 – Exemplo de Urbach Plot para estimar o valor da energia de Urbach. (SAMBATH et al., 2020)	49
Figura 17 – Escala de comparação da condutividade e resistividade de materiais isolantes, semicondutores e metais. (Encyclopedia Britannica,)	50
Figura 18 – Representação da configuração Van der Pauw em uma simetria quadrada. (CRUZ; ROCHA; VIANA, 2017)	51
Figura 19 – Fator de correção f para a resistividade medida a partir do método de Van der Pauw. (PAUW, 1958)	52
Figura 20 – Diagrama de banda de um semicondutor do tipo n (a) e de um semicondutor do tipo p (b).	52
Figura 21 – Exemplo de um gráfico de Arrhenius com duas energias de ativação. (CAI et al., 2013)	54
Figura 22 – Barreira de Schottky entre os grãos de um material. (ASRI et al., 2021)	54
Figura 23 – Resistência elétrica em função do tempo na presença do ar e do gás redutor. (BHOWMICK et al., 2020)	55
Figura 24 – a) Representação de um sensor de luz. b) Gráfico da fotocorrente em função do tempo. (WU et al., 2021)	56
Figura 25 – Representação de defeitos pontuais na estrutura cristalina: vacância, interstício e substituição (ZHANG, 2017)	57
Figura 26 – a) Representação dos defeitos eletrônicos no ZnO. b) Transições eletrônicas que podem ocorrer do sentido BV para BC e vice-versa. (WOJCIK et al., 2020)	57
Figura 27 – a) Gráfico de fotocorrente e diagrama de bandas do ZnO para resposta rápida e lenta do sensor na presença de luz UV. b) Gráfico de fotocorrente e diagrama de bandas do ZnO para recuperação rápida e lenta do sensor sem presença de luz UV. (WOJCIK et al., 2020)	58
Figura 28 – Corte e limpeza dos substratos.	64
Figura 29 – Confeção das máscaras nos eletrodos.	64
Figura 30 – Representação do processo de <i>magnetron sputtering</i> . (Semicore Equipment, Inc.,)	65
Figura 31 – Estação <i>sputtering</i> no LSNCM.	66
Figura 32 – Deposição de alumínio sobre máscaras dos eletrodos (parte superior da imagem) e deposição de zinco sob os substratos e eletrodos de alumínio (parte inferior da imagem).	67
Figura 33 – Tratamento térmico dos filmes de ZnO.	68

Figura 34 – Representação do eletrodo para testes sensoriais.	68
Figura 35 – Difratorômetro Rigaku Ultima IV do IG UnB.	71
Figura 36 – Interface do Software GSAS com parâmetros de refinamento de Rietveld.	72
Figura 37 – Interface do Software GSAS com gráfico de refinamento. No exemplo há o refinamento de uma filme de ZnO depositado em um substrato de vidro. O vidro por ser uma material amorfo gera uma curva característica a baixos ângulos, $< 40^\circ$	73
Figura 38 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo JEOL JSM 7001F do IB da UnB.	73
Figura 39 – Esquema de funcionamento da MEV. (Encyclopédia Britannica, Inc,)	74
Figura 40 – Deposição de ouro sobre os filmes de ZnO para realização das medidas MEV.	74
Figura 41 – Interface do <i>software</i> ImageJ e procedimento para medir distâncias em uma imagem.	75
Figura 42 – Espectrômetro UV-Vis modelo UV-2600 Shimadzu do IF da UnB.	76
Figura 43 – Medida de resistência elétrica pelo método de Van der Pauw.	77
Figura 44 – Medidas sensoriais de gás.	77
Figura 45 – Medidas sensoriais de luz UV.	78
Figura 46 – Refinamento de Rietveld dos difratogramas dos filmes finos de ZnO para cada pressão de trabalho, indicado no canto superior esquerdo. No canto superior direito de cada gráfico há o χ^2 obtido em cada refinamento. Os pontos em X (cinza claro) são os dados experimentais do difratograma sem a curva de <i>background</i>	83
Figura 47 – a) Parâmetros de rede a e c da rede hexagonal dos filmes de ZnO em função pressão de trabalho. As faixas azul e vermelha indicam os valores <i>bulk</i> dos parâmetros de rede a e b , respectivamente, do ZnO. b) Razão c/a dos parâmetros rede em função da pressão de trabalho. A faixa laranja indica o valor <i>bulk</i> do ZnO para essa razão.	85
Figura 48 – Tamanho do cristalito e porcentagem de micr odeformação dos filmes de ZnO depositados em diferentes pressões de trabalho.	85
Figura 49 – Grau de orientação preferencial na direção $[002]$, α_{002} , em função da pressão de trabalho. A linha preta representa um ajuste linear.	86
Figura 50 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $0,80 \times 10^{-2} mbar$. Abaixo o histograma do diâmetro do grão e largura do micro cristal medido com o Software ImageJ.	87
Figura 51 – Valores médios do diâmetro dos grãos e da largura dos micro cristais em função da pressão de trabalho.	88

Figura 52 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $5,50 \times 10^{-2} mbar$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o Software ImageJ.	89
Figura 53 – Espessura dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho com que foram depositados. Foram realizados ajustes linear e exponencial.	89
Figura 54 – Espectros de transmitância (a) e absorbância (b) dos filmes de ZnO depositados em diferentes pressões de trabalho.	90
Figura 55 – Gráficos de Tauc para estimar o <i>gap</i> de energia dos filmes de ZnO depositados sob diferentes pressões de trabalho.	91
Figura 56 – <i>Gap</i> de energia dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho. A faixa vermelha representa o valor <i>bulk</i> do <i>gap</i> , 3,37 eV.	92
Figura 57 – Gráficos de Urbach para determinação da energia de Urbach para cada pressão de trabalho.	93
Figura 58 – Energia de Urbach dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho.	93
Figura 59 – Medidas de resistência elétrica pelo método de Van der Pauw para cada pressão de trabalho.	94
Figura 60 – a) Resistividade e resistência superficial elétrica dos filmes de ZnO em função pressão de trabalho. b) Resistividade elétrica dos filmes de ZnO em função espessura ajustada pela Equação 6.4.	95
Figura 61 – Gráficos de Arrhenius para encontrar as energias de ativação E_{a1} e E_{a2} nas proximidades de 473°K e 300°K, para cada pressão de trabalho.	95
Figura 62 – Energias de ativação E_{a1} próximo a 473°K e E_{a2} próximo a 300°K dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho.	96
Figura 63 – Resistência elétrica R em função da temperatura para cada pressão de trabalho. NO gráfico a) temos as curvas para os filmes de 0,80 a $5,50 \times 10^{-2} mbar$, no b) do filme de $7,50 \times 10^{-2} mbar$ e no c) $9,50 \times 10^{-2} mbar$	97
Figura 64 – Teste sensoriais dos filmes de ZnO ao gás metano $CH_4 - 50000ppm$ para cada pressão de trabalho. O gráfico apresenta a variação de resistência elétrica em função do tempo, exposto ao ar sintético O_2 e CH_4 . A temperatura de operação do sensor foi de 473K. A região em azul representa quando o filme de ZnO está na presença de ar e, em vermelho, na presença de metano. Os tempos de resposta $\tau_{resposta}$ e recuperação $\tau_{recuperação}$ são, respectivamente, a média da largura dessas regiões.	98
Figura 65 – Resposta dos filmes de ZnO ao gás metano em função da pressão de trabalho.	99
Figura 66 – Tempo de resposta $\tau_{resposta}$ e recuperação $\tau_{recuperação}$ dos filmes de ZnO ao gás metano, em função da pressão de trabalho.	99

Figura 67 – Teste sensoriais dos filmes de ZnO à luz UV para cada pressão de trabalho. Os gráficos apresentam a variação na fotocorrente na presença de luz UV (<i>light on</i>) e na ausência dela (<i>light off</i>). A voltagem aplicada foi de 5V. Na região em azul, o filme de ZnO está na presença de luz. Os tempos de resposta $\tau_{resposta}$ e recuperação $\tau_{recuperação}$ são, respectivamente, a média da largura dessas regiões.	101
Figura 68 – a) Curva de fotocorrente em função do tempo, na região em azul o sensor está na presença de luz UV e na região em cinza, na ausência de luz. I_{light} e I_{dark} são os respectivos valores da corrente de saturação com luz UV e corrente de saturação no escuro. O ajuste bi-exponencial tem a forma da Equação 3.19. b) Sensibilidade dos filmes de ZnO à luz UV I_{light}/I_{dark} , em função da pressão de trabalho.	102
Figura 69 – a) Tempos de resposta $\tau_{resposta}$ e recuperação $\tau_{recuperação}$ em função da pressão de trabalho. b) Profundidade de energia dos defeitos (<i>trap depth energy</i>), E_1 e E_2 , envolvidos no processo de recuperação da luz UV em função da pressão de trabalho.	102
Figura 70 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $0.80 \times 10^{-2}mbar$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o <i>Software ImageJ</i>	117
Figura 71 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $1.50 \times 10^{-2}mbar$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o <i>Software ImageJ</i>	117
Figura 72 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $3.50 \times 10^{-2}mbar$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o <i>Software ImageJ</i>	118
Figura 73 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $5.50 \times 10^{-2}mbar$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o <i>Software ImageJ</i>	118
Figura 74 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de a) $7.50 \times 10^{-2}mbar$ e b) $9.50 \times 10^{-2}mbar$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o <i>Software ImageJ</i>	119
Figura 75 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $0.80 \times 10^{-2}mbar$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o <i>Software ImageJ</i>	119

Figura 76 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $1.50 \times 10^{-2} mbar$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o <i>Software ImageJ</i>	120
Figura 77 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $3.50 \times 10^{-2} mbar$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o <i>Software ImageJ</i>	120
Figura 78 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $5.50 \times 10^{-2} mbar$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o <i>Software ImageJ</i>	121
Figura 79 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $9.50 \times 10^{-2} mbar$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o <i>Software ImageJ</i>	121

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de 2θ e intensidades relativas para diferentes planos cristalográficos (hkl).	84
Tabela 2 – Comparação entre os a posição aproximada dos picos de difração dos filmes de ZnO $\approx 2\theta$ com o ZnO <i>Bulk</i> . E também para as intensidades relativas da amostra de $0,80 \times 10^{-2}mbar$ e Bulk para cada plano cristalográficos	84
Tabela 3 – Comparação entre parâmetros físicos analisados em função da pressão de trabalho.	103

Lista de abreviaturas e siglas

DRX - Difração de Raios X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

UV Vis - (espectroscopia) Ultra Violeta Visível

BV - Banda de Valência

BC - Banda de Condução

LSNCM - Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética

IF - Instituto de Física

UnB - Universidade de Brasília

IG - Instituto de Geociências

Lista de símbolos

- λ - comprimento de onda
- nm - nanômetro
- χ^2 - parâmetro de qualidade do refinamento de Rietveld
- d_{hkl} - distância interplanar entre planos cristalográficos
- Å- angstrom
- θ - ângulo de difração
- a - parâmetro de rede da estrutura *wurzite* que corresponde à largura do hexágono
- c - parâmetro de rede da estrutura *wurzite* que corresponde à altura do hexágono
- A - absorbância
- R - Refletância
- T - Transmitância
- I_0 - intensidade de luz inicial
- I - intensidade de luz em qualquer instante
- E_g - *gap* de energia entre a banda de valência e banda de condução
- eV - electron volt
- $h\nu$ - energia de um fóton
- α - coeficiente de absorção da luz
- cm - centímetro
- γ - fator que relaciona o *gap direto* e *indireto*
- d - espessura da amostra (filme fino)
- m - metro
- E_U - energia de Urbach
- σ - condutividade elétrica
- S/m - Siemens por metro
- ρ - resistividade elétrica
- f - fator de correção do método de Van der Pauw
- R - resistência elétrica

- Ω - ohm
- R_S - Resistência superficial
- E_a - energia de ativação
- k - constante de Boltzmann
- T - temperatura
- K - kelvin
- O_2 - gás oxigênio
- CH_4 - gás metano
- R_a - resistência elétrica na presença de oxigênio
- R_g - resistência elétrica na presença de metano
- **Resposta** - resposta sensorial à presença de um gás
- **S** - sensibilidade à luz ultravioleta
- i - fotocorrente
- A - ampère
- i_0 - fotocorrente no momento inicial
- E_{trap} - profundidade de energia do estado armadilha (defeito)
- t - tempo
- s - segundo
- t_0 - instante de tempo inicial
- $\beta_{002}(\%)$ grau de preferência na direção [002]

Sumário

I	INTRODUÇÃO	31
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2	OBJETIVOS	37
2.1	Objetivo Geral	37
2.2	Objetivos Específicos	37
3	CONCEITOS FUNDAMENTAIS	39
3.1	Estrutura Cristalina do ZnO	39
3.1.1	Cristalito	41
3.1.2	Deformações na rede cristalina	41
3.1.3	DRX	42
3.1.4	Refinamento de Rietveld	43
3.2	Propriedades Ópticas	44
3.2.1	Espectroscopia UV-Vis	44
3.2.2	Gap de Energia	46
3.2.3	Método de Tauc <i>Plot</i>	47
3.2.4	Energia de Urbach	48
3.3	Propriedades Elétricas	50
3.3.1	Método de Van der Pauw	50
3.3.2	Energia de Ativação	52
3.4	Funcionamento de um Sensor de Gás	53
3.5	Sensor de Luz	56
3.5.1	Fotocorrente	56
3.5.2	<i>Trap Depth Energy</i>	57
II	METODOLOGIA	61
4	SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE ZNO	63
4.1	Preparação dos Substratos	63
4.2	Deposição dos Filmes	63
4.2.1	<i>Magnetron Sputtering</i>	63
4.2.2	Crescimento dos Filmes	66
4.3	Tratamento Térmico	68
5	CARACTERIZAÇÕES	71

5.1	Caracterização Estrutural por DRX	71
5.1.1	Parâmetros de Caracterização por DRX	71
5.1.2	Parâmetros do Refinamento de Rietveld	71
5.2	Caracterização Morfológica por MEV	73
5.2.1	MEV	73
5.2.2	ImageJ	74
5.3	Caracterização Óptica por UV-Vis	76
5.4	Caracterização Elétrica	76
5.4.0.1	Resistividade Elétrica	76
5.4.0.2	Resistência vs Temperatura	76
5.5	Teste Sensorial de Gás	77
5.6	Teste Sensorial de Luz UV	78

III DISCUSSÕES 81

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
6.1	Propriedades Estruturais	83
6.1.1	Parâmetros de Rede	84
6.1.2	Tamanho do Cristalito e Micro deformação	85
6.1.3	Orientação de Crescimento Preferencial	86
6.2	Propriedades Morfológicas	87
6.2.1	Superfície	87
6.2.2	Espessura	89
6.3	Propriedades Ópticas	90
6.3.1	Transmitância e Absorbância	90
6.3.2	Gap de Energia	91
6.3.3	Energia de Urbach	92
6.4	Propriedades Elétricas	94
6.4.1	Resistência e Resistividade	94
6.4.2	Energia de Ativação	95
6.5	Potencial para Sensor de Gás	96
6.6	Potencial para Sensor de Luz UV	100
6.6.1	Fotocorrente	100
6.6.2	Trap Depth Energy	100

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS 103

REFERÊNCIAS 107

Parte I

Introdução

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Óxidos nanoestruturados têm desempenhado um papel importante em diversas áreas da química, física e ciência dos materiais. Nesse sentido, diversos metais (zinco, ferro, estanho, índio, cério, tungstênio, zircônio, titânio, dentre outros) são utilizados para a obtenção de uma ampla gama de óxidos (M MARTÍNEZ-ARIAS A, 2004) (SWAIN, 2020) (MOCHANE et al., 2018).

Um mesmo material na forma *bulk* e nanoestruturada pode apresentar propriedades estruturais, ópticas e elétricas distintas. A inserção de outros materiais dopantes e também o método de síntese podem gerar mudanças nas propriedades, alterando o valor do gap, a resistividade, definindo diferentes orientações preferenciais de crescimento e até mesmo levando ao surgimento de uma propriedade não presente no material na forma *bulk* (WU et al., 2017). Por exemplo, a introdução de átomos de ferro em pequenas porcentagens pode tornar um material ferromagnético à temperatura ambiente (HADIMANI; GHOSH; SIL, 2018), introduzindo uma propriedade magnética. Em resumo, materiais nanoestruturados permitem controlar suas propriedades físicas com uma certa precisão, em geral, sem demandar grandes custos de produção.

Dentre esses materiais, há o óxido de zinco (ZnO), um semiconductor do tipo *n* com gap de energia de $3,37\text{eV}$ à temperatura ambiente na forma *bulk*, o que implica na absorção de luz ultravioleta (UV) na região de 368nm por transição *band-to-band*, ou seja, da banda de valência para a de condução. Ele tem estrutura cristalina wurtzite, hexagonal, com parâmetros de rede $a = 3.25\text{\AA}$ e $b = 5.12\text{\AA}$ (NORTON et al., 2004). A resistividade elétrica pode variar entre $(5 \times 10^4) - (3 \times 10^5) \Omega.\text{cm}$ e sua condutividade ser em torno de $\approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (POLYAKOV A.Y., 2006).

Pelo seu baixo custo, não toxicidade e potencial em várias aplicações ópticas, eletrônicas e optoeletrônicas, o ZnO é um candidato adequado para a fabricação de células solares, dispositivos UV, fotocatalisadores, nanogeradores piezoelétricos e materiais antibacterianos (AL-JAWAD et al., 2019).

Uma das formas pelas quais o ZnO nanoestruturado pode ser obtido é na forma de filmes finos: uma camada de material que se estende em duas direções, mas é restrita na terceira por uma espessura que vai da escala de nanômetros (*nm*) a alguns micrômetros (μm). A vantagem desse formato é que a redução de tamanho permite modificar propriedades específicas do material, além, é claro, do baixo custo de material para fabricação. As propriedades dos filmes não dependem apenas do material, mas também da técnica utilizada em sua fabricação (PEDANEKAR; SHAIKH; RAJPURE, 2020).

Existem várias técnicas para a fabricação de filmes finos. Dentre os métodos quí-

micos, destacam-se a deposição por vapor químico, a eletrodeposição e o *spin coating*. Já entre os métodos físicos, tem-se evaporação térmica, evaporação por feixe de elétrons, *magnetron sputtering* (pulverização catódica), dentre outros. Essa última técnica é preferida devido às altas taxas de deposição e à boa reprodutibilidade dos filmes (SUCHEA et al., 2006).

Além disso, na pulverização catódica, diversos parâmetros podem ser controlados para criar filmes com diferentes propriedades, como a potência do *magnetron sputtering*, o tipo e a temperatura do substrato durante a deposição, a pressão base (antes da deposição), a pressão de trabalho (durante a deposição) dentro da câmara de *sputtering* e, por fim, o tempo de deposição. Todos esses parâmetros juntos determinam a taxa de deposição dos filmes (PUTHIYOTTIL; THANKAMANI; SAJI, 2023).

Trabalhos recentes envolvendo óxidos nanoestruturados como biossensores têm ganhado grande interesse, já que seu uso como uma ferramenta no diagnóstico médico permitiria uma avaliação rápida, não invasiva e barata, garantindo sua aplicação em saúde pública e ciências biológicas. O princípio de funcionamento se baseia na grande variedade de gases que o ser humano exala através do hálito (a matriz majoritária é composta por nitrogênio, dióxido de carbono, vapor de água e gases inertes). A detecção de certos gases endógenos (marcadores), como gases inorgânicos (NO e CO) e orgânicos voláteis (etano, pentano, amônia, acetona, etanol, tolueno), pode indicar a presença de alguma patologia específica dependendo de sua concentração (VAISHNAV; PATEL; PATEL, 2006) (AMIRI et al., 2020) (CHEN et al., 2018).

Nesse sentido, biossensores baseados em óxidos nanoestruturados podem ser utilizados na detecção de certas doenças, como câncer de pulmão e diabetes. Em pessoas saudáveis, espera-se uma concentração de acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) $\leq 0,9$ ppm, enquanto em indivíduos diabéticos essa concentração tende a ser $\geq 1,8$ ppm (RIGHETTONI; TRICOLI; PRATSINIS, 2010).

Este composto age como um intermediário na transferência de elétrons em numerosas reações essenciais de oxidação-redução. Por outro lado, nanobastões de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}$ têm sido utilizados na detecção de acetona e etanol no hálito de pessoas, correlacionando clinicamente indivíduos saudáveis e diabéticos (XING R., 2015). Isto demonstra que o uso de nanoestruturas é promissor também para aplicações como o monitoramento de pessoas que ingerem bebidas alcoólicas (uso como bafômetro) (SHIN et al., 2013) (DRMOSH et al., 2021a).

Sensores de luz UV (fotodetectores) têm tido grande aplicação na pesquisa em plasma de altas temperaturas, comunicação espacial, tecnologia de mísseis e instrumentação biomédica. O ZnO tem apresentado boa fotocondutividade à luz UV. Isto ocorre devido à energia do seu gap estar dentro da banda de espectro da luz UV. Materiais fotocondutores apresentam um aumento da condutividade elétrica quando expostos à ilu-

minação. Esse fenômeno é um resultado direto da absorção de fótons com energia maior que o *band gap* do material, gerando pares elétron-buraco (PANDA; JACOB, 2012) (HUMAYUN; KASHIF; HASHIM, 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar como pressão de trabalho durante a deposição por *magnetron sputtering* afeta as propriedades físicas de filmes finos de ZnO. E a partir deles, determinar o potencial desse material para aplicação em sensores de gás e luz UV.

2.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral, definimos os seguintes objetivos específicos:

1. Crescer filmes finos de ZnO utilizando a técnica de *magnetron sputtering*, variando a pressão de trabalho no interior da câmara para cada filme fino e realizando posteriormente tratamento térmico;
2. A partir da caracterização estrutural por difração de raios X (DRX), identificar a fase cristalina formada e, por meio do refinamento de Rietveld, medir o tamanho médio dos cristalitos, os parâmetros de rede e a micro deformação da estrutura cristalina;
3. A partir da caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), medir a espessura dos filmes finos e identificar padrões em suas superfícies;
4. A partir da caracterização óptica por espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis), obter as curvas de transmitância e absorbância, determinando o *gap* de energia e a energia de Urbach dos filmes finos;
5. Na caracterização elétrica, medir a resistência superficial dos filmes e a resistividade elétrica deles, além das energias de ativação dentro de uma dada faixa de temperatura;
6. Nos testes como sensor de gás, avaliar a sensibilidade dos filmes finos a um composto orgânico volátil em uma dada concentração;
7. Nos testes como sensor de luz UV, medir a fotocorrente produzida quando os filmes finos forem expostos à luz UV.

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 Estrutura Cristalina do ZnO

O ZnO pode se apresentar em três possíveis estruturas cristalinas, isto é, o menor conjunto de átomos que podem formar uma célula unitária. São elas: *rocksalt* e *zincblend*, com simetria cúbica, e *wurtzite*, com simetria hexagonal. Na Figura 1, tem-se a comparação entre as três estruturas. A última é a mais termicamente estável e, portanto, a mais estudada (ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2013).

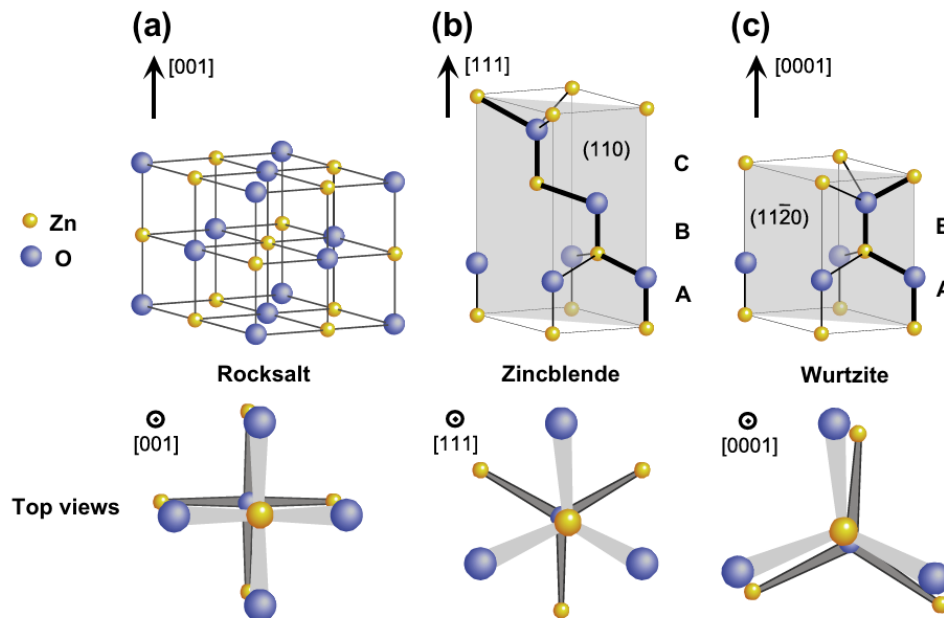


Figura 1 – Representação das três possíveis estruturas cristalinas do ZnO: a) *rocksalt*, b) *zincblend* e c) *wurtzite* (ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2013).

A estrutura *wurtzite* é formada por um arranjo *hexagonal closed packed* (*hcp*) com duas bases, uma de *Zn* e outra de *O*, ligadas entre si, com cada um formando uma ligação com três outros átomos iguais de *O* e *Zn*, respectivamente (ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2013). A Figura 2 exemplifica essa estrutura, e a Figura 3 mostra como essa organização gera uma simetria hexagonal em um prisma hexagonal.

Os parâmetros de rede, isto é, a distância entre dois átomos em uma célula unitária, para o ZnO, são apresentados na Figura 2. O parâmetro $a(\text{\AA})$ representa o tamanho da lateral do hexágono, enquanto $c(\text{\AA})$ corresponde à altura do prisma hexagonal.

Os planos cristalográficos, isto é, planos imaginários que atravessam a célula unitária e indicam a orientação com que o cristal se organiza a partir de um sistema de eixos fixado na célula, são representados por índices de *Miller*, hkl . Na Figura 3, destacam-se

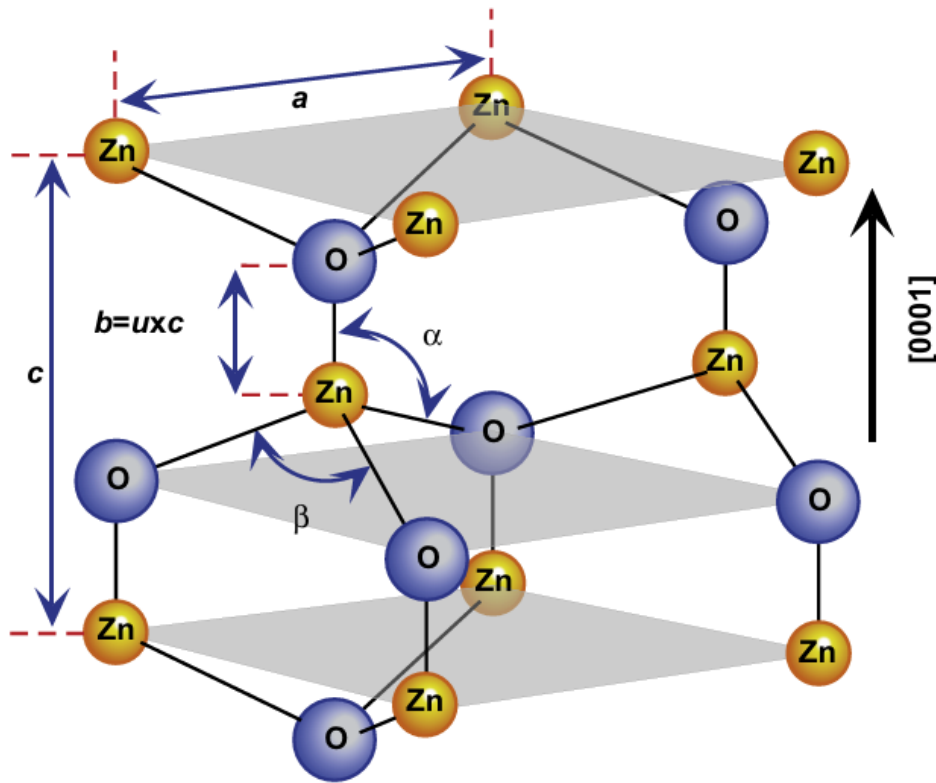


Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do ZnO, com célula unitária em um prisma hexagonal e os planos cristalográficos (SAMADI et al., 2019).

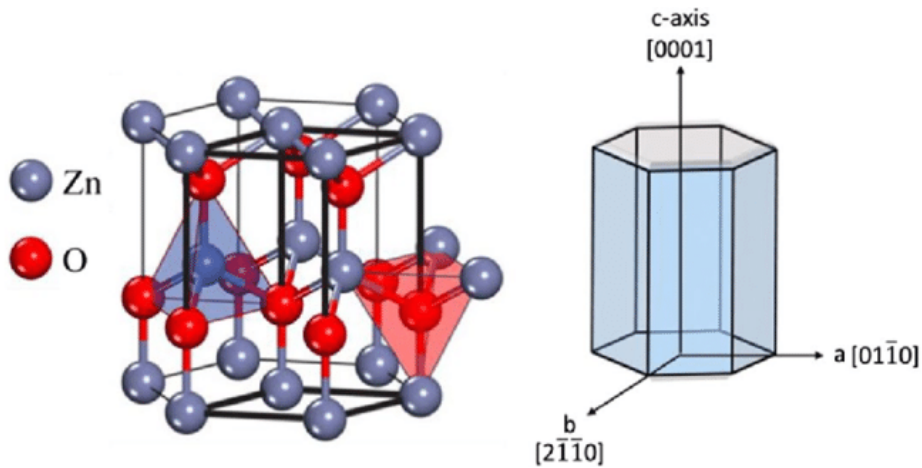


Figura 3 – Representação da estrutura *wurzite* do ZnO com os parâmetros de rede a e c (ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2013).

três planos ao longo dos eixos de orientação: $[2\bar{1}\bar{1}0]$ na direção b , $[01\bar{1}0]$ na direção a e $[0001]$ na direção c , que corresponde ao plano da base do prisma hexagonal.

Os planos cristalográficos são representados pelos índices $[hkl]$ em estruturas cúbicas, pois os vetores do plano basal, que são perpendiculares à direção c , são ortogonais entre si. No entanto, em uma estrutura hexagonal, os vetores do plano basal não são ortogonais, apresentando um ângulo de 120° entre si. Isso pode ser observado nas direções a e b na imagem à direita da Figura 3. Para lidar com essa característica, introduz-se um

novo índice, i , correspondente a um vetor no plano basal. Dessa forma, a nomenclatura dos índices de Miller na estrutura hexagonal torna-se $[hkil]$, onde h , k e i representam direções no plano basal, e l corresponde à direção ao longo do eixo c .

3.1.1 Cristalito

O cristalito é a menor estrutura cristalina que compõe a partícula de um material (NAIK; SALKER, 2023). Possui a mesma orientação cristalográfica por toda a sua extensão e, portanto, é um parâmetro estrutural. Essas estruturas podem apresentar formatos e orientações variados, conectando-se a outras por fronteiras irregulares. Assim, forma-se um sólido policristalino, que é, em geral, algumas vezes maior que o cristalito. Na Figura 4, observa-se essa comparação.

Em geral, um cristalito tem dimensões entre 1 e 100 nm. Em filmes ou em materiais *bulk*, esse sólido policristalino é geralmente chamado de grão, enquanto, em materiais em pó, é chamado de partícula. Vale ressaltar que, quando todos os cristalitos de um grão ou partícula possuem a mesma orientação, tem-se um único cristal. Nesse caso, o tamanho do cristalito é igual ao do grão ou partícula (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023).

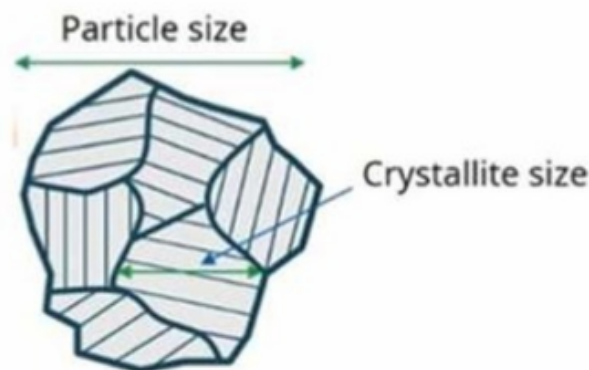


Figura 4 – Representação de uma partícula policristalina formada por cristalitos em diferentes orientações (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023).

O tamanho do cristalito pode ser medido de forma indireta por difração de raios X (DRX) ou espectroscopia *Raman*, enquanto o tamanho do grão ou partícula pode ser determinado por (MEV) ou microscopia eletrônica de transmissão. As dimensões dessas estruturas dependem dos materiais e dos processos de nucleação durante a síntese (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023).

3.1.2 Deformações na rede cristalina

A deformação na rede cristalina é um parâmetro estrutural relacionado a perturbações no arranjo do cristal. Ela pode surgir, por exemplo, da fronteira entre grãos, de vacâncias atômicas, de desordens na sequência de empilhamento dos planos cristalográficos

(*stacking fault*), entre outros fatores. Essas distorções resultam em variações nos valores dos parâmetros de rede em comparação a uma rede não deformada (YOGAMALAR et al., 2009).

3.1.3 DRX

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para estudar a estrutura cristalina de materiais inorgânicos. Através do difratograma de uma amostra, ou seja, o padrão de difração, é possível identificar as fases formadas relacionadas aos planos cristalográficos nos cristalitos. Também é possível medir os parâmetros de rede, o tamanho do cristalito e o grau de micro deformações na rede.

O princípio de funcionamento ocorre da seguinte maneira: um feixe de raios X, com comprimento de onda λ , incide sobre uma rede de planos cristalinos com distância interplanar d_{hkl} , em um ângulo θ . Os feixes refletidos por dois planos cristalinos vão apresentar um fenômeno de difração. Se a diferença entre os caminhos óticos for múltiplo inteiro do comprimento de onda $n\lambda$, haverá interferência construtiva. Assim, o feixe é refletido e tem-se um pico no difratograma. Do contrário, haverá interferência destrutiva e o feixe não será refletido (UFRGS - IF,). Isso é descrito matematicamente pela equação de Bragg 3.1 e de forma representativa pela Figura 5.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.1)$$

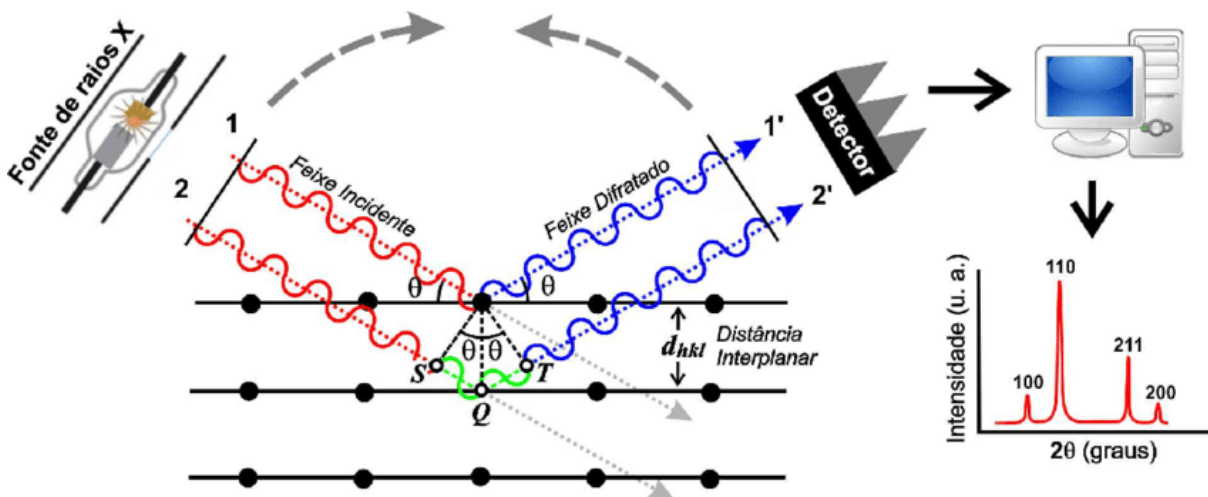


Figura 5 – Representação de uma fonte que emite um feixe de raios X em um ângulo θ , que é refletido e detectado no detector no mesmo ângulo, obedecendo à equação de Bragg para distância interplanar d_{hkl} . À direita, um exemplo de difratograma (PIMENTA; CARVALHO, 2021).

Em geral, o equipamento que realiza as medições de DRX é o difratômetro, que costuma trabalhar na geometria de Bragg-Brentano, como ilustrado na Figura 6. O feixe de raios X emitido pela fonte faz um ângulo θ com o plano da amostra, enquanto o detector

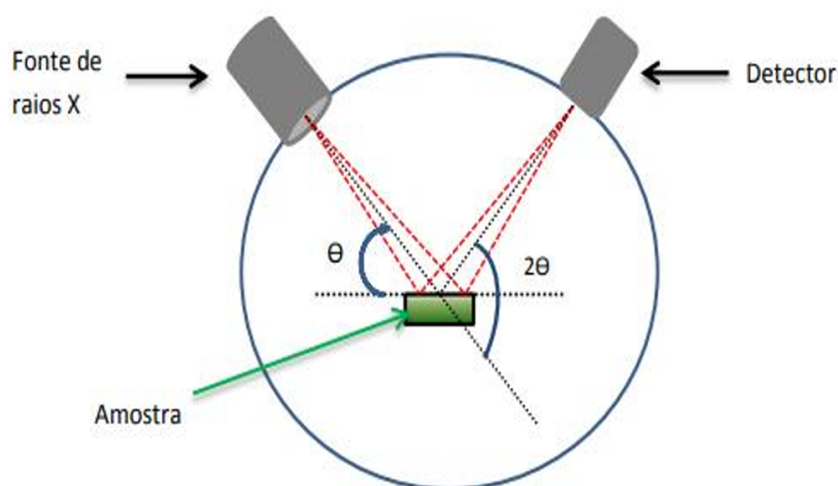


Figura 6 – Representação da configuração Bragg-Brentano, ou $\theta - 2\theta$. (NASCIMENTO-DIAS, 2021)

faz um ângulo de 2θ em relação ao feixe emitido. Esta configuração é chamada de $\theta - 2\theta$, na qual tanto a fonte quanto o detector se movem perpendicularmente ao redor do plano da amostra.

3.1.4 Refinamento de Rietveld

O método de refinamento de Rietveld é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais cristalinos. A partir do padrão de difração no difratograma, ou seja, a posição 2θ dos picos, a altura (intensidade da reflexão), e o formato do pico (largura à meia altura) podem ser usados para determinar parâmetros estruturais de um material. Por exemplo, o tamanho do cristalito e o grau de micro deformação na rede são alguns dos fatores responsáveis pelo alargamento dos picos de difração, como podemos ver na Figura 7 (Laboratório de Raios X - UFC,).

Este refinamento faz uso do método dos mínimos quadrados para ajustar um padrão de difração teórico (modelo) até que ele coincida com o padrão observado experimentalmente (Laboratório de Raios X - UFC,).

Para medir a qualidade desse ajuste, o parâmetro mais utilizado é o qui-quadrado χ^2 . No início do refinamento, o χ^2 tem um grande valor, pois o modelo ainda não está bem ajustado. Ao fim do refinamento, o χ^2 deve estar próximo de 1, indicando que o modelo está bem ajustado ao padrão de difração experimental. Quando $\chi^2 > 1$, significa que o modelo subestimou o erro padrão, o modelo está incompleto ou até mesmo inadequado. Já quando $\chi^2 < 1$, o erro padrão foi superestimado e/ou o modelo está se ajustando ao ruído no padrão de difração experimental (TOBY, 2006).

Ainda assim, em geral, o melhor modelo é aquele que visualmente se ajusta melhor ao padrão de difração experimental.

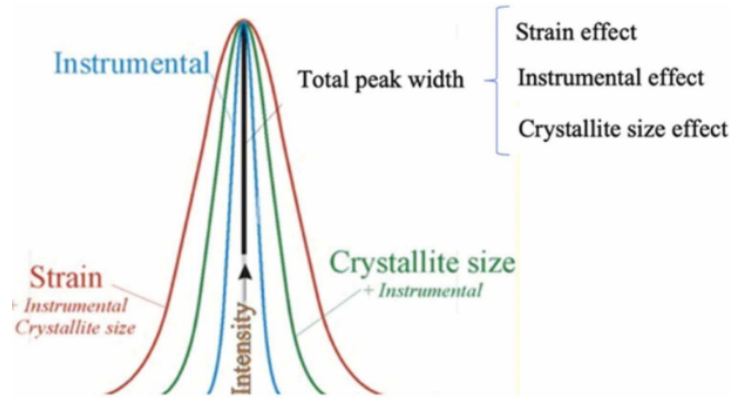


Figura 7 – Representação do alargamento gerado pelo tamanho do cristalito, micro deformações na rede cristalina e instrumentação no pico de difração. (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023)

Na Figura 8, temos um exemplo de um refinamento de Rietveld.

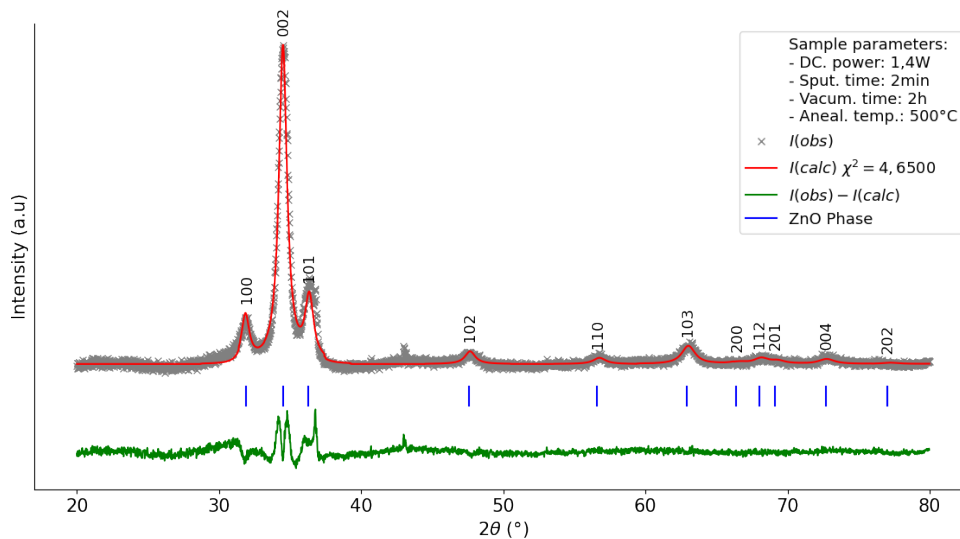


Figura 8 – Refinamento de Rietveld de um filme de ZnO. I_{obs} é o padrão de difração experimental, I_{cal} é o padrão de difração teórico gerado pelo modelo após refinamento. $I_{obs} - I_{cal}$ é a diferença entre os padrões de difração, que idealmente é uma reta, pois deve ser nula. *ZnO Phase* são os picos de difração da amostra. O χ^2 calculado pelo modelo foi de 4,65. (Fonte própria.)

3.2 Propriedades Ópticas

3.2.1 Espectroscopia UV-Vis

Para estudar as propriedades ópticas de materiais, uma das técnicas mais utilizadas é a espectroscopia. A técnica consiste em passar um feixe de luz de dado comprimento de onda através da amostra e medir a quantidade de luz que a atravessa. Quando a

luz, uma onda eletromagnética, incide sobre um material, três fenômenos físicos podem acontecer: reflexão, em que a luz incidente é refletida; absorção, em que a luz é espalhada e absorvida pelo interior ou superfície do material; e transmissão, quando a luz é pouco espalhada no interior do material e, por fim, o atravessa (EPSILON ENGINEER,). Esses três fenômenos estão representados na Figura 9.

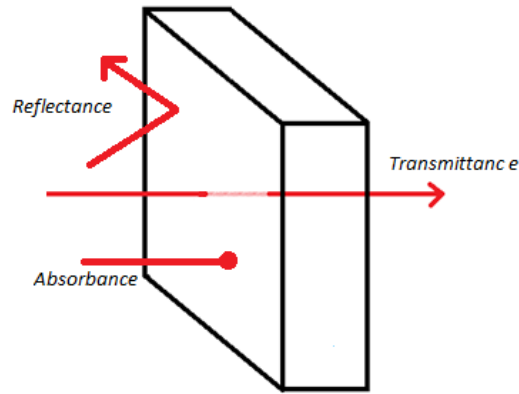


Figura 9 – Representação de um feixe de luz que incide sobre material sendo refletido, absorvido e transmitido. (EPSILON ENGINEER,)

O equipamento para realizar medidas de espectroscopia é o espectrofotômetro. Um esquema do seu funcionamento está na Figura 10. O equipamento consiste numa fonte de luz que emite do ultravioleta até o infravermelho, um monocromador para separar apenas um comprimento de onda λ , que vai chegar à amostra com intensidade I_0 e será detectado com intensidade I . Dessas duas quantidades, obtemos pela Equação 3.2 a transmitância T , que é a quantidade de luz que não foi absorvida nem refletida pela amostra. A partir desse parâmetro, encontramos a absorbância A , dada pela Equação 3.3, que é a quantidade de luz absorvida pela amostra. O que não foi nem absorvido nem transmitido foi refletido, e a quantidade relacionada é a reflectância R (EDWARDS; ALEXANDER, 2017). Portanto, ao fim, temos a relação da Equação 3.4. Ao medir esses parâmetros para cada comprimento de onda, obtemos as curvas de transmitância, absorbância e reflectância. Vemos um exemplo para o vidro na Figura 11.

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

$$A = 2 - \log_{10}[T(\%)] \quad (3.3)$$

$$R + A + T = 1 \quad (3.4)$$



Figura 10 – Diagrama de funcionamento de um espectrofotômetro: (a) Fonte de luz, (b) Lente colimadora, (c) Prisma ou rede de difração, (d) Fenda seletora, (e) Cubeta (vidro, quartzo), (f) Detector, (g) Leitor. (Ciência em Ação,)

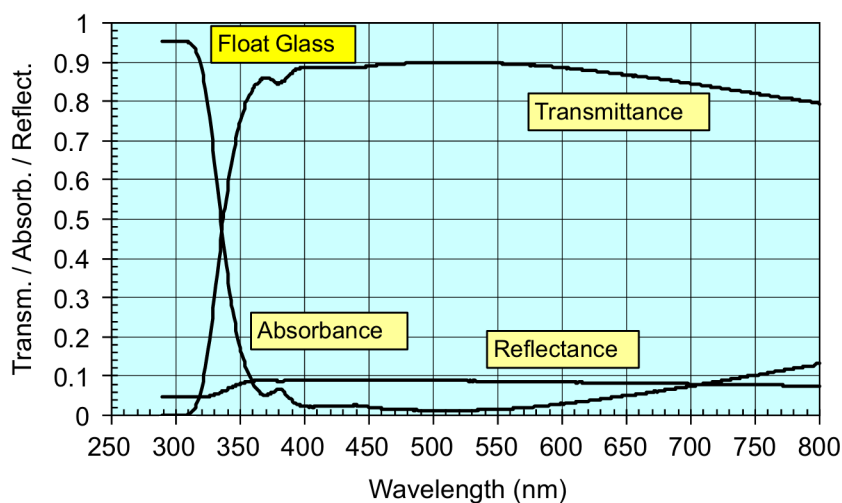


Figura 11 – Gráficos das curvas de absorbância, transmitância e reflectância do vidro no espectro de 250nm a 800nm em incidência normal (0° da superfície). (JELLE et al., 2007)

3.2.2 Gap de Energia

A banda de valência (BV) corresponde aos níveis de energia mais distantes do núcleo que estão preenchidos por elétrons. Já a banda de condução (BC) contém os níveis de energia permitidos mais distantes do núcleo, acima da energia de Fermi. A *energia de Fermi* é a energia máxima que um elétron pode ter a uma dada temperatura. O *gap* de energia é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

Existem dois tipos de *gap*: direto e indireto. Em materiais com *gap* direto, o elétron pode saltar da BV para a BC ao ser excitado por um fóton com energia maior ou igual ao *gap* do material. Já em materiais com *gap* indireto, o elétron precisa ser excitado por um fóton e um fônon (uma vibração na rede cristalina) para saltar da BV para a BC (YU; CARDONA, 2010). Na Figura 12 podemos ver uma representação disso.

O *gap* categoriza o tipo de material do ponto de vista da condutividade elétrica. Um semicondutor é um material com *gap* de tamanho intermediário, que se comporta como isolante a temperaturas próximas de zero Kelvin. Em temperaturas acima do ponto de fusão, a energia térmica excita alguns elétrons da BV para a BC. Em contraste, um

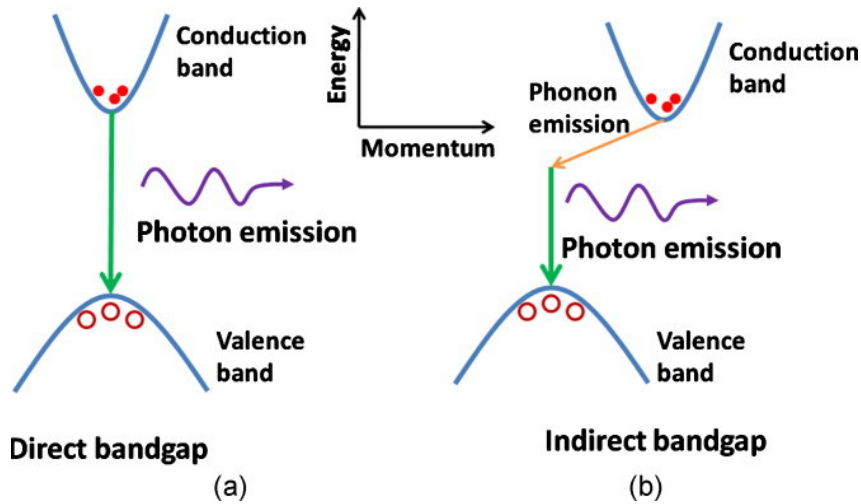


Figura 12 – Representação do *gap* de energia direto (a) e indireto (b). (SUN, 2011)

material com *gap* largo, geralmente maior que 4 eV, não apresenta comportamento semicondutor a temperatura ambiente, sendo considerado um isolante. Quando a BV e a BC se sobrepõem em algum grau, não há *gap*, e o material é condutor (YU; CARDONA, 2010). Na Figura 13 vemos uma comparação desses conceitos. Vale lembrar que a BC é responsável pelo surgimento da corrente elétrica quando um potencial elétrico é aplicado.

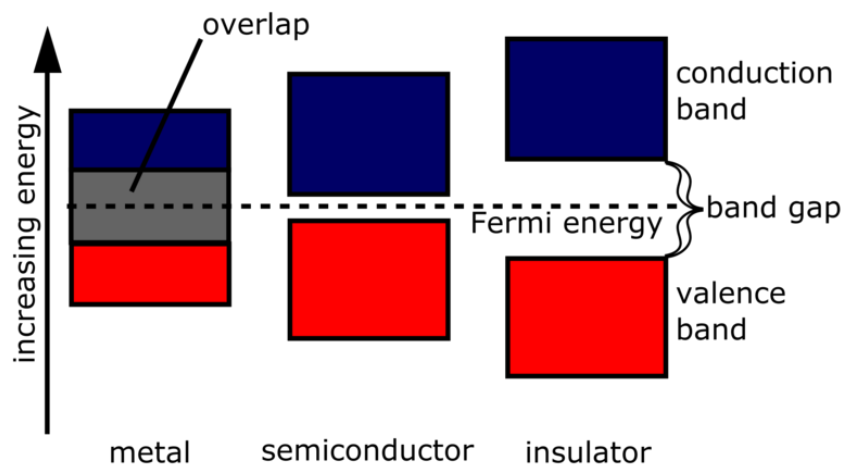


Figura 13 – Diagrama para três *gaps* de energia: condutor (metal), semicondutor e isolante.

3.2.3 Método de Tauc Plot

O método de Tauc Plot, ou gráfico de Tauc, é uma técnica amplamente utilizada para determinar o *gap* de energia E_g (eV) de semicondutores através do espectro de absorção. Isso se dá pela dependência entre energia e o coeficiente de absorção α (cm^{-1}), expresso pela relação matemática da Equação 3.5, onde $h\nu = E$ é a energia do fóton, B é um parâmetro independente da energia e γ é o fator que depende da natureza da transição eletrônica, sendo igual a 1/2 e 2 para *gap* direto e indireto, respectivamente.

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (3.5)$$

O coeficiente de absorção α pode ser determinado pela Equação 3.6, onde A (em unidades arbitrárias, u.a.) é a absorbância e $d(\text{cm})$ é a espessura da amostra.

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (3.6)$$

Na Figura 14, temos exemplos gráficos de Tauc. Trata-se de um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ (eixo vertical) versus $h\nu$ (eixo horizontal). A extrapolação da região linear da curva com o eixo horizontal intersecta o valor estimado para o *gap* de energia (MAKULA; PACIA; MACYK, 2018). Essa região mostra o aumento da absorção de fótons com a energia, comportamento típico de um material semiconductor (JUBU et al., 2024).

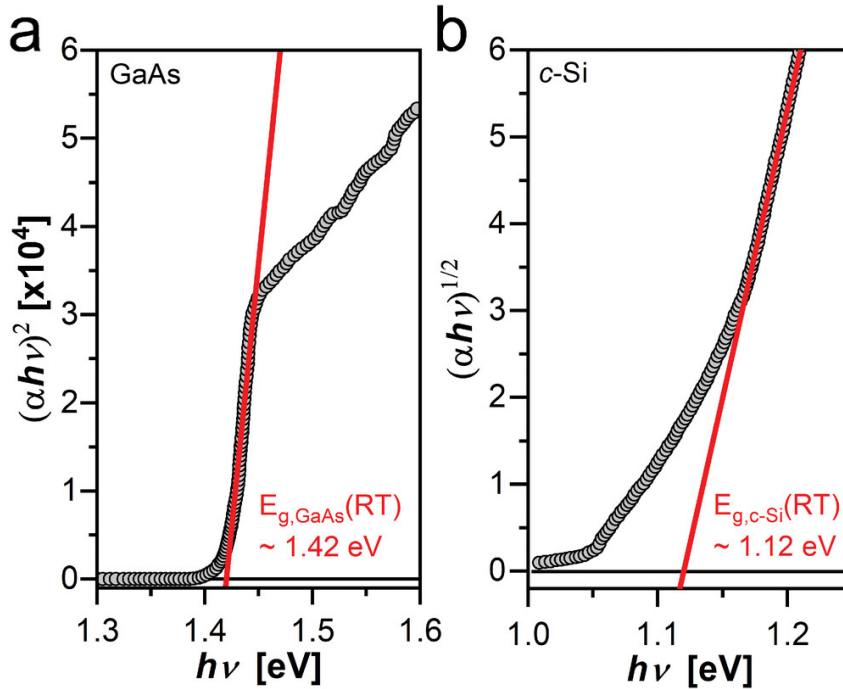


Figura 14 – a) Gráfico de Tauc para estimar o *gap* direto do semiconductor GaAs e b) o *gap* indireto do silício cristalino.

3.2.4 Energia de Urbach

O gráfico de Tauc descrito na seção anterior descreve bem a estrutura eletrônica de elétrons que fazem a transição da BV para a BC de um semiconductor perfeito, sem defeitos na estrutura cristalina. A maioria dos semicondutores possui defeitos na estrutura e/ou são policristalinos, ou seja, não são cristais perfeitos (KLEIN et al., 2023).

Essas variações geram uma borda de decaimento exponencial na curva de absorção para energias menores, o que implica na absorção de fótons com energia menor que o *gap*,

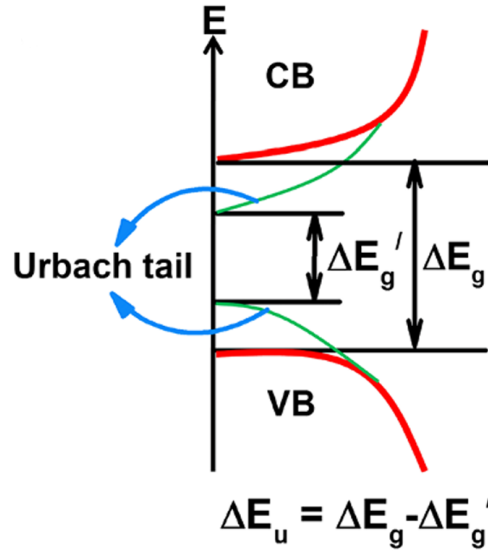


Figura 15 – Diagrama da borda de Urbach. (CHOUDHURY; DEY; CHOUDHURY, 2013)

($E < E_g$). Isso só ocorre devido à presença de elétrons próximos à BV (pouco acima) e à BC (pouco abaixo). A largura da borda de Urbach na curva de absorção está relacionada à energia de Urbach do material E_U . Quanto maior for E_U , maior será a largura da cauda. Além disso, E_U também é dependente da temperatura, assim como o E_g . A energia de Urbach é descrita pela Equação 3.7, onde α_0 é uma constante de absorção. Essa relação descreve a transição de elétrons da BV para a cauda de absorção da BC. Na Figura 15, vemos uma representação da extensão da borda de Urbach nas BC e BV.

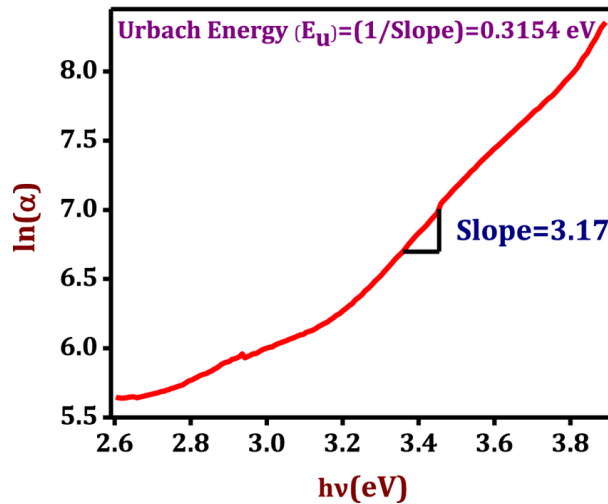


Figura 16 – Exemplo de Urbach Plot para estimar o valor da energia de Urbach. (SAMBATH et al., 2020)

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_U}\right) \quad (3.7)$$

De forma análoga ao gráfico de Tauc, o gráfico de Urbach é feito com gráfico de $\ln(\alpha)$ (eixo vertical) versus $h\nu$ (eixo horizontal). O valor de E_U vai ser o inverso do coeficiente angular do ajuste linear da seção reta da curva de absorção em função da energia (CAGLAR; ILICAN; CAGLAR, 2009). Um exemplo disso está na Figura 16.

3.3 Propriedades Elétricas

A condutividade elétrica $\sigma(\Omega^{-1}.cm^{-1})$ é o parâmetro que quantifica a habilidade de um material carregar corrente elétrica quando é aplicada uma diferença de potencial (voltagem). A partir dela, os materiais podem ser classificados como isolante $\sigma < 10^{-8}\Omega^{-1}.cm^{-1}$, semicondutor $10^{-8}\Omega^{-1}.cm^{-1} < \sigma < 10^2\Omega^{-1}.cm^{-1}$ e metal $\sigma > 10^2\Omega^{-1}.cm^{-1}$ (SHARAF, 2020). De forma análoga, a resistividade elétrica $\rho(\Omega.cm)$ é a propriedade relacionada à resistência que um material oferece à passagem de corrente elétrica (CHANDRAN et al., 2023). A resistividade e a condutividade se relacionam pela Equação 3.8. Na Figura 17, temos uma escala de comparação da condutividade e resistividade de materiais isolantes, semicondutores e metais.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.8)$$

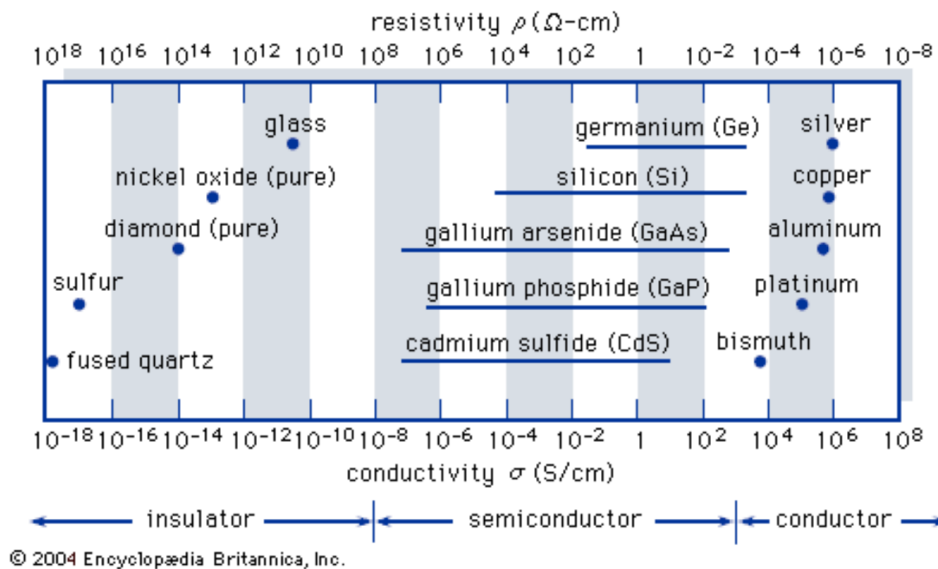


Figura 17 – Escala de comparação da condutividade e resistividade de materiais isolantes, semicondutores e metais. (Encyclopedia Britannica,)

3.3.1 Método de Van der Pauw

O método de Van der Pauw, ou método das quatro pontas, é uma técnica amplamente utilizada para medir resistividade e resistência superficial de materiais com duas dimensões, ou seja, quando a largura e o comprimento são muito maiores que a espessura.

A técnica funciona para qualquer geometria, no entanto, é preferível que a amostra seja simétrica. As medidas são feitas com eletrodos ôhmicos, com a menor área de contato possível (KOON; KNICKERBOCKER, 1992), colocados nas extremidades da amostra, como mostrado na Figura 18.

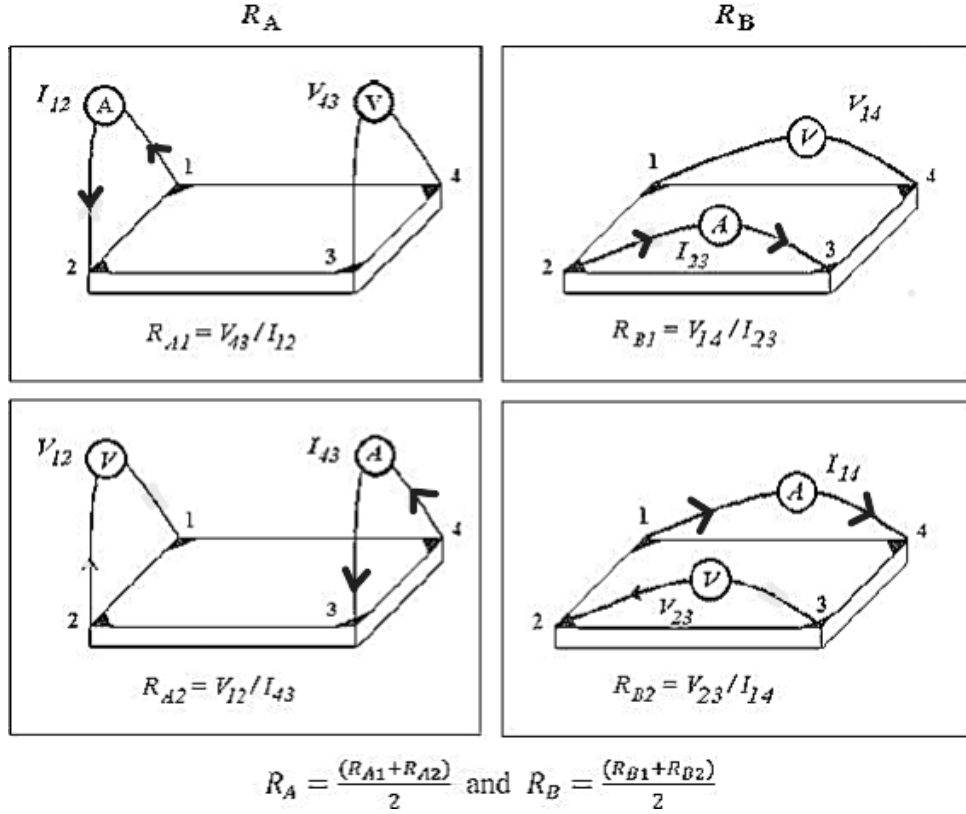


Figura 18 – Representação da configuração Van der Pauw em uma simetria quadrada. (CRUZ; ROCHA; VIANA, 2017)

De acordo com a Figura 18, os contatos nas quinas do quadrado são numerados de 1 a 4 no sentido anti-horário. Na corrente I_{12} , o contato 1 é polo positivo e o contato 2 é polo negativo, enquanto a tensão V_{43} é medida nos contatos 3 e 4. Assim se segue para a corrente e tensão I_{43} e V_{12} . Usando a Lei de Ohm, encontramos a resistência para as duas medidas, $R_{A1} = V_{43}/I_{12}$ e $R_{A2} = V_{12}/I_{43}$. A média das duas resistências é chamada de resistência vertical $R_A = (R_{A1} + R_{A2})/2$. De forma análoga, a resistência horizontal $R_B = (R_{B1} + R_{B2})/2$, em que $R_{B1} = V_{14}/I_{23}$ e $R_{B2} = V_{23}/I_{14}$. Por fim, a resistência do material $R(\Omega)$ é a média das medidas horizontais e verticais, $R = (R_A + R_B)/2$ (CRUZ; ROCHA; VIANA, 2017). A resistência superficial R_S é dada pela Equação 3.9.

$$R_S = \frac{\pi R}{\ln(2)} \quad (3.9)$$

A resistividade $\rho(\Omega.cm)$ do material a partir do método de Van der Pauw é acessada pela Equação 3.10, onde f é um fator de correção que pode ser determinado pelo gráfico da

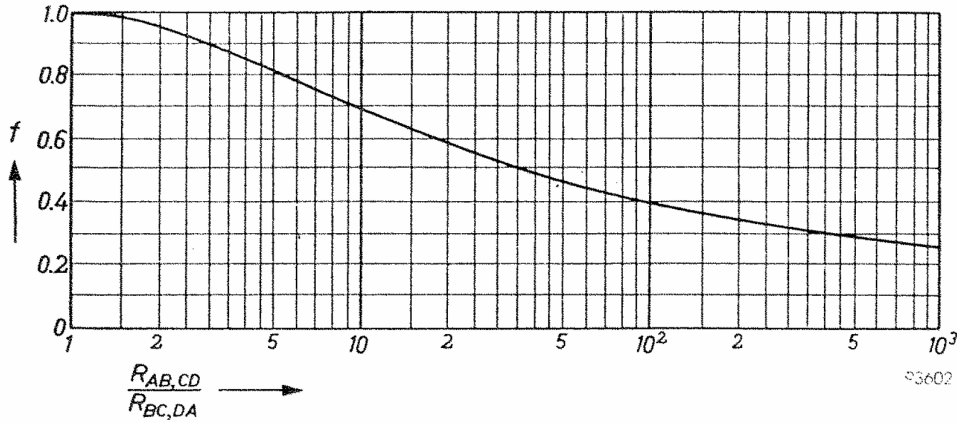


Figura 19 – Fator de correção f para a resistividade medida a partir do método de Van der Pauw. (PAUW, 1958)

Figura 19 em função da razão entre as resistências vertical e horizontal R_A/R_B (PAUW, 1958) e d a espessura do material.

$$\rho = \frac{\pi R d}{\ln(2)} f \left(\frac{R_A}{R_B} \right) = R_S d \quad (3.10)$$

3.3.2 Energia de Ativação

Materiais semicondutores diminuem seu *gap* de energia com o aumento da temperatura. O aumento de temperatura aumenta a amplitude das vibrações atômicas na estrutura cristalina, o que, por sua vez, aumenta a distância entre as interações interatômicas. A interação entre os fônons da rede e os elétrons livres da BV diminui o *gap* de energia (YU; CARDONA, 2010).

Em condutores, o aumento de temperatura leva a um aumento da resistência elétrica. Em contraste, em semicondutores, o aumento de temperatura, diminui a resistência elétrica, ou seja, aumenta o número de elétrons livres na BC (Inquivix Technologies,).

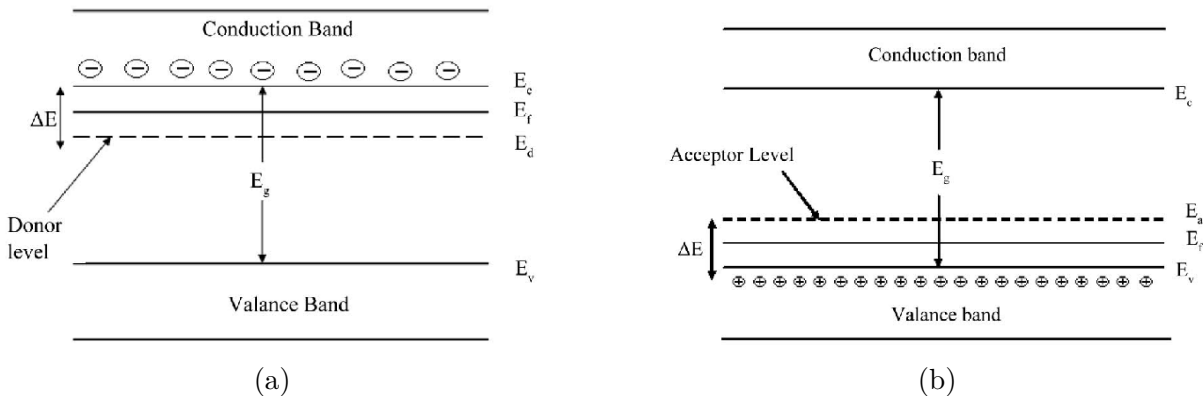


Figura 20 – Diagrama de banda de um semicondutor do tipo n (a) e de um semicondutor do tipo p (b).

A energia de ativação E_a mede a energia térmica necessária para excitar elétrons de níveis doadores para a BC ($E_c - E_d$) ou de níveis aceitadores para a BV ($E_a - E_v$), para semicondutores do tipo n e p , respectivamente.

Níveis doadores são formados por alguns átomos da rede cristalina que possuem um ou mais elétrons na BV em comparação com o restante dos átomos da rede. Esse elétron extra ocupa um nível de energia próximo à BC e pode ser facilmente excitado para essa banda. Em contraste, um nível aceitador surge com átomos na rede que possuem um ou menos elétrons na BV. Esse nível de energia fica próximo à BV e age como um buraco para recombinação de elétrons excitados.

A Figura 20 mostra o diagrama de bandas e os níveis. A relação entre resistência elétrica e temperatura é dada pela Equação 3.11, onde R é a resistência elétrica, R_0 é uma constante, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

$$R = R_0 \exp \left(- \frac{E_a}{2kT} \right) \quad (3.11)$$

Uma maneira simples de medir a energia de ativação é pelo gráfico de Arrhenius, com $\ln(R)$ no eixo vertical e $1/T$ no eixo horizontal. A partir da inclinação da seção linear do gráfico, encontra-se a energia de ativação E_a , a partir da relação da Equação 3.12 (MISRA S.K., 2016) (SRIVASTAVA, 2012). Na Figura 21, temos um exemplo de gráfico de Arrhenius de um semicondutor com duas energias de ativação, respectivamente relacionadas às duas seções lineares.

$$\ln(R) = \ln(R_0) - \frac{\Delta E}{2kT} \quad (3.12)$$

3.4 Funcionamento de um Sensor de Gás

O mecanismo de sensibilidade dos sensores de gás se baseia na mudança de resistência dos materiais devido à presença de determinados gases. Quando um óxido semicondutor do tipo n interage com o gás oxigênio O_2 presente no ar, ele é adsorvido na superfície dos grãos do material sensor. Neste processo, o O_2 pode se transformar em três íons negativos (O_2^- , O^- e O^{-2}), dependendo da temperatura (DRMOSH et al., 2021b).

Devido à alta eletronegatividade do oxigênio, ou seja, sua tendência a atrair elétrons, ele age como nível aceitador, sequestrando-os da banda de condução do semicondutor tipo n . Ocorre, então, uma reação de oxidação. Assim, há uma diminuição do número de portadores livres de carga na superfície do material.

Isso, portanto, aumenta a barreira de potencial (barreira de Schottky) entre os grãos do material, criando uma região de depleção que dificulta a passagem de elétrons na

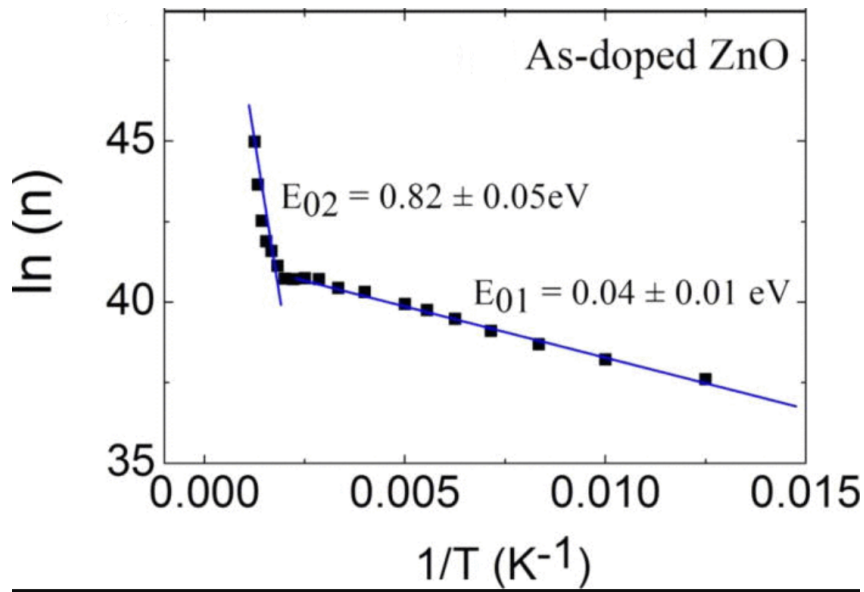


Figura 21 – Exemplo de um gráfico de Arrhenius com duas energias de ativação. (CAI et al., 2013)

superfície, ou seja, aumenta a resistência elétrica. Na Figura 22, temos uma representação disso.

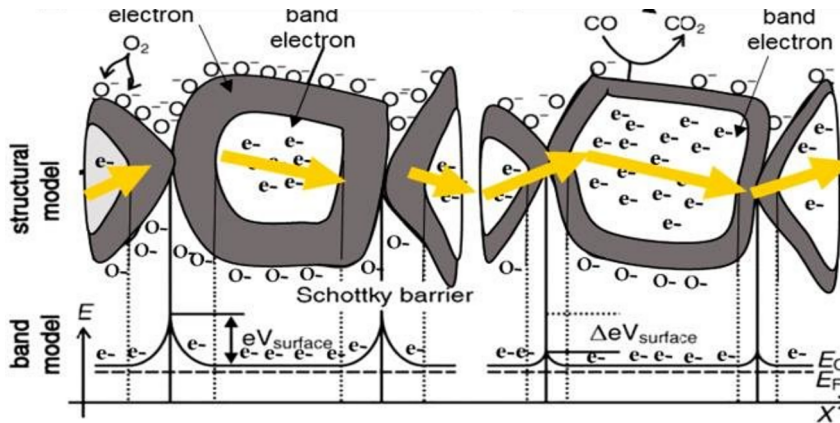
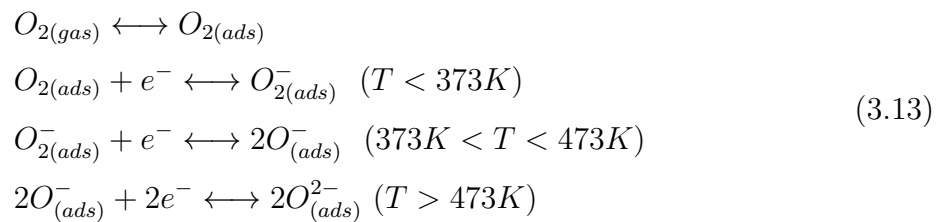


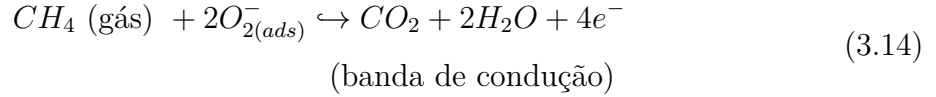
Figura 22 – Barreira de Schottky entre os grãos de um material. (ASRI et al., 2021)

Da relações da Equação 3.13, podemos inferir que quanto maior a temperatura, mais íons de oxigênio são adsorvidos na superfície, tornando o material mais resistivo.



Quando um gás redutor como o metano CH_4 , que tem a tendência de doar elétrons (ou seja, age como nível doador), interage com os íons de oxigênio adsorvidos, ocorre

uma reação de redução descrita pela Equação 3.14 (BASU et al., 2008). Após isso, os oxigênios devolvem os elétrons sequestrados para a banda de condução. Assim, aumenta-se o número de portadores livres de carga no material, e consequentemente a resistência elétrica diminui.



A performance do sensor de gás é medida pela sua *resposta*(%), que é dada pela Equação 3.15, onde R_a é a resistência do material na presença de ar/oxigênio e R_g é a resistência do material na presença do gás redutor. As reações de oxidação e redução no material sensor, que resultam no aumento ou diminuição da resistência elétrica, são medidas ao longo do tempo. Na Figura 23, vemos um exemplo do gráfico, onde se percebe a redução da resistência elétrica na presença do gás (*Test gas on*) e seu crescimento quando o gás é removido (*Test gas off*). Outro parâmetro importante para sensores de gás é o tempo de resposta τ_{res} e o tempo de recuperação τ_{rec} , que são, respectivamente, o tempo para a resistência saturar 90% com ar e com o gás redutor, respectivamente. A saturação pode ser interpretada como um crescimento ou diminuição linear da resistência.

$$Resposta = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (3.15)$$

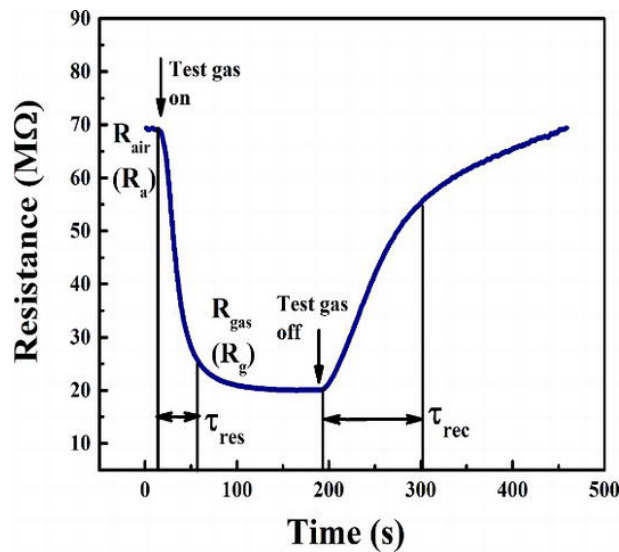


Figura 23 – Resistência elétrica em função do tempo na presença do ar e do gás redutor. (BHOWMICK et al., 2020)

3.5 Sensor de Luz

3.5.1 Fotocorrente

O mecanismo de funcionamento de um sensor de luz é a fotodetecção. O processo é governado pela adsorção e desadsorção de oxigênio na superfície do material sensor. Quando o sensor está no escuro e submetido a um potencial elétrico, moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície do material e, devido à sua alta eletronegatividade, capturam os elétrons da BC. Como resultado, os íons de oxigênio geram uma região de depleção, o que reduz a condutividade elétrica.

Quando o material sensor é exposto à luz, fótons de energia maior que o *gap* de energia do material ($h\nu \geq E_g$) excitam elétrons da BV para a BC. Isso gera pares elétron-buraco ($e^- - h^+$). Os buracos são movidos para a superfície pelo potencial elétrico, onde se recombinam com os elétrons adsorvidos pelos íons de oxigênio, que, consequentemente, se desprendem da superfície do material. Ao mesmo tempo, os elétrons excitados contribuem para o aumento da condutividade elétrica no material (ABD-ALGHAFOUR; KADHIM; NAEEM, 2021). Como resultado, uma fotocorrente é gerada proporcional à intensidade da radiação sobre o sensor. Podemos visualizar isso na Figura 3.17 e Equação 3.17.

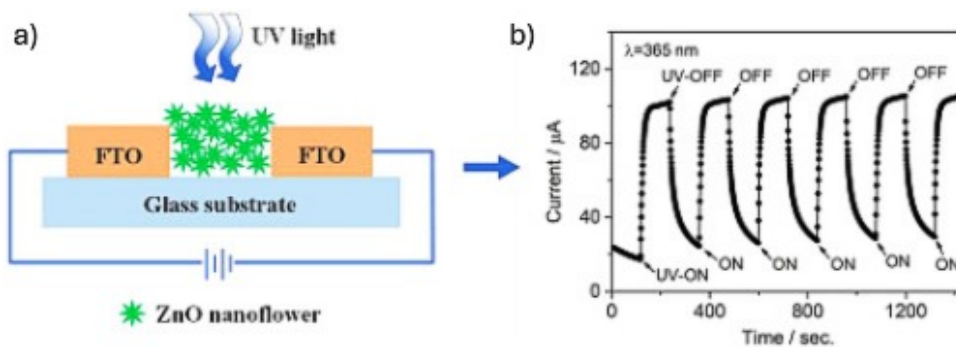
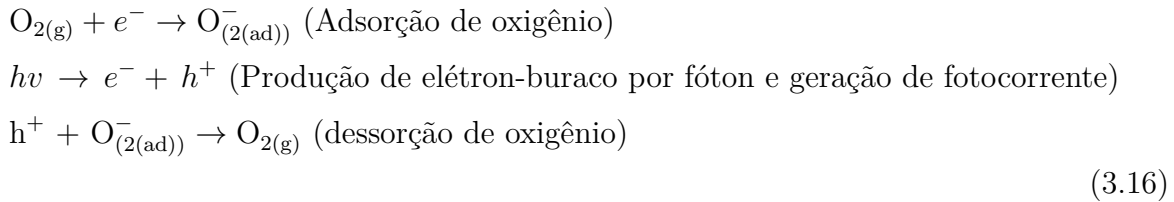


Figura 24 – a) Representação de um sensor de luz. b) Gráfico da fotocorrente em função do tempo. (WU et al., 2021)

O valor máximo de fotocorrente é chamado de corrente de saturação. A sensibilidade do sensor de luz pode ser dada pela razão da corrente I_{dark} no escuro pela corrente I_{light} na presença da luz, como mostrado na Equação 3.17.

$$S(\%) = \frac{I_{\text{light}}}{I_{\text{dark}}} \times 100 \tag{3.17}$$

3.5.2 Trap Depth Energy

Existem dois tipos principais de defeitos pontuais, ou seja, que se referem apenas à posição dos átomos na estrutura cristalina. A vacância ocorre quando um átomo deixa de ocupar seu respectivo espaço, deixando-o vazio. O interstício ocorre quando um átomo ocupa um espaço vazio fora da estrutura cristalina. O defeito de substituição ocorre quando impurezas como átomos de outros elementos são introduzidos na estrutura cristalina do material. Podemos observar isso na Figura 25.

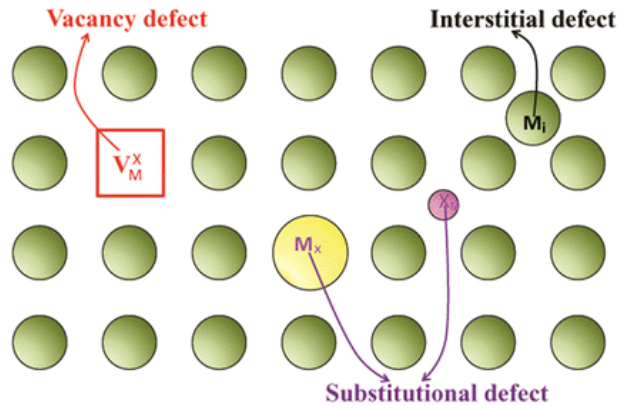


Figura 25 – Representação de defeitos pontuais na estrutura cristalina: vacância, interstício e substituição (ZHANG, 2017)

Esses defeitos na estrutura cristalina geram níveis entre a BV e a BC, níveis aceitadores e doadores, também conhecidos como estados armadilha (*trap states*). Podemos ver um exemplo disso na Figura 26 para o ZnO, onde os principais defeitos são vacâncias de zinco (V_{Zn}) e oxigênio (V_O), e interstícios de zinco (Zn_i) e oxigênio (O_i). V_O e Zn_i são níveis doadores de elétrons, enquanto V_{Zn} é um nível aceitador, sendo V_{Zn} e V_O os defeitos mais predominantes no ZnO.

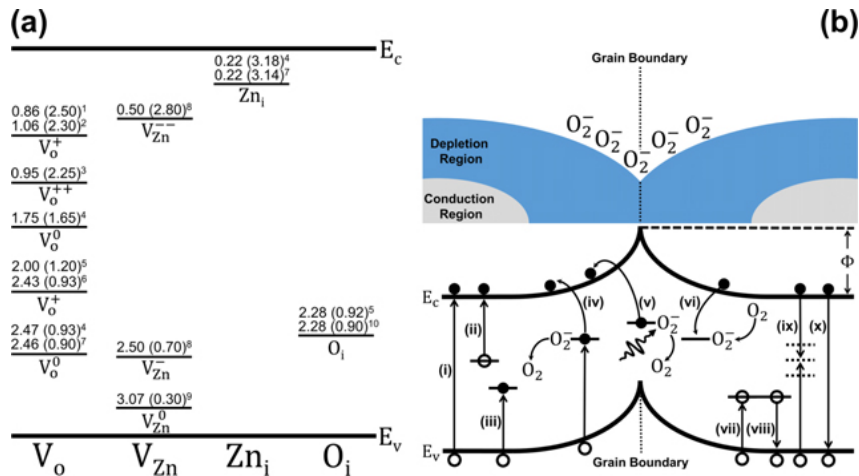


Figura 26 – a) Representação dos defeitos eletrônicos no ZnO. b) Transições eletrônicas que podem ocorrer do sentido BV para BC e vice-versa. (WOJCIK et al., 2020)

Quando um semiconductor com defeitos, como o ZnO, é irradiado por fótons com energia menor que o *gap*, uma fotocorrente pode ser gerada, pois a diferença de energia entre os defeitos e a BC é menor que o *gap*. O processo inverso também ocorre: elétrons da BV podem ser recapturados por defeitos eletrônicos ao invés de ir para a BC. Nestes casos, os elétrons apenas alternam entre defeitos e a BV ou BC.

Tudo isso se reflete nas medidas de fotocorrente. Os sensores apresentam uma resposta rápida ou lenta, dependendo da profundidade dos defeitos em relação à BC, e uma recuperação rápida ou lenta. Na Figura 27 a), vemos no gráfico uma rápida resposta (aumento da fotocorrente) devido à transição dos elétrons da BV diretamente para a BC, enquanto a resposta lenta envolve transições entre os defeitos e a BV. De forma análoga, no gráfico da Figura 27 b), observamos uma recuperação rápida (queda da fotocorrente) devido à adsorção de oxigênio na superfície do material e uma recuperação lenta causada pelas transições entre os defeitos e a BV (WOJCIK et al., 2020).

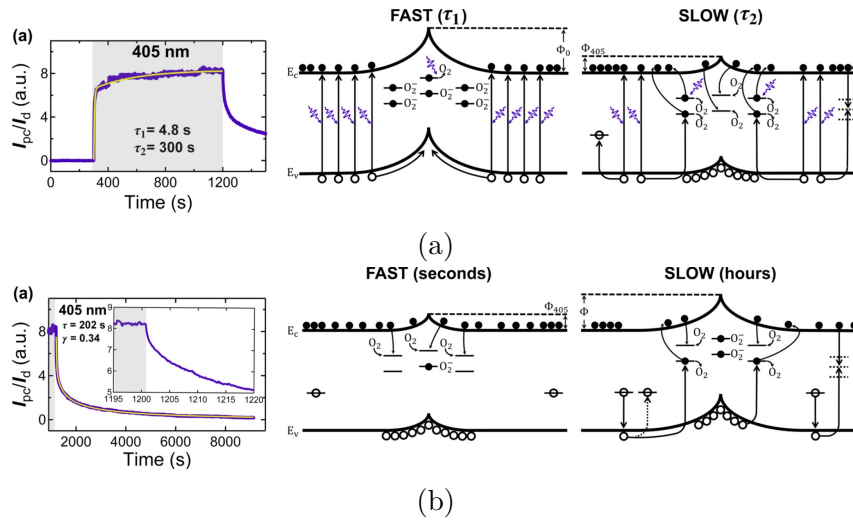


Figura 27 – a) Gráfico de fotocorrente e diagrama de bandas do ZnO para resposta rápida e lenta do sensor na presença de luz UV. b) Gráfico de fotocorrente e diagrama de bandas do ZnO para recuperação rápida e lenta do sensor sem presença de luz UV. (WOJCIK et al., 2020)

A partir do gráfico de fotocorrente em função do tempo, podemos determinar o tempo de resposta e recuperação, ou seja, o tempo necessário para a fotocorrente saturar em 90%, na presença e ausência de luz.

A profundidade dos defeitos em relação à BV pode ser estimada a partir da curva de decaimento exponencial da fotocorrente, que pode ser ajustada por:

$$i(t) = i_0 e^{-\mathcal{P}t}$$

onde $i(t)$ é a fotocorrente em qualquer momento, i_0 é a fotocorrente no momento em que a luz deixa de irradiar o sensor, e \mathcal{P} é a probabilidade de o elétron escapar do

defeito (estado armadilha, *trap state*). Como os elétrons possuem uma distribuição térmica de Maxwell, a probabilidade de um elétron escapar de um defeito com profundidade de energia E_{trap} da BV, a uma temperatura T , é dada por:

$$\mathcal{P} = s e^{-E_{trap}/kT}$$

onde k é a constante de Boltzmann e s é a frequência com a qual o elétron tenta escapar do defeito. Para o ZnO, a frequência s fica entre 10^9 Hz e 10^{11} Hz à temperatura ambiente. Combinando essas duas relações, temos:

$$E_{trap} = kT \left[\ln(s) - \ln \left(\frac{i_0}{i} \cdot t \right) \right] \quad (3.18)$$

Na Figura 27, temos dois processos que geram um decaimento exponencial rápido e lento na curva de recuperação da fotocorrente. Portanto, a curva é melhor ajustada por uma função bi-exponencial, como mostrado na Equação 3.19, onde A_0 , B_0 e C_0 são constantes, t_0 é o momento em que a luz deixa de irradiar o sensor, e τ_1 e τ_2 são as constantes de rápida e lenta recuperação.

$$i(t) = A_0 + B_0 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} + C_0 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}} \quad (3.19)$$

Assim, podemos reescrever a equação para a profundidade de energia do defeito na forma da Equação 3.20, onde E_{trap}^1 é a profundidade de energia do defeito que gera a rápida recuperação para $\tau_i = \tau_1$ e E_{trap}^2 é a profundidade de energia do defeito que gera a lenta recuperação para $\tau_i = \tau_2$.

$$E_{trap} = kT [\ln(s) - \ln(\tau_i)] \quad (3.20)$$

Parte II

Metodologia

4 SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE ZnO

4.1 Preparação dos Substratos

As amostras foram fabricadas no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética (LSNCM) no Instituto de Física (IF) da Universidade de Brasília (UnB).

O corte e a limpeza dos substratos seguiram o procedimento esquematizado na Figura 28. A confecção das máscaras nos eletrodos foi realizada de acordo com o procedimento esquematizado na Figura 29.

1. As lâminas de vidro para microscopia (Cod.: 7102, Exacta), com espessura de ≈ 1 mm, foram cortadas utilizando um cortador de vidro comum nas dimensões de 1×1 cm para as caracterizações e 1×2 cm para confecção dos eletrodos para os testes sensoriais;
2. A limpeza dos substratos foi realizada em banho ultrassônico com acetona (Acetona P.A. ACS, Êxodo Científica) por ≈ 10 min e, em seguida, os substratos foram deixados secando ao ar.
3. A máscara dos eletrodos interdigitais, com dimensões de 1×2 cm, foi impressa em papel transfer utilizando tinta de carbono;
4. Os substratos foram colocados sob a impressão no papel e, em seguida, colocados sob uma placa de aquecimento a $\approx 80^\circ\text{C}$;
5. Durante o aquecimento, a tinta de carbono transferiu-se do papel para o substrato;
6. O conjunto foi retirado da placa de aquecimento e, após esfriar, o papel foi destacado do substrato, funcionando como um adesivo.

4.2 Deposição dos Filmes

4.2.1 *Magnetron Sputtering*

Sputtering DC ou pulverização catódica, é uma técnica física para deposição uniforme de materiais para recobrir uma superfície, em especial para fabricação de filmes finos. Uma vez que a técnica permite um fácil controle da espessura do material o qual quer se depositar. O processo envolve a ejeção de átomos da superfície de um material

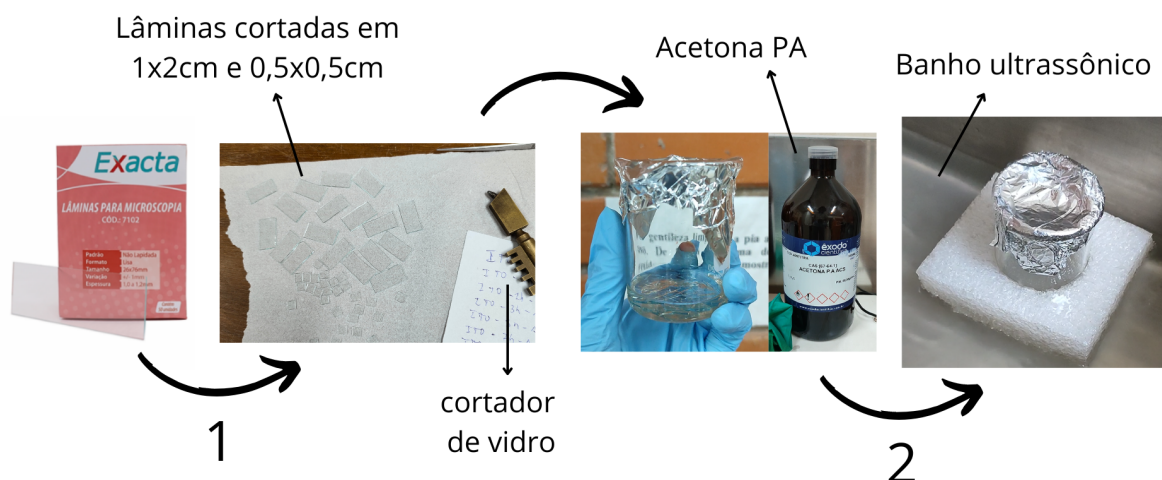


Figura 28 – Corte e limpeza dos substratos.

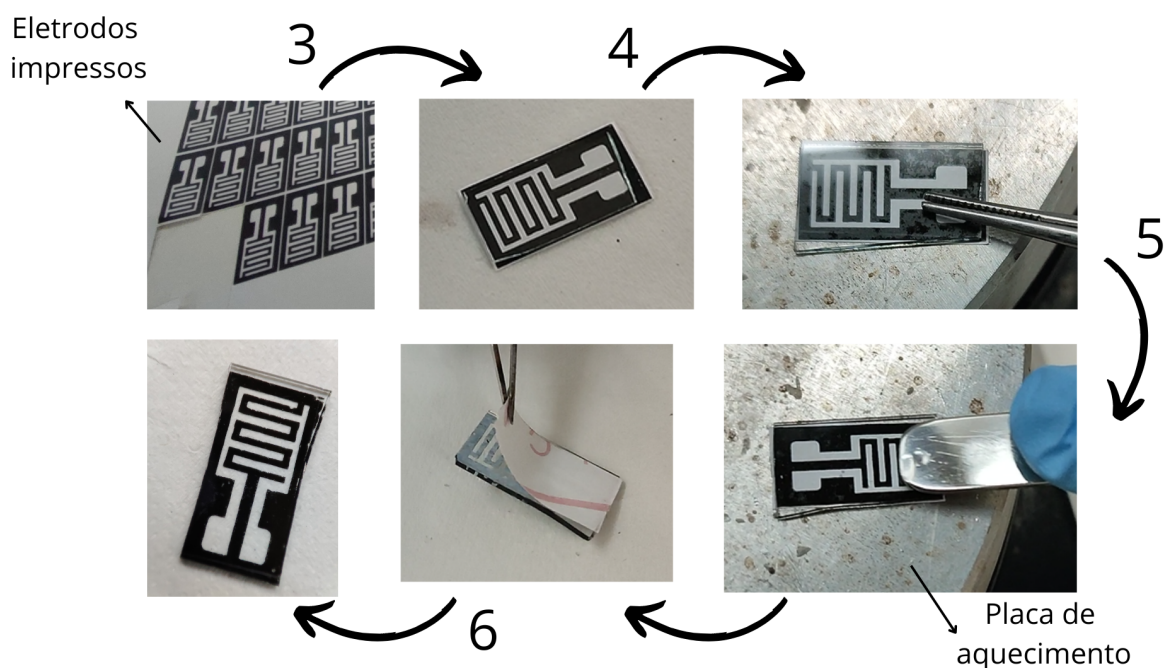


Figura 29 – Confecção das máscaras nos eletrodos.

(alvo) a partir do bombardeamento de íons energéticos, para uma superfície (GREENE, 2017). O funcionamento dá-se da seguinte forma:

Preparação

- No interior da câmara de *sputtering* é feito alto vácuo $10^{-3} - 10^{-7} \text{ mbar}$, a fim evitar evitar impurezas e outros gases como o ar durante a deposição. Além disso, o vácuo cria um livre caminho médio maior dentro da câmara. Este parâmetro é a pressão

base.

- Um gás inerte, como o argônio, é inserido no interior da câmara a uma pressão chamada de trabalho, da ordem de $10^{-2} - 10^{-4} \text{ mbar}$. A razão de ser inerte é para evitar que o gás utilizado para deposição interaja com material a ser depositado, ao contrário do *sputtering* reativo, quando além do gás inerte é inserido gases como nitrogênio e oxigênio.
- A voltagem aplicada aplicada vai depender do material do alvo. O alvo é o material ao qual se deseja depositar sob uma superfície, como um substrato (Sputtering,). Para que o *sputtering* aconteça, a energia envolvida deve ser da ordem $10 \text{ eV} - 10 \text{ KeV}$.

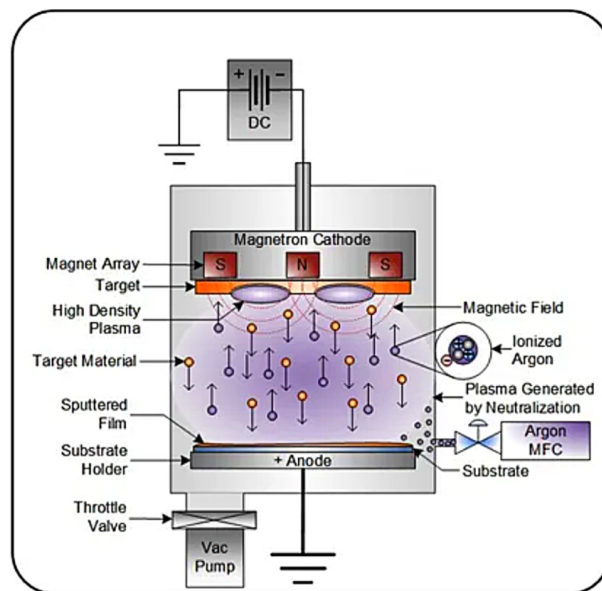


Figura 30 – Representação do processo de *magnetron sputtering*. (Semicore Equipment, Inc.,)

Deposição

- A diferença de potencial aplicada ioniza o gás argônio, deixando os núcleos de argônio positivamente carregados (Ar^+).
- Ao ser atraído pelo campo elétrico do alvo, o íon Ar^+ adquire momento, sob ação da força elétrica. Dependendo da diferença de potencial aplicada, o núcleo adquire maior ou menor momento.
- Ao atingir o alvo, o núcleo transfere momento aos átomos da superfície do alvo por meio de uma colisão elástica. Os átomos do alvo são ejetados com energia entre 3 eV e 20 eV, o que permite sua migração até o porta-amostra, depositando-se assim o material. Esse fenômeno é possibilitado pelo longo caminho livre médio criado pelo vácuo.

- Durante o processo de deposição é formado plasma.
- Uma forma de aumentar a taxa de deposição, ou seja, a taxa de colisões no alvo, é a inserção de um ímã permanente abaixo do alvo. O ímã tem a função de espiralizar as trajetórias dos elétrons e íons de argônio, o que aumenta o número de colisões do núcleo, a densidade de plasma e, por fim, a taxa de deposição. Este processo é conhecido como *magnetron sputtering* (Sputtering,).

Podemos visualizar o processo de *magnetron sputtering* na Figura 30.

4.2.2 Crescimento dos Filmes

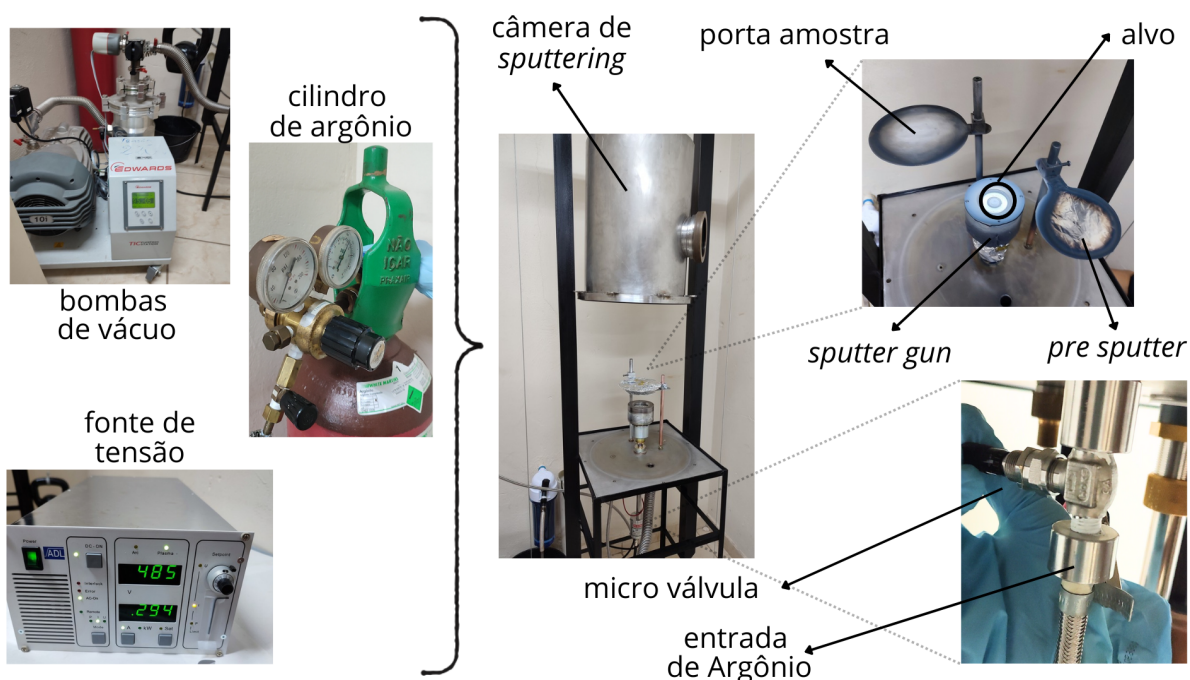


Figura 31 – Estação *sputtering* no LSNM.

Para o crescimento dos filmes, utilizamos uma estação *sputtering* montada no laboratório, conforme mostrado na Figura 31, a qual possui um canhão *magnetron*, também conhecido como *sputtering gun*, alimentado por uma fonte de alta tensão comercial. O interior da câmara de vácuo e as peças do canhão *magnetron* foram lixados e limpos com acetona, a fim de evitar contaminação por outros materiais.

Para fazer vácuo no interior da câmara de *sputtering*, utilizamos duas bombas de vácuo: uma bomba mecânica até 1×10^{-3} mbar e uma bomba turbo molecular, com capacidade de alcançar pressões menores que 1×10^{-5} mbar (TIC Pumping Station, Edwards).

Em todas as deposições, uma vez alcançada a pressão base de 2.5×10^{-5} mbar, introduz-se argônio (argônio de 99.999% de pureza, White Martins) com fluxo constante

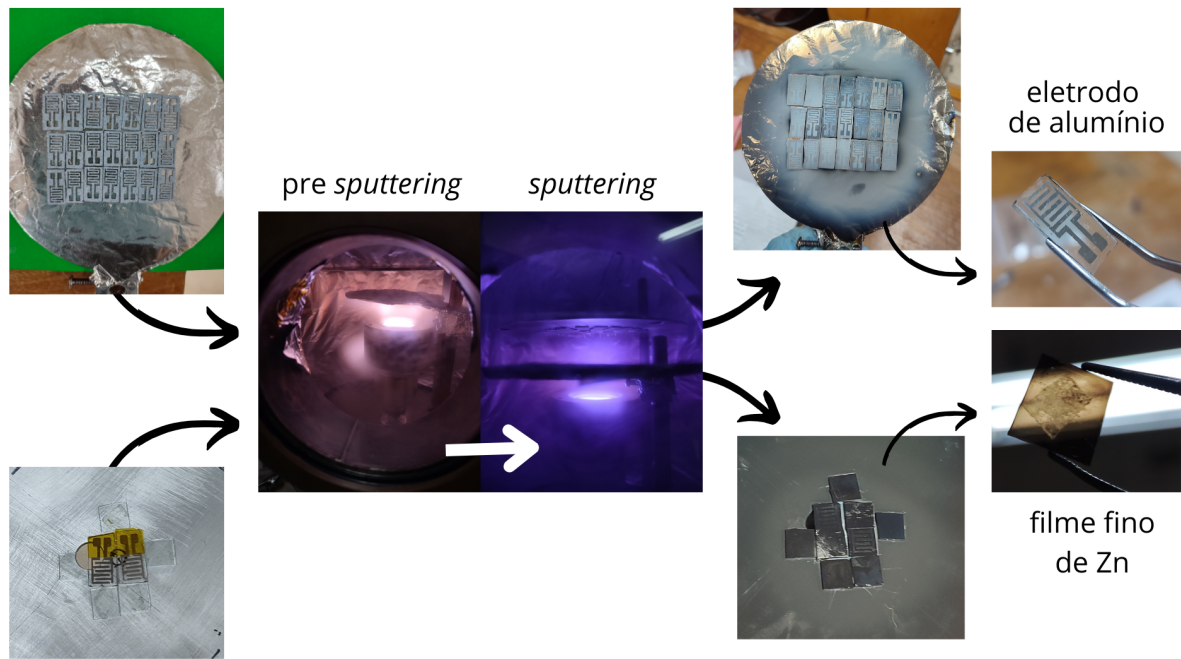


Figura 32 – Deposição de alumínio sobre máscaras dos eletrodos (parte superior da imagem) e deposição de zinco sob os substratos e eletrodos de alumínio (parte inferior da imagem).

< 20 psi do cilindro, controlando-se a pressão de trabalho variando a abertura da micro válvula.

Antes de cada deposição, foi realizado um *pre-sputtering* no alvo por um tempo superior a 10 min, com o intuito de evitar contaminação por materiais ou óxidos formados na superfície do alvo. Um aparato *shutter* impede que esta primeira camada de deposição chegue ao porta-amostra. Na Figura 31, vemos imagens da estação de *sputtering*.

Primeiro, utilizando um alvo de alumínio, foi depositado alumínio sobre as máscaras dos eletrodos. Para essa deposição, a distância entre o alvo e o substrato foi de ≈ 7.50 cm, com a pressão de trabalho de 1.1×10^{-2} mbar, a potência da fonte de tensão foi de 360 W, o *pre-sputtering* durou cerca de 20 min, e o tempo de deposição foi de 4 min. Após a deposição, a máscara dos eletrodos foi retirada com auxílio de algodão e acetona, restando apenas o eletrodo de alumínio sob o substrato de vidro.

Em seguida, utilizando um alvo de zinco metálico com 99% de pureza (Angstrom, Science Inc), foi depositado zinco sobre substratos de 1×1 cm e na parte superior dos eletrodos de alumínio, enquanto a parte inferior, onde estão os contatos do eletrodo, foi protegida com fita resistente ao calor.

Neste trabalho, variamos a pressão de trabalho no interior da câmara para cada deposição, a fim de estudar a influência deste parâmetro nas propriedades dos filmes finos. Escolhemos seis valores de pressão: 0.80, 1.50, 3.50, 5.50, 7.50, 9.50×10^{-2} mbar. Fixaram-se os seguintes parâmetros para as seis deposições: a distância entre o alvo e o

substrato foi de ≈ 10 cm, a potência foi de 50 W e o tempo de deposição foi de 13 min. Na Figura 32, vemos o processo de deposição de alumínio e zinco sobre os substratos.

4.3 Tratamento Térmico

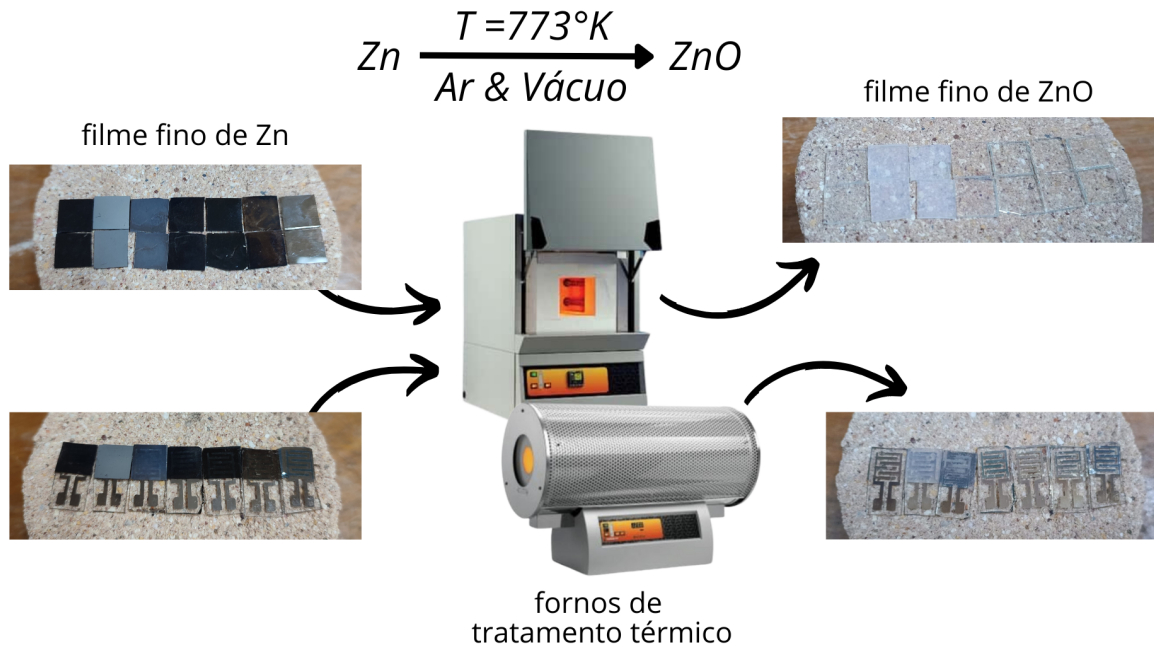


Figura 33 – Tratamento térmico dos filmes de ZnO.

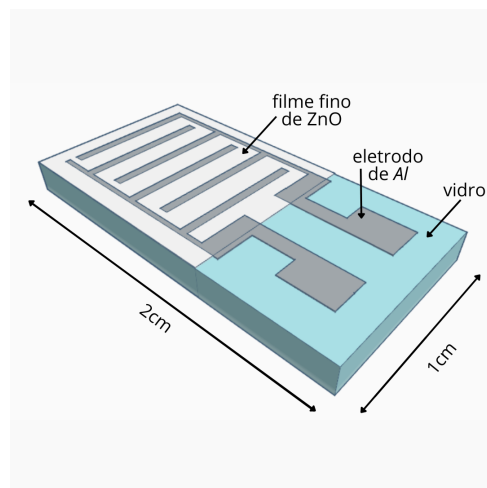


Figura 34 – Representação do eletrodo para testes sensoriais.

Os filmes finos de ZnO foram tratados termicamente a 773K em um forno tubular (Carbolite) por 2 h, primeiro em ar e depois por 2 h em vácuo de $\approx 3 \times 10^{-6}$ mbar, utilizando as mesmas bombas de vácuo mencionadas na seção anterior. O tratamento foi realizado principalmente para oxidar o zinco em óxido de zinco quando em ar e para melhorar a cristalinidade do material quando em vácuo. A oxidação pode ser facilmente

percebida pela mudança de cor dos filmes, que passam de tom escuro para transparente, como podemos observar na Figura 33. O eletrodo final para os testes sensoriais é representado na Figura 34.

5 CARACTERIZAÇÕES

5.1 Caracterização Estrutural por DRX

5.1.1 Parâmetros de Caracterização por DRX

A caracterização estrutural dos filmes finos de ZnO foi realizada por DRX, utilizando o difratômetro (Ultima IV, Rigaku), Figura 35 do Instituto de Geociências (IG) da UnB. A análise foi feita com radiação característica de cobre ($K\alpha$), na varredura $\theta - 2\theta$ de 20° a 80° , com passo de $0,02^\circ$.

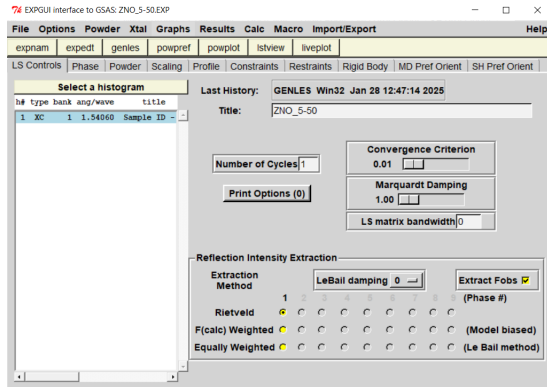


Figura 35 – Difratômetro Rigaku Ultima IV do IG UnB.

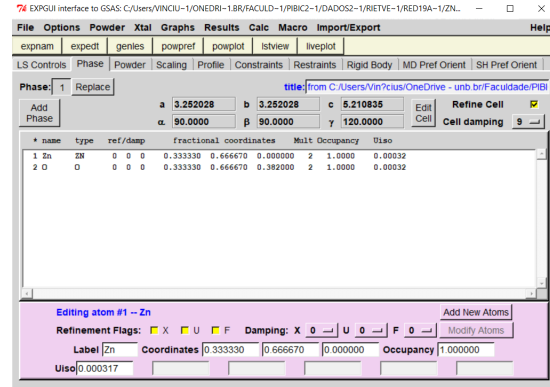
5.1.2 Parâmetros do Refinamento de Rietveld

Os dados obtidos no difratômetro foram analisados por refinamento de Rietveld utilizando o software GSAS com a interface EXPGUI (TOBY, 2001). Os parâmetros de refinamento foram:

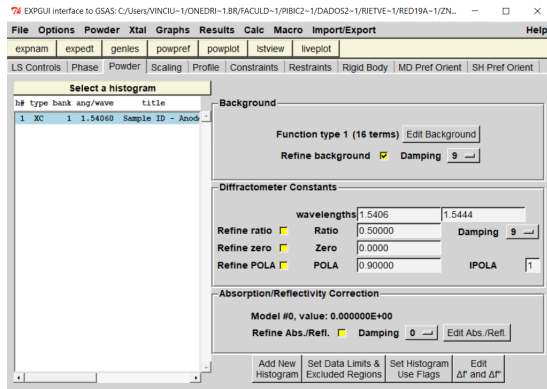
- **LS Control** (Figura 36a, *Reflection Intensity Extraction: Extract Fobs* ✓, *Rietveld 1* ✓);
- **Phase** (Figura 36b, *Refine Cell* ✓, *Cell damping: 9*; a fase cristalográfica do ZnO utilizada como referência para o refinamento foi retirada de (TOBY, 1985);
- **Powder** (Figura 36c, *Background: Function Type 1: 16 terms*, *Refine Background* ✓, *Damping: 9*, *Diffractometer Constants: Wavelengths 1.5406 - 1.5444*, *POLA = 0.9*, *IPOLA: 1*, *Damping = 9*);
- **Scaling** (Figura 36d, *Scale Refine* ✓, *Damping = 9*);
- **Profile** (Figura 36e, *Hist 1: Peak cutoff: 1E-4*, *Damping: 9*, *LX e LY* ✓ (nunca simultaneamente));



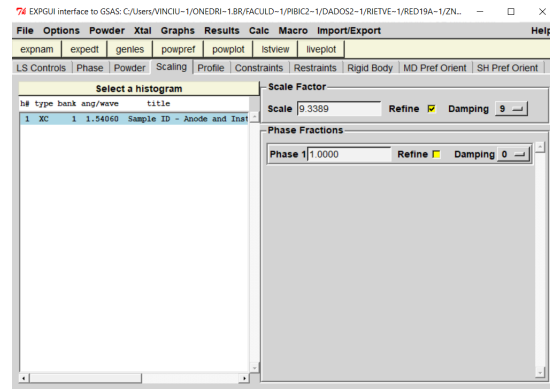
(a)



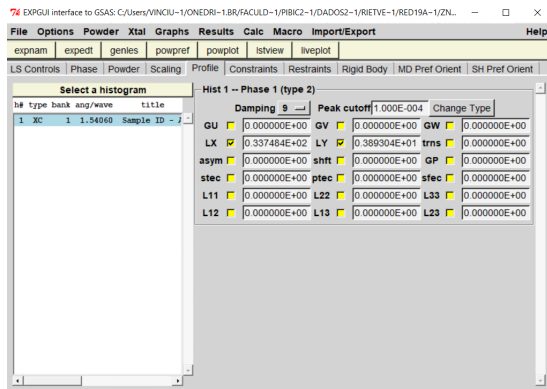
(b)



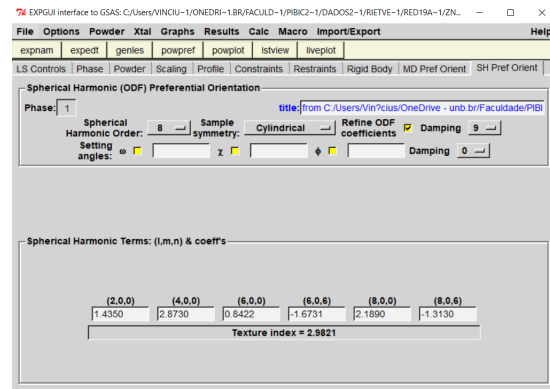
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 36 – Interface do Software GSAS com parâmetros de refinamento de Rietveld.

- **SH Pref Orient** (Figura 36f, *Spherical Harmonic Order: 8, Sample Symmetry: Cylindrical, Damping = 9, Refine ODF coefficients* ✓).

Cada um destes parâmetros foi refinado individualmente em uma etapa. Após todos os parâmetros serem refinados, tem-se uma rodada de refinamento. A cada refinamento, o valor de χ^2 diminui, indicando a convergência do ajuste. As rodadas de refinamento são repetidas até que χ^2 se aproxime ou seja igual a 1. Ao final, espera-se uma curva ajustada aos dados experimentais, como ilustrado na Figura 37.

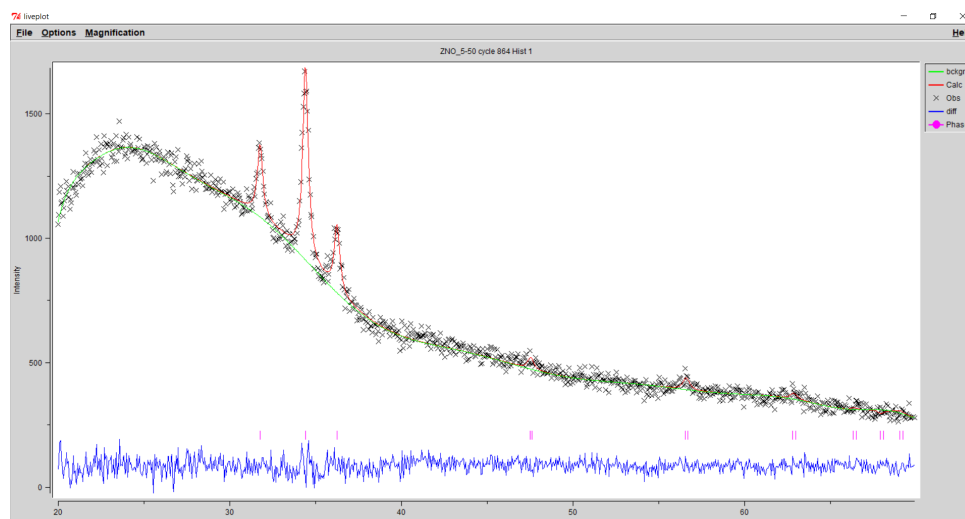


Figura 37 – Interface do Software GSAS com gráfico de refinamento. No exemplo há o refinamento de uma filme de ZnO depositado em um substrato de vidro. O vidro por ser uma material amorfo gera uma curva característica a baixos ângulos, $< 40^\circ$.

5.2 Caracterização Morfológica por MEV

5.2.1 MEV



Figura 38 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo JEOL JSM 7001F do IB da UnB.

A caracterização da morfologia dos filmes finos de ZnO foi realizada por MEV utilizando o microscópio (QUANTA 450, FEI) do Instituto de Biologia (IB) da UnB, mostrado na Figura 38. Foram feitas imagens da superfície para analisar a morfologia e da seção transversal para medir a espessura dos filmes.

Para obter as imagens, foi necessária a deposição de uma fina camada de ouro sobre a superfície e a lateral dos filmes, conforme mostrado na Figura 40. Isso ocorre devido ao princípio de funcionamento da técnica (Figura 39), onde um feixe colimado de elétrons com energia entre 0.2 keV e 40 keV incide sobre a amostra, atingindo uma área de

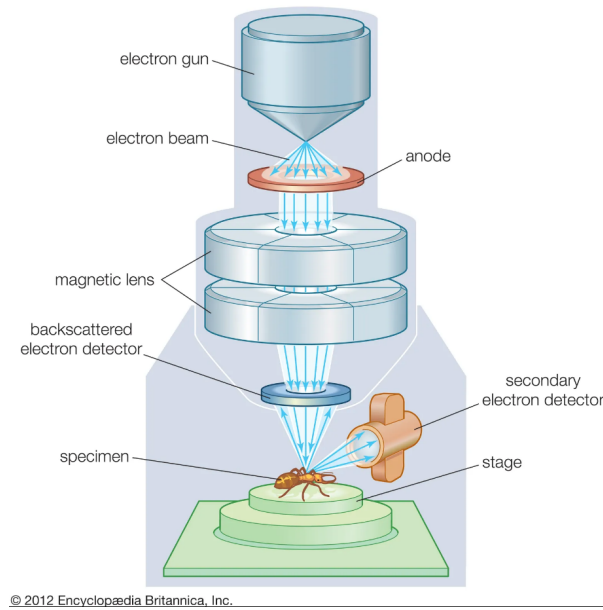


Figura 39 – Esquema de funcionamento da MEV. ([Encyclopédia Britannica, Inc.](#),)

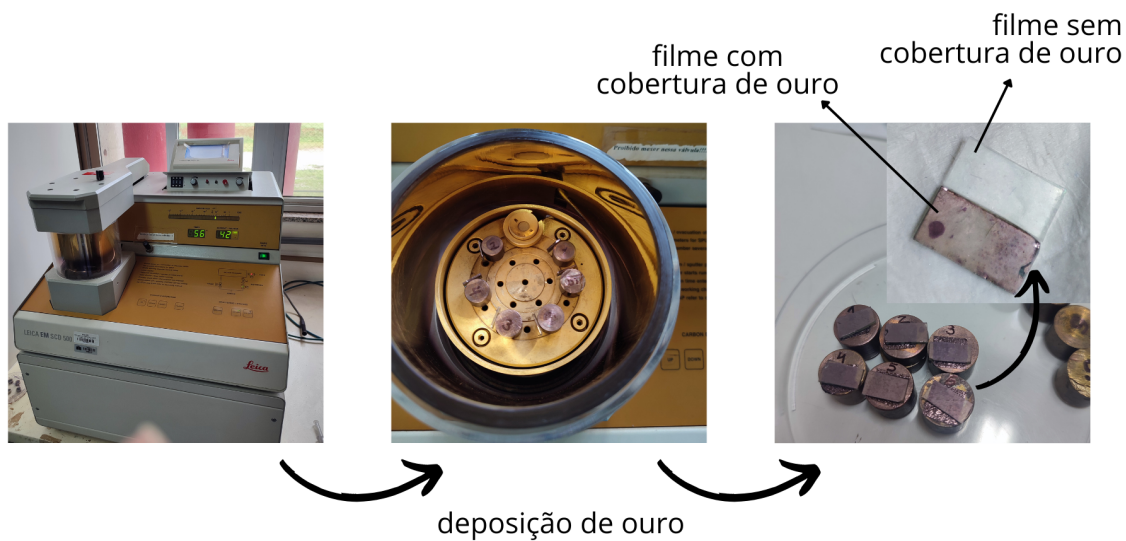
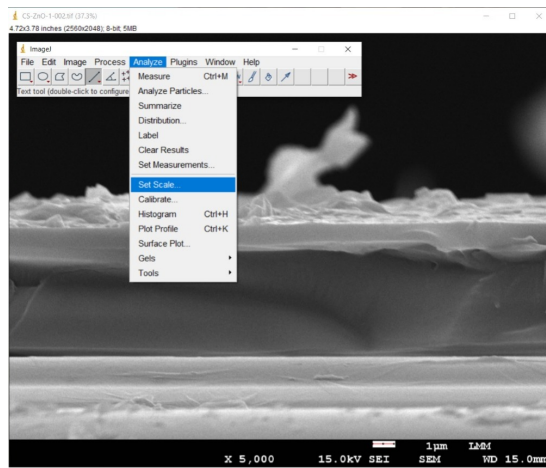


Figura 40 – Deposição de ouro sobre os filmes de ZnO para realização das medidas MEV.

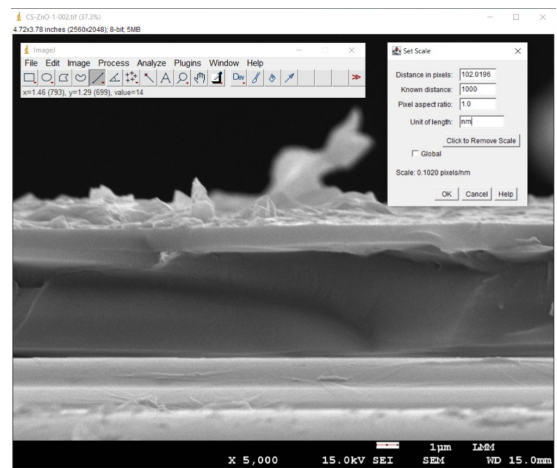
aproximadamente 0.4 nm^2 a 5 nm^2 . Para que os elétrons sejam refletidos em maior parte e não absorvidos pelo material — o que poderia danificá-lo —, um revestimento metálico, como ouro, é aplicado, garantindo uma melhor reflexão e proporcionando imagens com maior nitidez ([PRINCIPLES...](#), 2008).

5.2.2 ImageJ

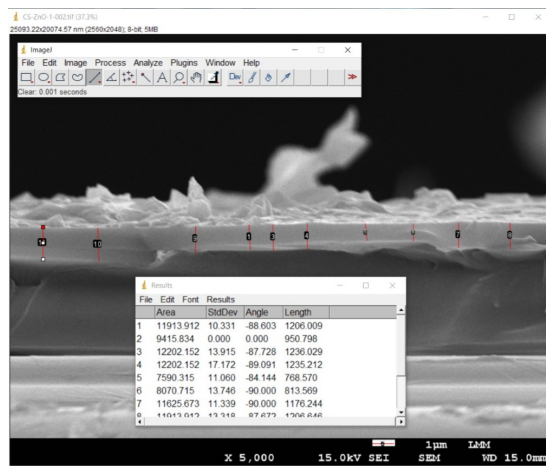
Para medir o tamanho dos objetos na superfície e a espessura dos filmes, foi utilizado o *software* ImageJ. O programa permite medir distâncias em uma imagem a partir



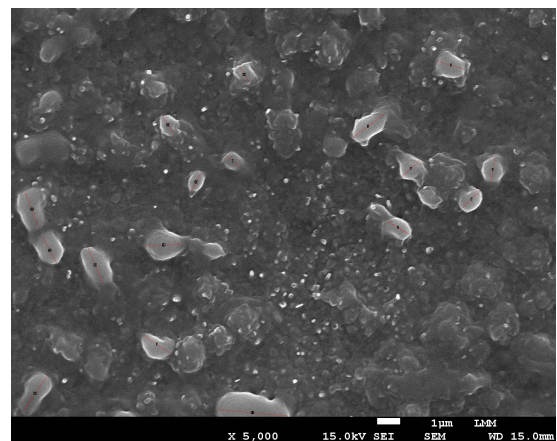
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 41 – Interface do *software* ImageJ e procedimento para medir distâncias em uma imagem.

de uma escala pré-definida. Na Figura 41, vemos o processo para medir a espessura, por exemplo. Esse mesmo procedimento pode ser aplicado para medir o diâmetro dos grãos na superfície do filme, como ilustrado na Figura 41d.

- Na Figura 41a, com a ferramenta de linha reta, traçamos uma linha na escala da imagem e selecionamos *Analyze -> Set Scale*;
- Na Figura 41b, definimos os parâmetros *Known distance* = 1000 e *Unit of length* = nm, estabelecendo a proporção entre pixels e a unidade de medida desejada, no caso, $1\mu\text{m} = 1000\text{ nm}$;
- Na Figura 41c, selecionamos *Analyze -> Measure* e, com a ferramenta de linha reta, traçamos uma linha para cada medida e salvamos com *Ctrl+M*. Uma janela chamada *Results* mostrará o tamanho das linhas traçadas.

5.3 Caracterização Óptica por UV-Vis

As propriedades ópticas foram estudadas por meio da espectroscopia de absorção e transmissão na faixa do ultravioleta ao visível (300 nm – 900 nm), utilizando um espectrômetro (UV-2600, Shimadzu) do IF da UnB, conforme ilustrado na Figura 42.

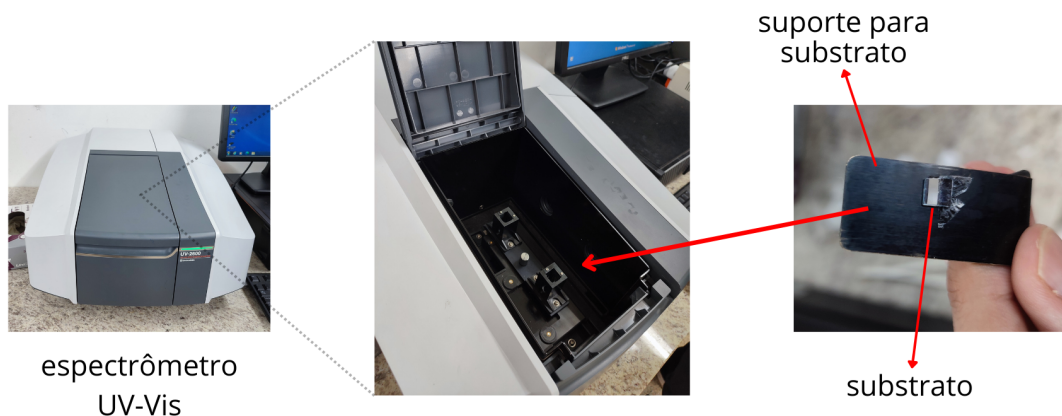


Figura 42 – Espectrômetro UV-Vis modelo UV-2600 Shimadzu do IF da UnB.

5.4 Caracterização Elétrica

5.4.0.1 Resistividade Elétrica

As medidas de resistência elétrica foram realizadas em uma estação própria, equipada com um aparato contendo quatro pontas metálicas para a medição da resistência superficial pelo método de Van der Pauw. O sistema inclui um multímetro digital (Keithley, 196) conectado a um computador, que registra as leituras por meio do programa *LabView*, conforme ilustrado na Figura 43.

5.4.0.2 Resistência vs Temperatura

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram realizadas na estação para medidas sensoriais de gás (descrita na próxima seção), na faixa de 300 K – 473 K, durante o resfriamento após as medições de teste de gás. Para essa medida, foram utilizados os eletrodos com ZnO, conforme ilustrado na Figura 34.

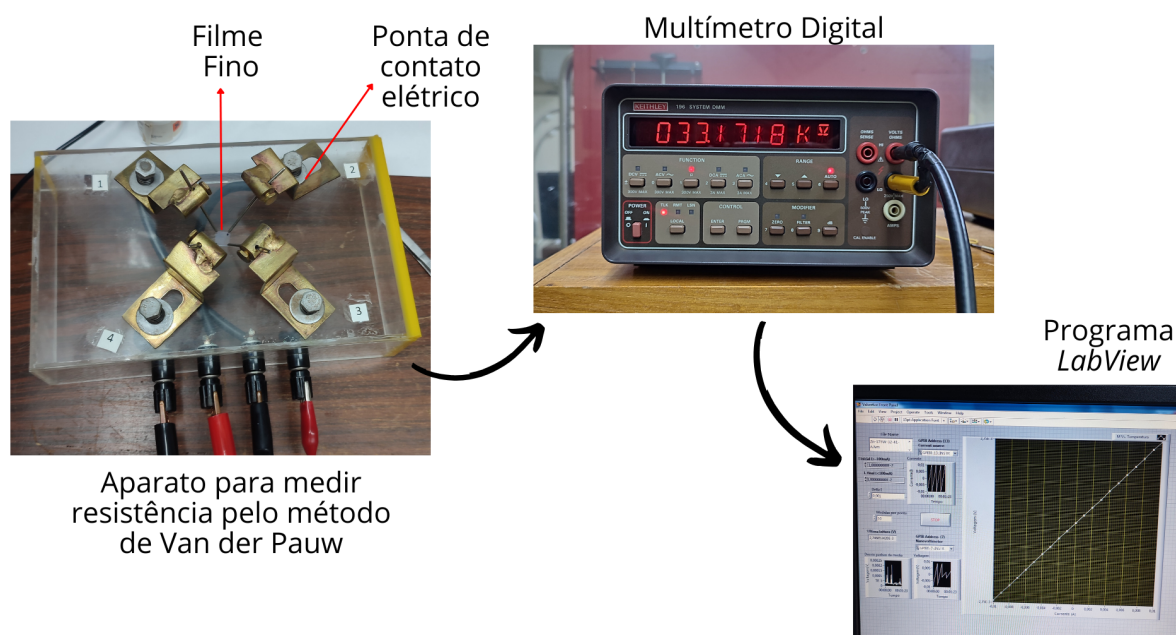


Figura 43 – Medida de resistência elétrica pelo método de Van der Pauw.

5.5 Teste Sensorial de Gás

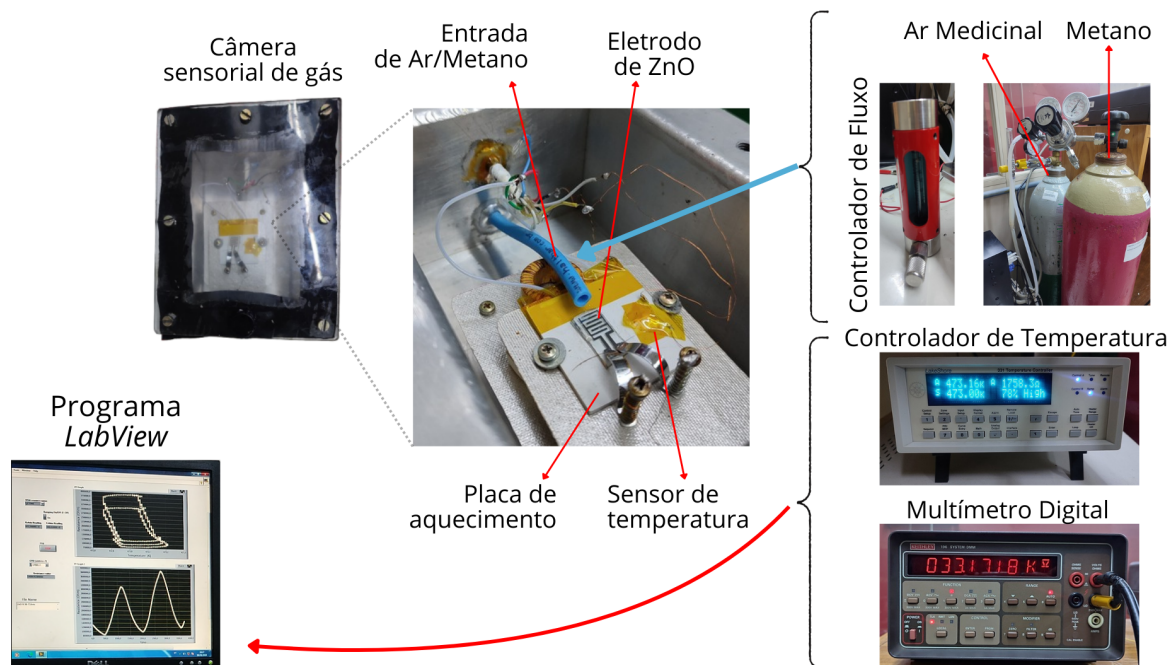


Figura 44 – Medidas sensoriais de gás.

Os testes sensoriais de gás foram realizados em uma estação própria no LSNM, que conta com uma câmara hermeticamente fechada, na qual é possível variar a temperatura de operação e o fluxo dos gases com um controlador de fluxo, conforme ilustrado na Figura 44. A temperatura do eletrodo de ZnO é controlada por um controlador de

temperatura (LakeShore, 331), e a variação de resistência foi medida com um multímetro digital (Keithley, 196), ambos os parâmetros sendo lidos por um programa *Lab View*.

Utilizou-se como gás oxidante o ar sintético medicinal, ou apenas ar sintético, (MediPure, White Martins) e, como gás redutor, uma mistura padrão metano-hélio (4,99%, White Martins). A temperatura de operação utilizada foi de 473 K, e o fluxo de ar e metano foi de aproximadamente 10 nL/h. O procedimento de medição seguiu os seguintes passos:

- O eletrodo de ZnO foi fixado sobre a placa de aquecimento com pasta térmica, e os contatos elétricos foram posicionados sobre o eletrodo. A câmara foi então fechada.
- Iniciou-se o aquecimento da placa até 473 K.
- Ajustou-se o fluxo de ar para aproximadamente 10 nL/h.
- Interrompeu-se o fluxo de ar e ajustou-se o fluxo de metano para aproximadamente 10 nL/h.
- Repetiu-se os últimos passos para cada medição, até que a resistência saturasse com ar ou metano.

5.6 Teste Sensorial de Luz UV

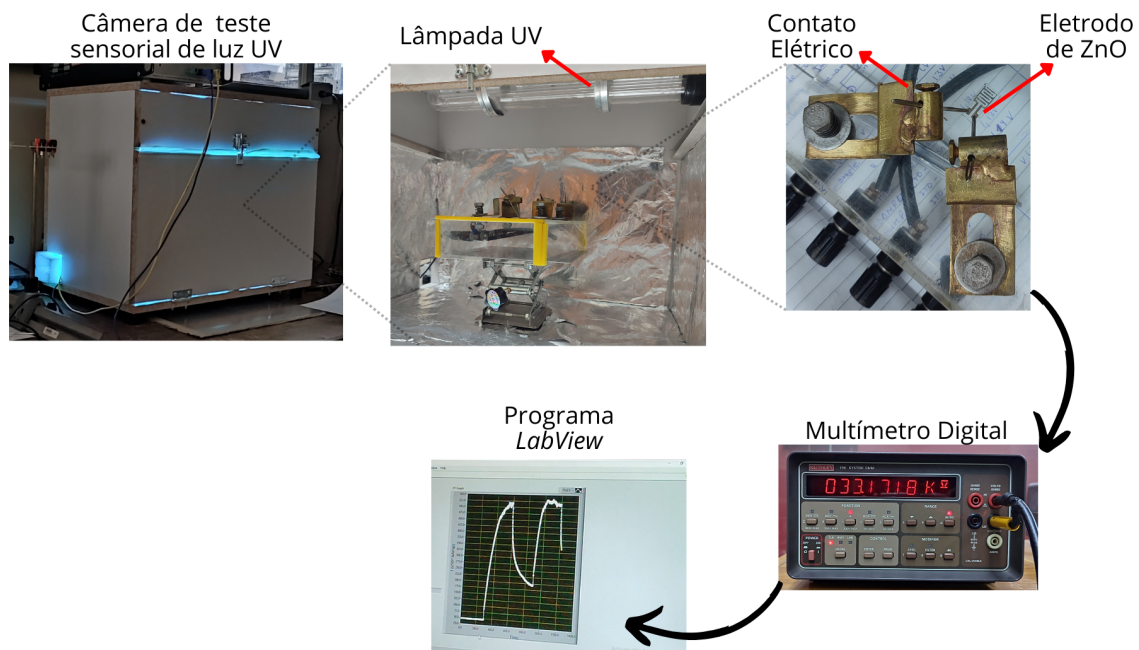


Figura 45 – Medidas sensoriais de luz UV.

Os testes sensoriais de luz UV foram realizados em uma estação própria no LSNM, que conta com uma câmara fechada equipada com uma lâmpada UV (OceanTech Pro-

fessional Aquarium), com potência de 36 W. Uma fonte de tensão comum aplicou 5 V no eletrodo, enquanto a variação da fotocorrente foi medida por um multímetro digital (Keithley, 196) conectado a um computador, que registrou os dados por meio do programa *LabView*, conforme ilustrado na Figura 45.

Uma placa Arduino conectada a um relé controlou o funcionamento da lâmpada, alternando entre ligada e desligada em intervalos de 150 s.

Parte III

Discussões

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Propriedades Estruturais

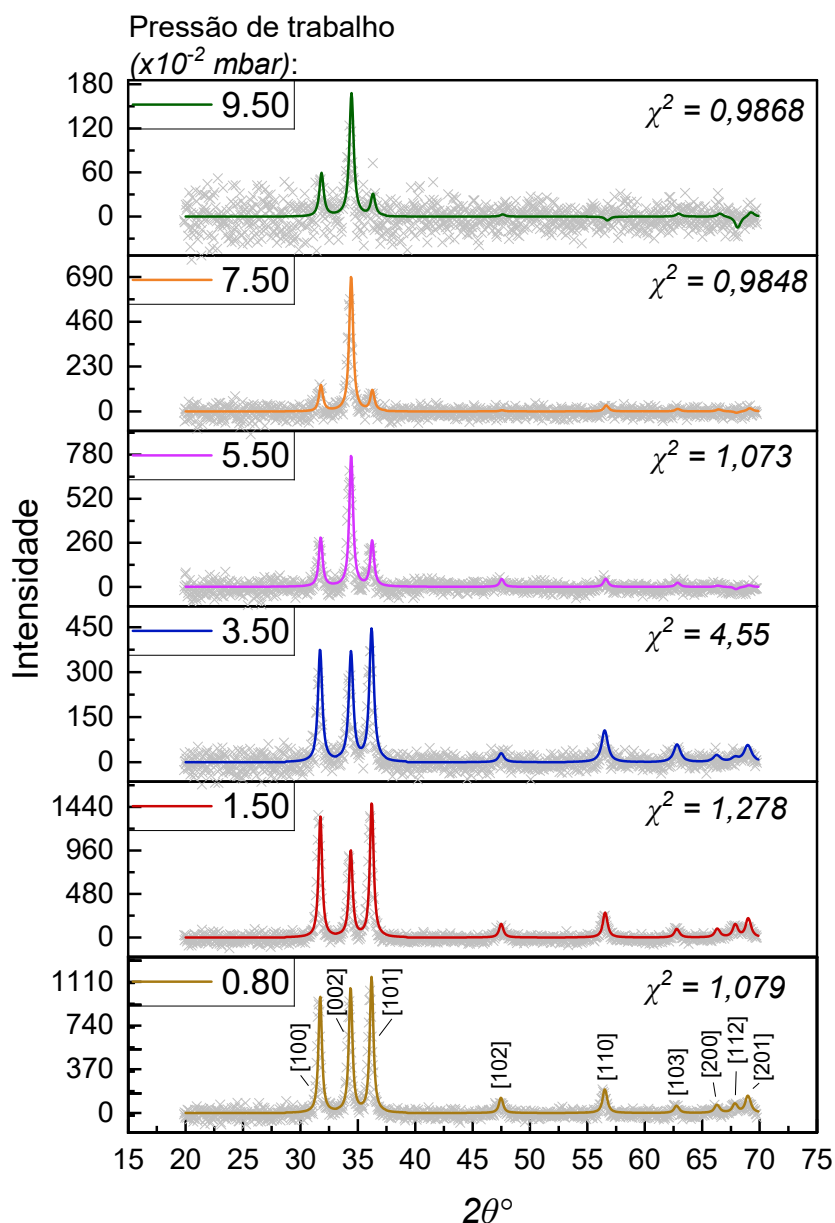


Figura 46 – Refinamento de Rietveld dos difratogramas dos filmes finos de ZnO para cada pressão de trabalho, indicado no canto superior esquerdo. No canto superior direito de cada gráfico há o χ^2 obtido em cada refinamento. Os pontos em X (cinza claro) são os dados experimentais do difratograma sem a curva de *background*.

Na Figura 46, constatamos a formação da fase wurzita do ZnO. A posição dos nove

Tabela 1 – Valores de 2θ e intensidades relativas para diferentes planos cristalográficos (hkl).

$[hkl]$	$\approx 2\theta$	2θ Bulk	$I_{0,80 \times 10^{-2} mbar}$	I Bulk
[100]	31,80	31,84	983	1077
[002]	34,42	34,49	1056	825
[101]	36,52	36,31	1152	1317
[102]	47,50	47,62	47	47
[110]	56,50	56,68	56	56
[103]	62,90	62,9	84	62
[200]	66,25	66,39	93	66,00
[112]	68,02	68,02	104	68,00
[201]	69,10	69,13	119	111

Tabela 2 – Comparação entre os a posição aproximada dos picos de difração dos filmes de ZnO $\approx 2\theta$ com o ZnO Bulk. E também para as intensidades relativas da amostra de $0,80 \times 10^{-2} mbar$ e Bulk para cada plano cristalográficos

picos de difração característicos do ZnO, medidos entre $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ estão na Tabela 2.

Pelos valores de χ^2 próximos a 1, verificamos que os refinamentos foram realizados adequadamente. Podemos observar também que o tamanho da escala de cada gráfico ao lado esquerdo diminui com o aumento da pressão de trabalho, o que significa que a quantidade de material dos filmes que interagiu com os raios X ou sua cristalinidade diminuiu. Como consequência, a intensidade de reflexão também diminuiu, indicando que a espessura dos filmes reduz com o aumento da pressão de trabalho.

Vale ressaltar que a curva de difração do substrato de vidro, como mostrado na Figura 37 foi retirada do difratograma pelo *Software* GSAS.

Outra consequência disso é que os picos entre $2\theta = 40^\circ - 70^\circ$ quase desaparecem a partir da pressão de $7.50 \times 10^{-2} mbar$. Assim, os picos [100], [002] e [101] são os mais evidentes, ou seja, de maior intensidade, em todos os filmes.

6.1.1 Parâmetros de Rede

Na aba **Phase** Figura 36b, na interface do *Software* GSAS, após cada ciclo mostra o valor refinado para os parâmetros de rede. A Figura 47a apresenta os parâmetros de rede hexagonal e como eles variam com a pressão de trabalho. Observamos que ambos parâmetros diminuíram em até 1%. Nenhum filme apresentou os mesmos parâmetros do a e c ZnO Bulk na mesma amostra. Na Figura 47b vemos relação da razão c/a que indica que a célula unitária está diminuindo de tamanho proporcionalmente, ou seja, não está alargando ou se esticando.

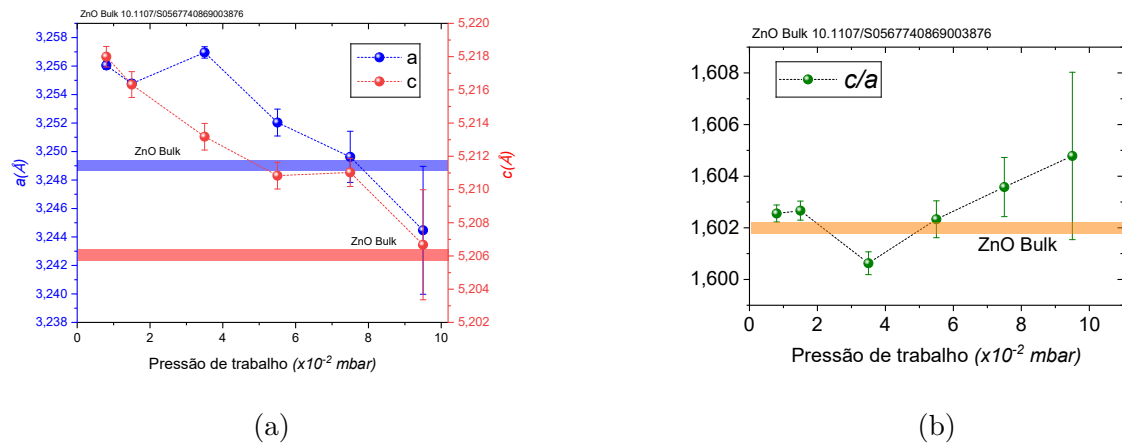


Figura 47 – a) Parâmetros de rede a e c da rede hexagonal dos filmes de ZnO em função pressão de trabalho. As faixas azul e vermelha indicam os valores *bulk* dos parâmetros de rede a e b , respectivamente, do ZnO. b) Razão c/a dos parâmetros rede em função da pressão de trabalho. A faixa laranja indica o valor *bulk* do ZnO para essa razão.

6.1.2 Tamanho do Cristalito e Micro deformação

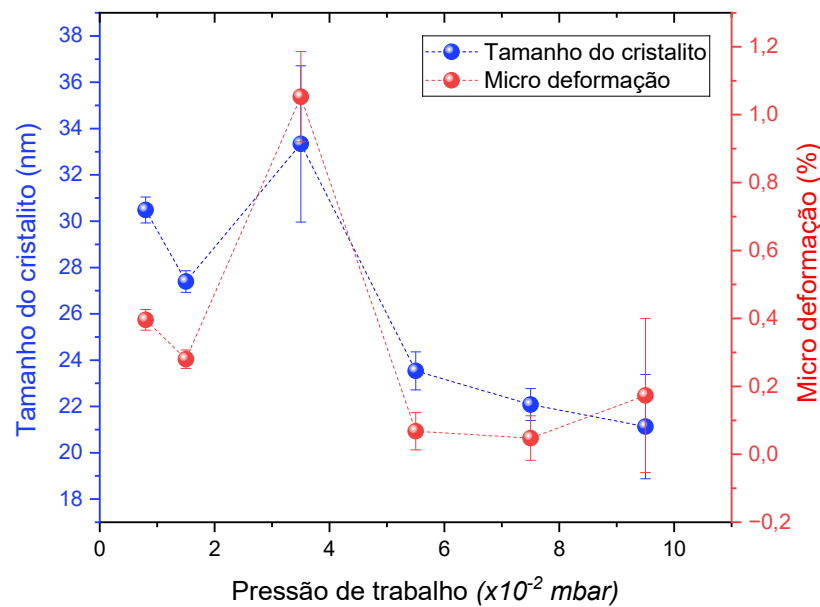


Figura 48 – Tamanho do cristalito e porcentagem de micr odeformação dos filmes de ZnO depositados em diferentes pressões de trabalho.

Na aba **Profile**, apresentada na Figura 36e, na interface do *software* GSAS, após cada ciclo, mostra-se o valor refinado para os parâmetros LX e LY . Segundo o manual do *Software* GSAS, o tamanho do cristalito é dado pela relação:

$$\frac{1800\lambda_{K\alpha}K_{scherr}}{\pi LX} \quad (6.1)$$

onde K_{scherr} é a constante de Scherrer, adotada como 0.9 para cristalitos esféricos, e $\lambda_{K\alpha} = 1.5405980\text{\AA}$ é o comprimento de onda dos raios X utilizados no difratograma. Já a porcentagem de micro deformação é dada pela relação:

$$\frac{100\pi LY}{18000}. \quad (6.2)$$

A diminuição dos parâmetros de rede é corroborada pela redução do tamanho do cristalito e da porcentagem de micro deformação em função da pressão de trabalho, Figura 48. O cristalito diminuiu cerca de 10 nm, enquanto a micro deformação reduziu de 0.2% para quase 0%, o que indica um aumento da cristalinidade dos filmes proporcional à pressão de trabalho.

6.1.3 Orientação de Crescimento Preferencial

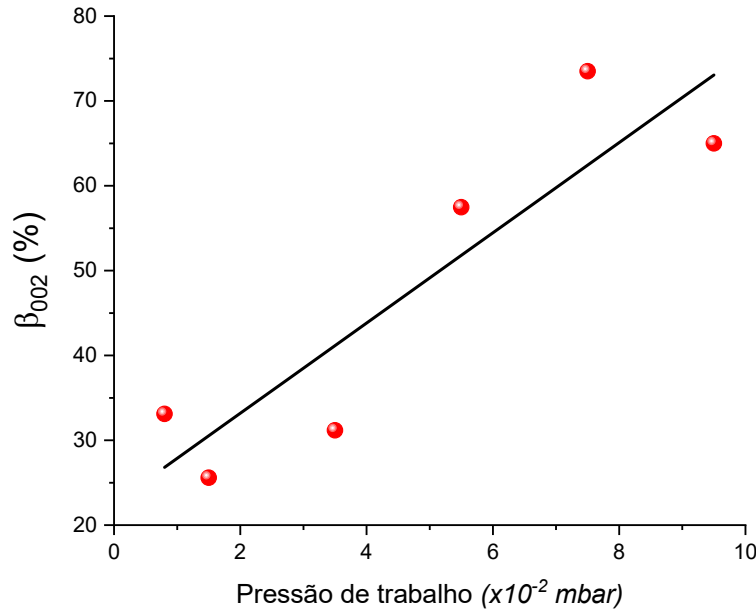


Figura 49 – Grau de orientação preferencial na direção [002], α_{002} , em função da pressão de trabalho. A linha preta representa um ajuste linear.

Os resultados indicam que não há uma única orientação preferencial de crescimento. Nos filmes com maior pressão de trabalho, a orientação preferencial passa a ser [002]. Para quantificar esse grau de preferência, utilizamos a Equação 6.3 (LI et al., 2011), onde I_{002} , I_{100} , I_{101} são as intensidades dos respectivos picos medidos no difratograma.

A Figura 49 mostra que o grau de preferência na direção [002] aumentou de aproximadamente 30% para mais de 70%. Observamos ainda uma possível tendência linear, indicada pelo valor de $\chi^2 = 0.81139$ do ajuste. O estudo de (LEE; PARK; PARK, 2007) sugere que a mudança da orientação preferencial de crescimento de [100] para [002] pode ser explicada pelo aumento da concentração de oxigênio na deposição e pela redução da taxa de deposição.

$$\beta_{002}(\%) = \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{100} + I_{101}} \times 100 \quad (6.3)$$

6.2 Propriedades Morfológicas

6.2.1 Superfície

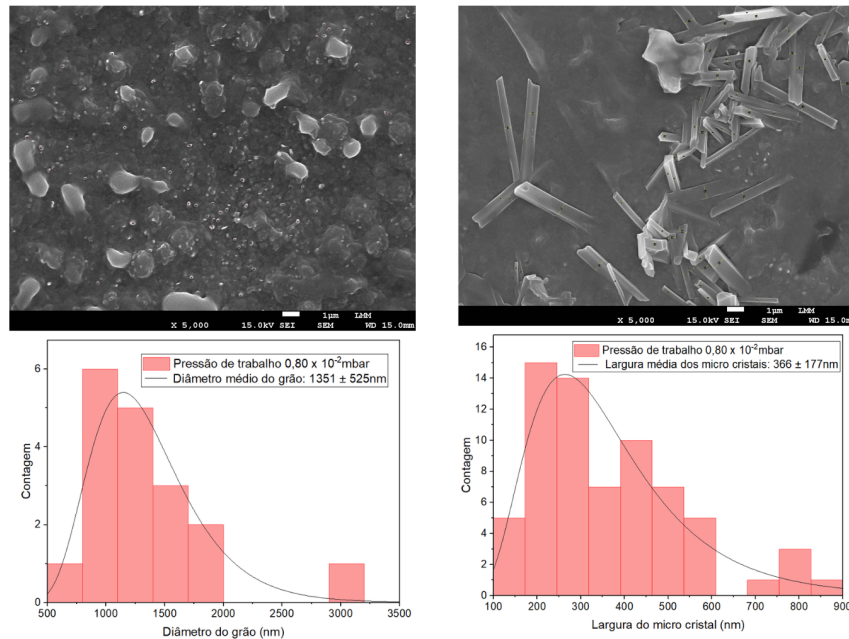


Figura 50 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $0,80 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Abaixo o histograma do diâmetro do grão e largura do micro cristal medido com o Software ImageJ.

A partir das imagens de MEV da superfície dos seis filmes de ZnO (Figuras 70 à 74 do Anexo 1), observamos três padrões de morfologia: grãos menores, com diâmetro inferior a 200 nm; grãos maiores, em torno de $1 \mu\text{m}$; e micro cristais com larguras variadas, dispostos horizontalmente de forma desordenada. Para obter uma medida quantitativa desses três padrões, utilizamos o *software* ImageJ para medir o diâmetro dos grãos e a largura dos micro cristais. Com esses dados, foi possível construir histogramas da distribuição dessas quantidades, Figuras 70 à 74 do Anexo 1. Nos histogramas, realizamos ajustes do tipo lognormal para determinar um valor médio e seu erro para o tamanho dos grãos e

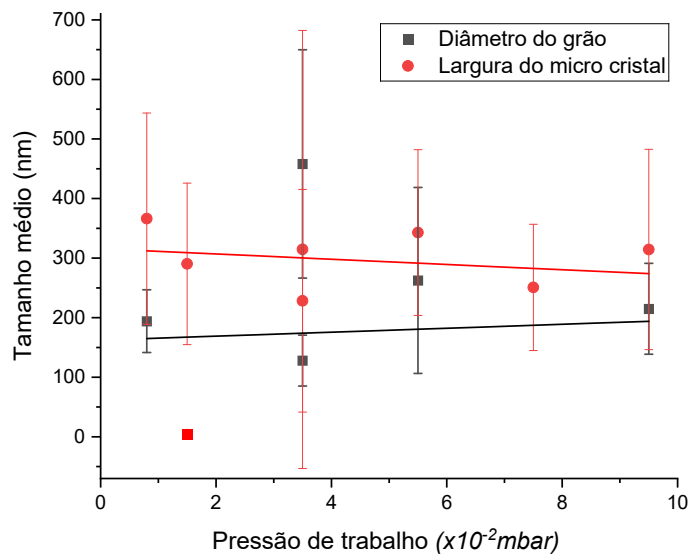


Figura 51 – Valores médios do diâmetro dos grãos e da largura dos micro cristais em função da pressão de trabalho.

da largura dos micro cristais. Devido à ampla faixa de distribuição e às irregularidades da superfície, os valores médios apresentam variação de até 40%.

Vale ressaltar que um mesmo filme pode apresentar os três padrões de morfologia simultaneamente, sendo que, na maioria deles, predominam os grãos menores, com diâmetro inferior a 200 nm, e os micro cristais.

Com os valores médios do diâmetro dos grãos e da largura dos micro cristais obtidos a partir do ajuste lognormal dos histogramas de cada um dos seis filmes, construímos o gráfico da Figura 51. Neste gráfico, omitimos os dados dos grãos maiores, em torno de 1 μm , uma vez que esse padrão aparece somente no filme crescido a $0,80 \times 10^{-2}$ mbar. A partir de um ajuste linear, observamos uma leve tendência de aumento no tamanho dos grãos, que ainda assim permanecem na faixa de ≈ 200 nm. Já para os micro cristais, há uma leve tendência de redução na largura, situando-se na região de ≈ 300 nm.

Não é comum encontrar na literatura científica micro cristais (*microrods*) dispostos horizontalmente de forma desordenada, quando fabricados por síntese física como *sputtering*. (GOVENDER et al., 2004) encontrou *microrods* nessa configuração, porém sintetizados por solução aquosa. Já foram reportados filmes de ZnO fabricados por *sputtering* e submetidos a tratamento térmico em ar e vácuo que apresentam morfologia de *nanorods* alinhados verticalmente com o substrato (VENKATESH; SUBRMANIAN; KULANDAIVEL, 2014).

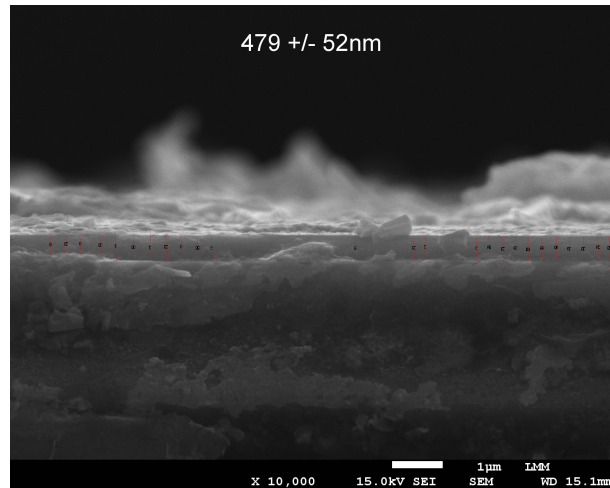


Figura 52 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $5,50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o Software ImageJ.

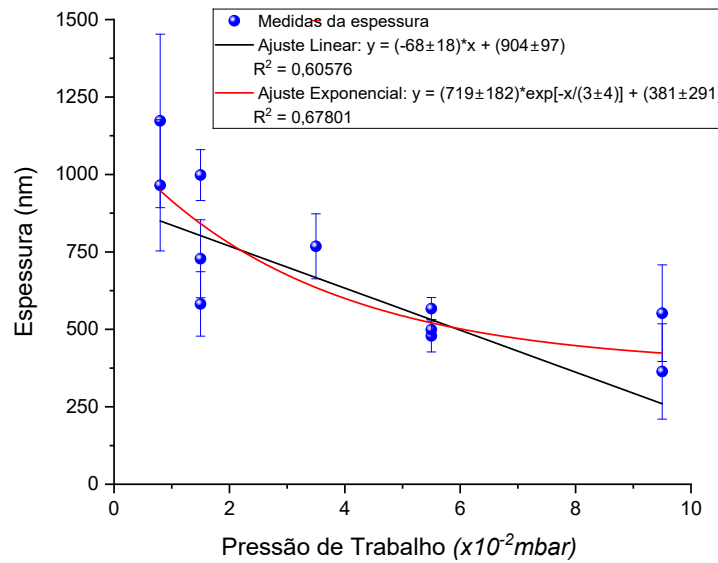


Figura 53 – Espessura dos filmes finos de ZnO em função da pressão de trabalho com que foram depositados. Foram realizados ajustes linear e exponencial.

6.2.2 Espessura

Além da análise da superfície, avaliamos a seção transversal das amostras para medir a espessura dos filmes a partir de imagens de MEV. De maneira análoga, utilizamos o *software* ImageJ para medir a espessura de cada filme em diferentes posições, Figuras 75 à 79 do Anexo 1. A variação no valor da espessura foi estimado a partir do desvio padrão das medidas obtidas em várias regiões da imagem.

Com os valores de espessura dos seis filmes, construímos o gráfico da Figura 53. Nele, observamos que, devido à variação nos valores medidos, a espessura dos filmes

apresenta irregularidades. Foram realizados ajustes exponencial e linear para obter uma relação matemática entre a espessura e a pressão de trabalho. Com base no coeficiente de determinação R^2 , verificamos que o ajuste exponencial é mais adequado. Além disso, essa curva se ajusta melhor a distribuição dos pontos e barras de erro no gráfico. Assim, a espessura dos filmes decai exponencialmente com a pressão de trabalho, conforme descrito pela Equação 6.4, onde $d(\text{nm})$ representa a espessura e $P(\times 10^{-2} \text{ mbar})$ a pressão de trabalho:

$$d(\text{nm}) = (719 \pm 182) e^{\frac{-P}{(3 \pm 4)} + (381 \pm 291)} \quad (6.4)$$

É importante ressaltar que o ajuste obtido é válido apenas para os parâmetros de *sputtering* utilizados na síntese dos filmes. Não significa que outras condições análogas apresentarão o mesmo comportamento quantitativo ou qualitativo. Essa relação entre pressão de trabalho e espessura dos filmes pode ser melhor estudada, mas foge ao escopo do trabalho atual.

6.3 Propriedades Ópticas

6.3.1 Transmitância e Absorância

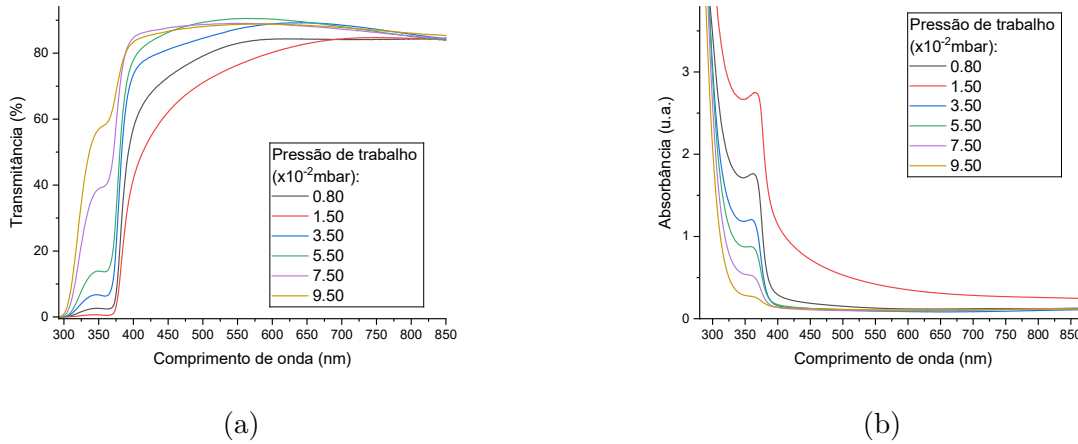
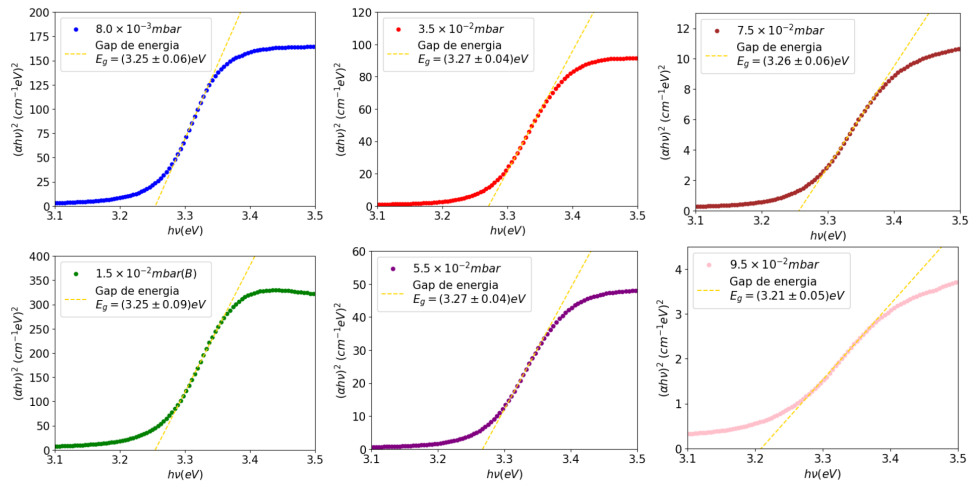
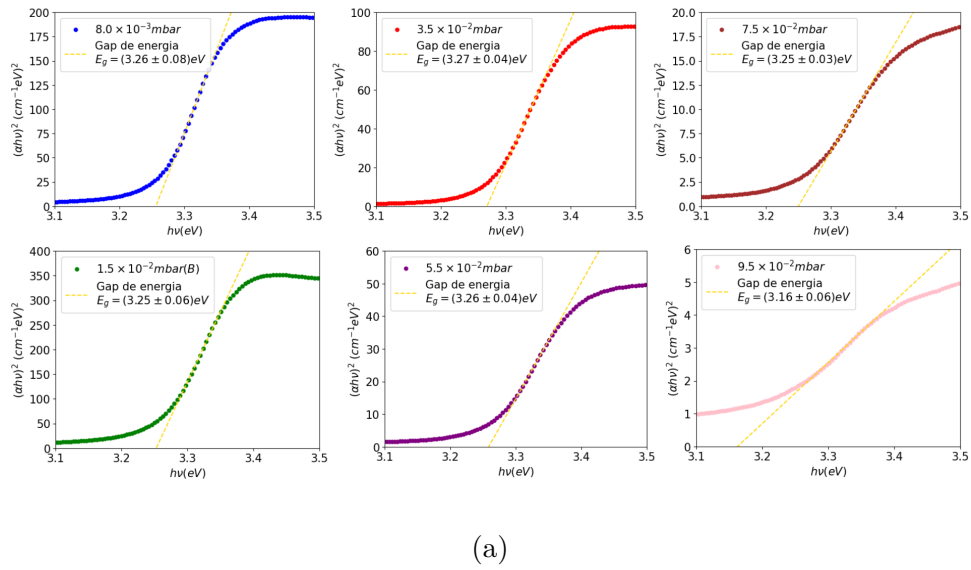


Figura 54 – Espectros de transmitância (a) e absorância (b) dos filmes de ZnO depositados em diferentes pressões de trabalho.

As curvas de transmitância são mostradas na Figura 54a. Observamos que os filmes apresentam alta transparência para comprimentos de onda $\lambda > 380 \text{ nm}$ e tornam-se opacos para $\lambda \leq 380 \text{ nm}$. Já as curvas de absorância, mostradas na Figura 54b, apresentam um pico de absorção em torno de 366 nm para todos os filmes, com uma maior absorção em $\lambda \leq 380 \text{ nm}$ e menor para $\lambda > 380 \text{ nm}$. A principal diferença entre os filmes está na intensidade desses picos, ou seja, na capacidade de absorção de cada amostra, que



(b) Gráfico de Tauc para estimar o *gap* de energia para cada pressão de trabalho. a) A partir da medida de transmitância e b) da medida de absorbância.

Figura 55 – Gráficos de Tauc para estimar o *gap* de energia dos filmes de ZnO depositados sob diferentes pressões de trabalho.

diminuiu com o aumento da pressão de trabalho durante a deposição. Isso indica que os filmes ficaram progressivamente mais transparentes.

6.3.2 *Gap* de Energia

Os gráficos de *Tauc* foram construídos para estimar o *gap* de energia a partir das medidas de transmitância e absorbância, conforme mostrado na Figura 55 e comparados na Figura 56. Observamos que o valor do *gap* apresenta poucas variações com o aumento da pressão de trabalho, exibindo uma leve tendência de decréscimo exponencial, indo de 3,26 eV para 3,16 eV, uma diferença de aproximadamente 3%. Em geral, esses valores

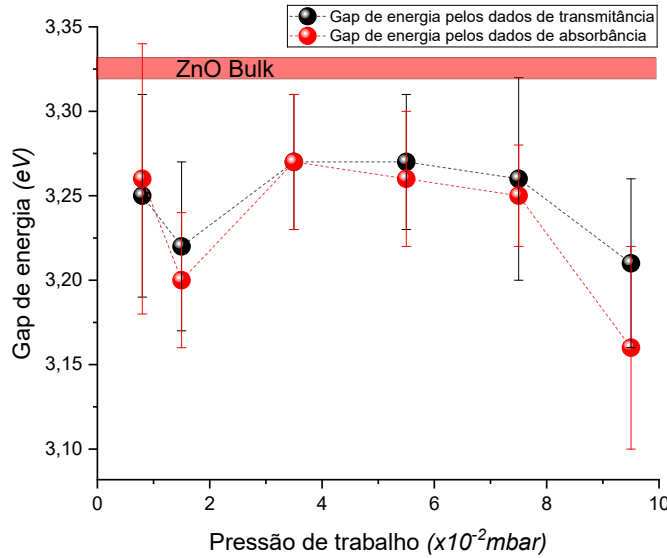


Figura 56 – *Gap* de energia dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho. A faixa vermelha representa o valor *bulk* do *gap*, 3,37 eV.

estão abaixo do *gap* do ZnO na forma *bulk*, que é 3,37 eV, com uma diferença de 3% a 6%.

Essa redução no valor do *gap* pode estar relacionada à presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina do ZnO. Esses defeitos favorecem a recombinação elétron-buraco em níveis de energia menores que o do *gap* direto, originando uma cauda de absorção na curva de absorbância. Em semicondutores cristalinos livres de defeitos, a curva de absorbância apresenta um corte abrupto no *gap* de energia. Já em materiais com defeitos estruturais, essa transição ocorre de forma mais gradual, resultando na cauda de absorção (O'LEARY; ZUKOTYNSKI; PERZ, 1997).

6.3.3 Energia de Urbach

A partir da cauda de absorção observada na seção anterior, é possível estimar a densidade de defeitos estruturais por meio da determinação da energia de Urbach para cada um dos seis filmes depositados em diferentes pressões de trabalho, conforme mostrado na Figura 57. A Figura 58 apresenta os valores obtidos da energia de Urbach em função da pressão de trabalho.

Observamos um leve crescimento inicial de 0,09 eV para 0,15 eV, seguido por um aumento abrupto para 0,33 eV. Esse comportamento sugere um crescimento exponencial da energia de Urbach com a pressão de trabalho. Um ajuste exponencial com coeficiente de determinação $R^2 = 0,97043$ confirma essa tendência. Esse aumento da energia de Urbach indica uma elevação na densidade de defeitos estruturais nos filmes finos de ZnO. Como consequência, o aumento da energia de Urbach está diretamente relacionado à redução

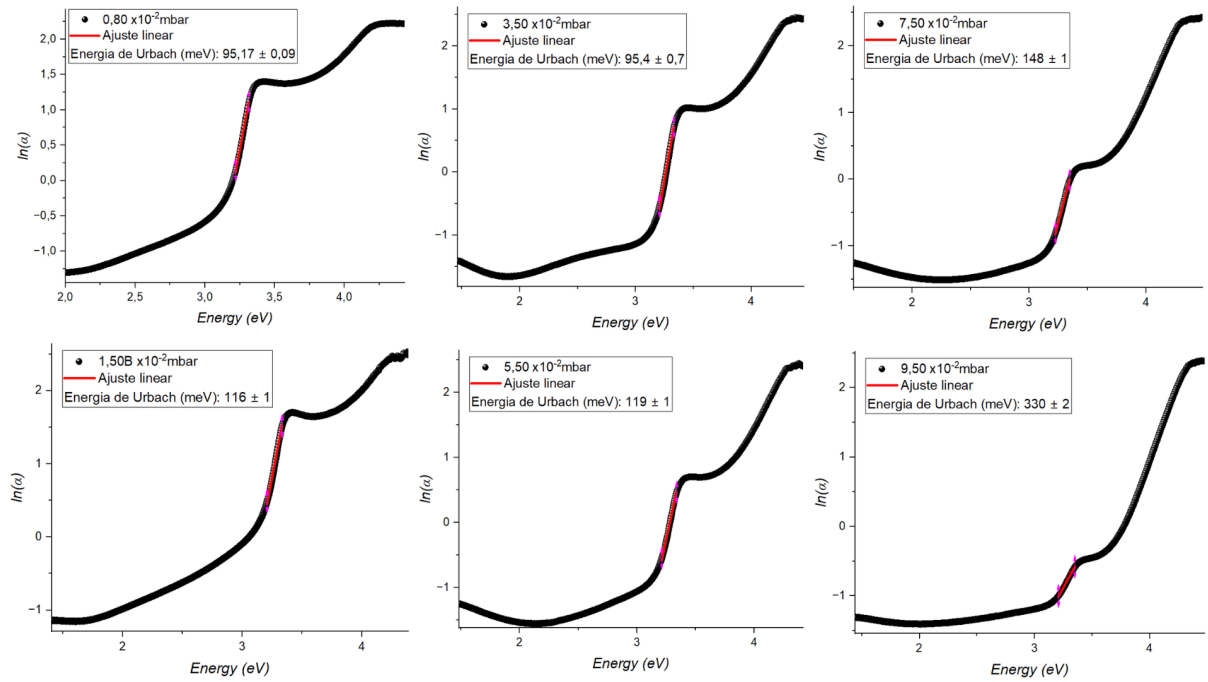


Figura 57 – Gráficos de Urbach para determinação da energia de Urbach para cada pressão de trabalho.

do gap de energia observada na seção anterior.

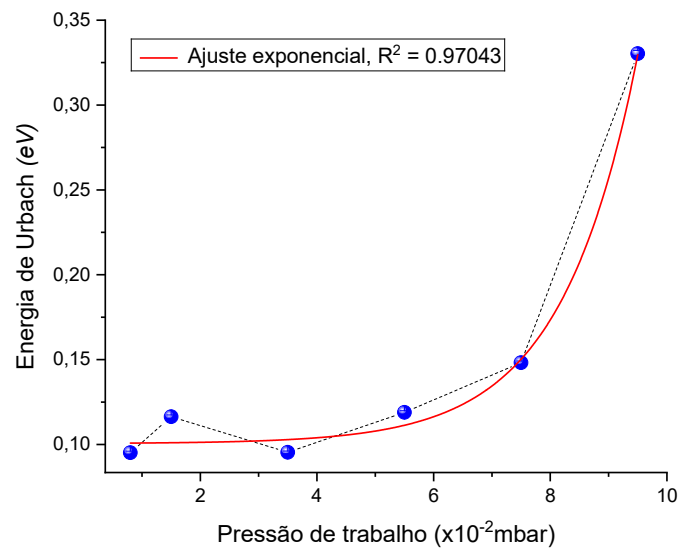


Figura 58 – Energia de Urbach dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho.

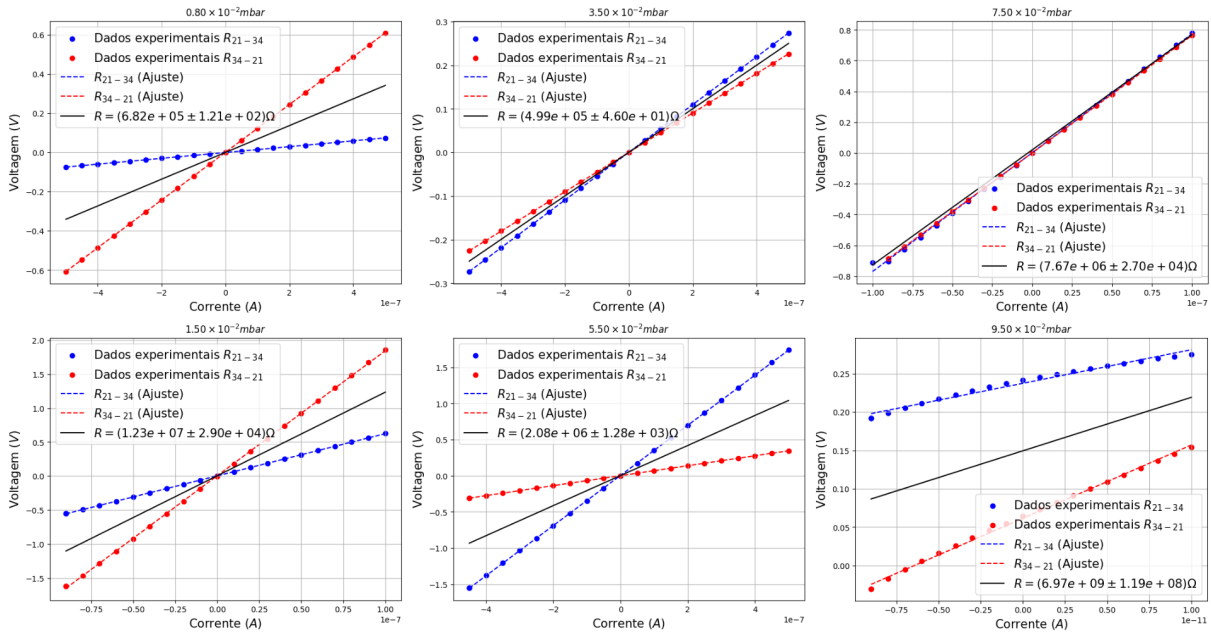


Figura 59 – Medidas de resistência elétrica pelo método de Van der Pauw para cada pressão de trabalho.

6.4 Propriedades Elétricas

6.4.1 Resistência e Resistividade

A Figura 59 apresenta as medidas de resistência elétrica realizadas pelo método de Van der Pauw para cada pressão de trabalho. As configurações de medida utilizadas foram R_{21-34} e R_{34-21} , sendo R a média entre essas duas medidas. A resistência elétrica foi determinada pelo coeficiente angular do ajuste linear de cada curva.

A Figura 60a exibe a resistividade e a resistência superficial dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho. Observamos que a resistividade aumenta em até quatro ordens de grandeza, variando de 10^2 a $10^6 \Omega \cdot cm$, o que sugere um crescimento exponencial da resistividade com o aumento da pressão de trabalho.

Já a Figura 60b ilustra a relação entre espessura e resistividade. Nota-se que, à medida que a espessura varia de aproximadamente 400 nm para 900 nm, a resistividade decai nas mesmas quatro ordens de grandeza. Esse comportamento já foi reportado para filmes de ZnO em (BöTTLER et al., 2010) em menor escala, e em escala semelhante em (LEONOV et al., 2022), porém com filmes mais finos (espessura abaixo de 15 nm). Em suma, a resistência elétrica dos filmes de ZnO diminui exponencialmente com o aumento da espessura.

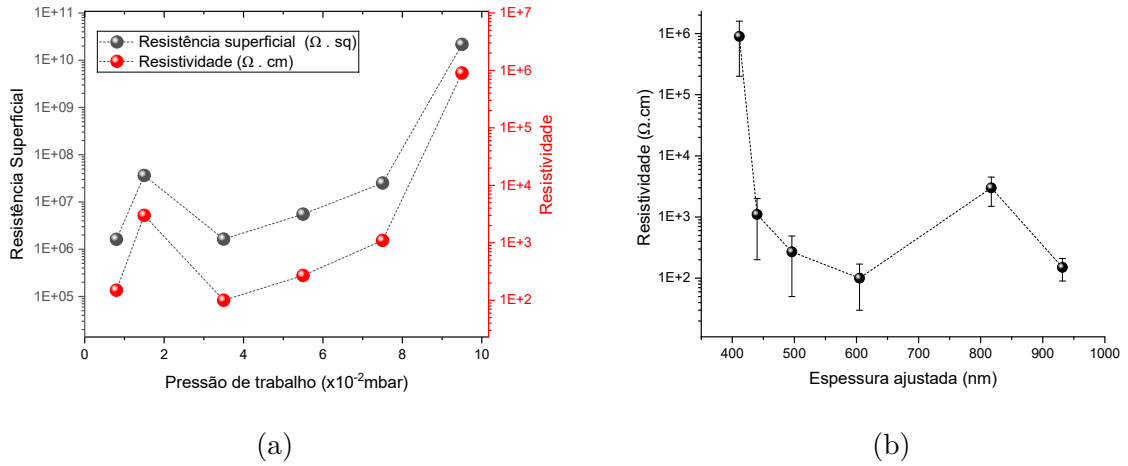


Figura 60 – a) Resistividade e resistência superficial elétrica dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho. b) Resistividade elétrica dos filmes de ZnO em função da espessura ajustada pela Equação 6.4.

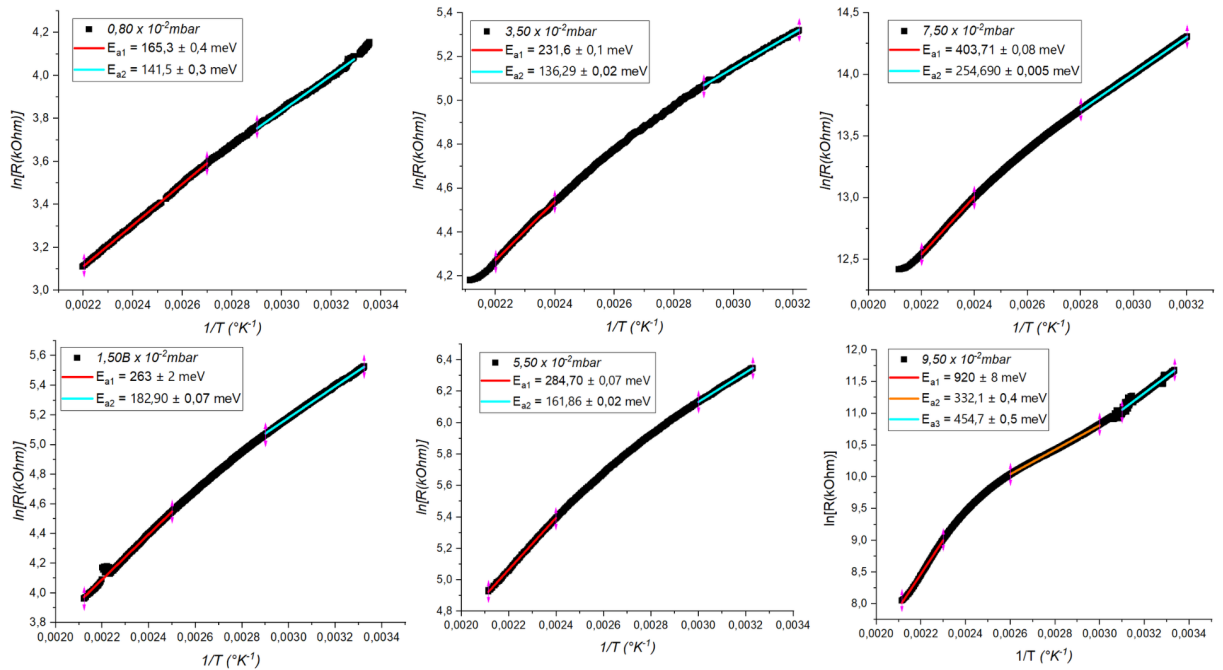


Figura 61 – Gráficos de Arrhenius para encontrar as energias de ativação E_{a1} e E_{a2} nas proximidades de 473K e 300K, para cada pressão de trabalho.

6.4.2 Energia de Ativação

Na Figura 61, são apresentados os gráficos de Arrhenius para cada pressão de trabalho, com dois ajustes lineares em cada um. Isso implica em duas energias de ativação: E_{a1} , próxima a 473K, na faixa de 473K-400K, e E_{a2} , próxima a 300K, na faixa de 345K-300K. A exceção ocorre para o filme depositado com a maior pressão de trabalho, $9.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, que apresenta três energias de ativação: E_{a2} , na faixa de 385K-335K, e E_{a3} , na faixa de 325K-300K.

O gráfico da Figura 62 mostra as energias de ativação E_{a1} e E_{a2} em função da pressão de trabalho. As duas energias de ativação sugerem a presença de dois níveis doadores abaixo da BC. A profundidade desses níveis cresce exponencialmente com a pressão de trabalho. Como a espessura dos filmes diminui com o aumento da pressão de trabalho, concluímos que a energia de ativação aumenta à medida que a espessura dos filmes diminui. Esse comportamento já foi relatado em (SAHAY; TEWARI; NATH, 2007).

Na Figura 63, que mostra o gráfico de resistência elétrica em função da temperatura, observamos, em três escalas, o comportamento típico de semicondutor dos filmes de ZnO, com a diminuição da resistência elétrica à medida que a temperatura aumenta.

6.5 Potencial para Sensor de Gás

No gráfico da Figura 64 temos os testes de sensibilidade dos filmes de ZnO depositados ao gás metano (CH_4), em diferentes pressões de trabalho. Na região azul, o filme está numa atmosfera de O_2 (ar sintético) e na vermelha, de CH_4 . Observa-se que, quando o gás metano é inserido, a resistência diminui até atingir o mínimo e saturar. Quando o oxigênio é reintroduzido, a resistência aumenta até saturar. A partir da queda de resistência, temos a resposta do sensor.

No gráfico da Figura 65 temos as respostas dos filmes de ZnO ao gás metano (50000ppm) em função da pressão de trabalho. Verificamos que a resposta cresce linearmente com a pressão de trabalho, indo de 55% a 90%.

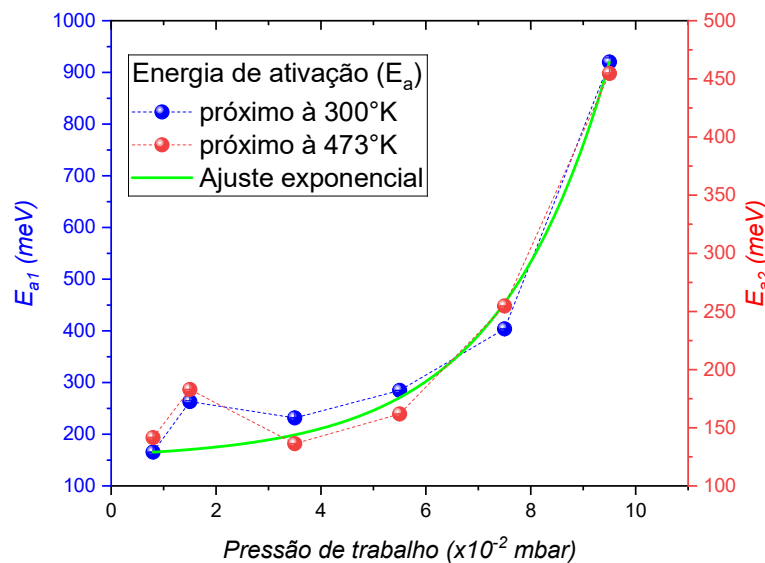


Figura 62 – Energias de ativação E_{a1} próximo a 473°K e E_{a2} próximo a 300°K dos filmes de ZnO em função da pressão de trabalho.

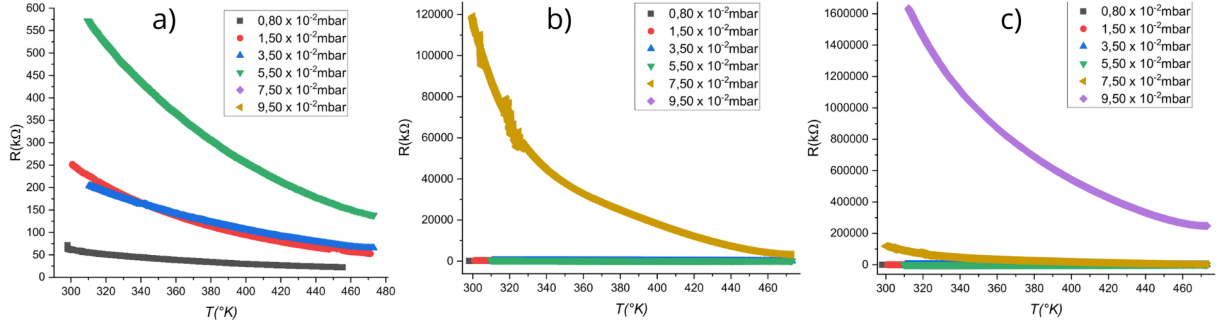


Figura 63 – Resistência elétrica R em função da temperatura para cada pressão de trabalho. NO gráfico a) temos as curvas para os filmes de $0,80$ a $5,50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, no b) do filme de $7,50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ e no c) $9,50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$.

O tempo de resposta τ_{resposta} e recuperação $\tau_{\text{recuperação}}$ dos filmes também foi avaliado, Figura 66. Observa-se uma tendência de aumento no tempo de recuperação, com exceção da amostra de maior pressão de trabalho $9.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Enquanto o tempo de resposta fica em torno de $2000\text{s} - 3000\text{s}$, portanto não apresentou grande variação em função da pressão de trabalho.

A resposta de filmes de ZnO ao gás metano em diferentes concentrações já foi reportada na literatura na mesma temperatura de operação de 473K (MITRA; MUKHOPADHYAY, 2006) e também com resistência na mesma faixa (MAHMOUD; KIRIAKIDIS, 2009).

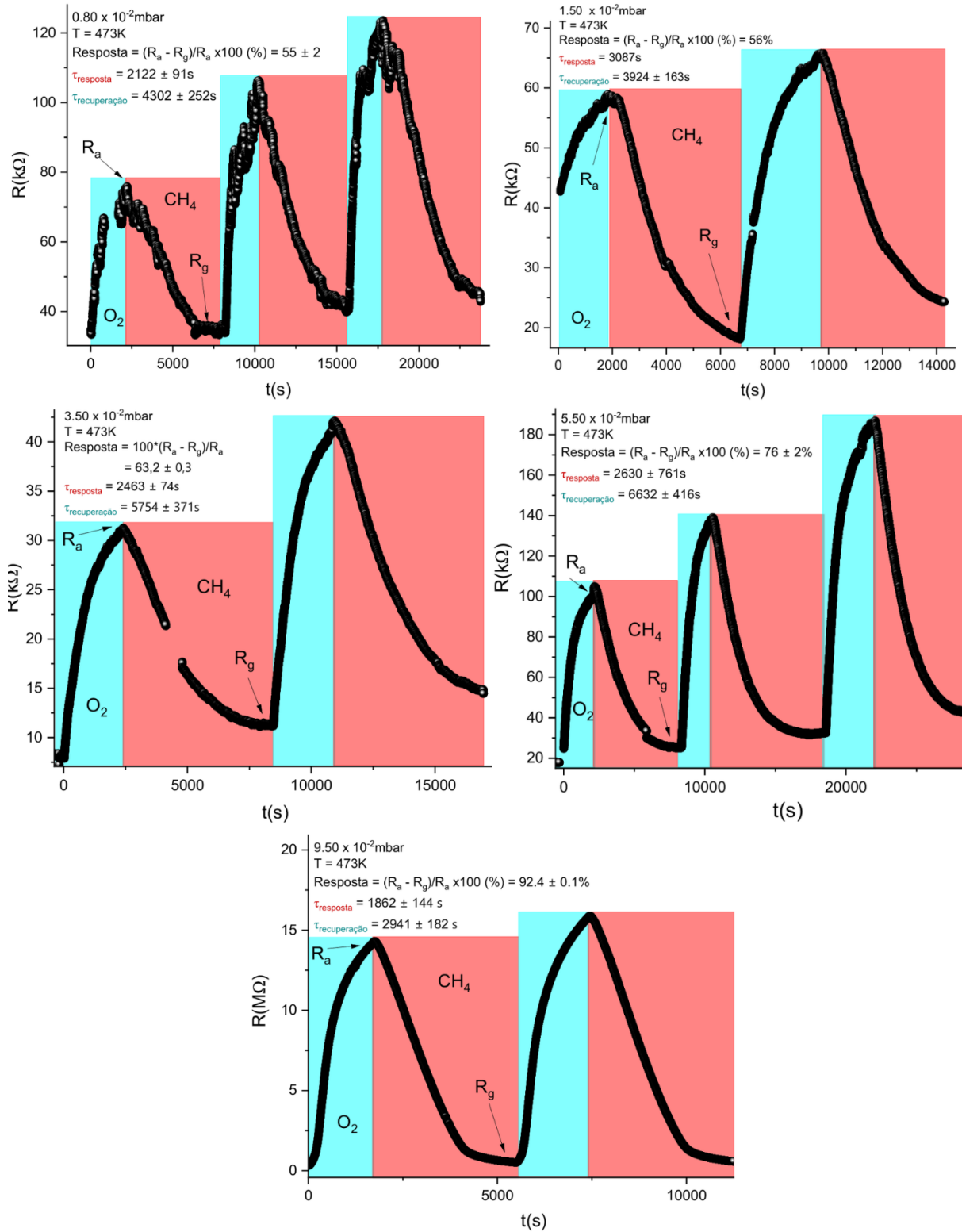


Figura 64 – Teste sensoriais dos filmes de ZnO ao gás metano CH_4 – 50000ppm para cada pressão de trabalho. O gráfico apresenta a variação de resistência elétrica em função do tempo, exposto ao ar sintético O_2 e CH_4 . A temperatura de operação do sensor foi de 473K. A região em azul representa quando o filme de ZnO está na presença de ar e, em vermelho, na presença de metano. Os tempos de resposta τ_{resposta} e recuperação $\tau_{\text{recuperação}}$ são, respectivamente, a média da largura dessas regiões.

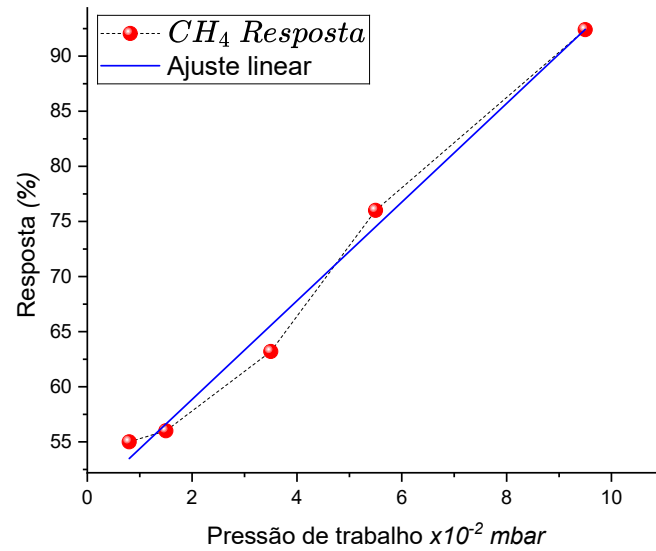


Figura 65 – Resposta dos filmes de ZnO ao gás metano em função da pressão de trabalho.

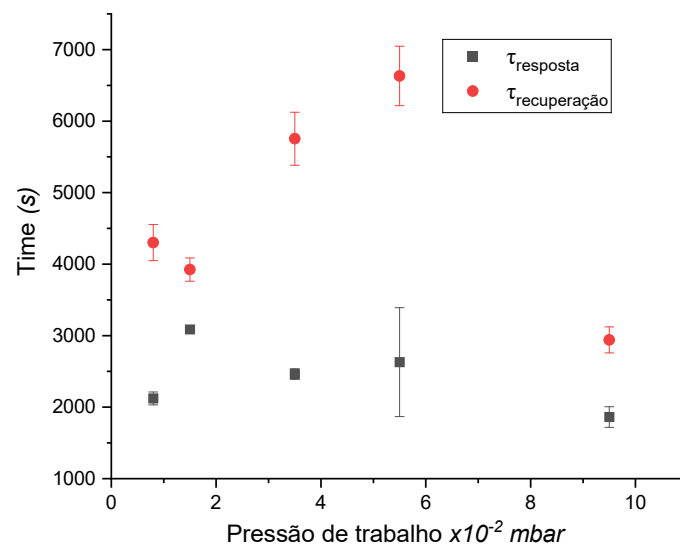


Figura 66 – Tempo de resposta $\tau_{resposta}$ e recuperação $\tau_{recuperação}$ dos filmes de ZnO ao gás metano, em função da pressão de trabalho.

6.6 Potencial para Sensor de Luz UV

6.6.1 Fotocorrente

Na Figura 67, vemos os gráficos dos testes sensoriais dos filmes de ZnO com luz UV. Na presença de luz UV, a fotocorrente tem um crescimento imediato e uma saturação rápida. Na ausência de luz, a fotocorrente cai imediatamente até apresentar uma cauda de decaimento exponencial.

Na Figura 68a, temos a configuração para encontrar o valor da corrente de saturação na presença e ausência de luz UV. Logo, na Figura 68b, observa-se o aumento exponencial da sensibilidade dos filmes de ZnO à luz UV, em função da pressão de trabalho.

Os tempos de resposta $\tau_{resposta}$ à UV e recuperação $\tau_{recuperação}$ na sua ausência foram avaliados na Figura 69b. O tempo de resposta permaneceu invariante em 30s, enquanto o tempo de recuperação também permaneceu invariante em torno de $\approx 80s$ até cair para 55s no filme depositado com maior pressão de trabalho $9.50 \times 10^{-2} mbar$.

6.6.2 *Trap Depth Energy*

Além disso, realizando um ajuste bi-exponencial da forma da Equação 3.19, na curva de decaimento de fotocorrente na ausência de luz, como mostrado na Figura 68a, podemos encontrar a profundidade de energia dos defeitos (*trap depth energy*) em relação a BV. Na Figura 69a, vemos que as duas profundidades de energia, E_1 e E_2 , diminuem linearmente com a pressão de trabalho. E_1 , com menores valores, está relacionado ao processo de rápida recuperação, enquanto E_2 , com valores maiores, está relacionado ao processo de recuperação lenta.

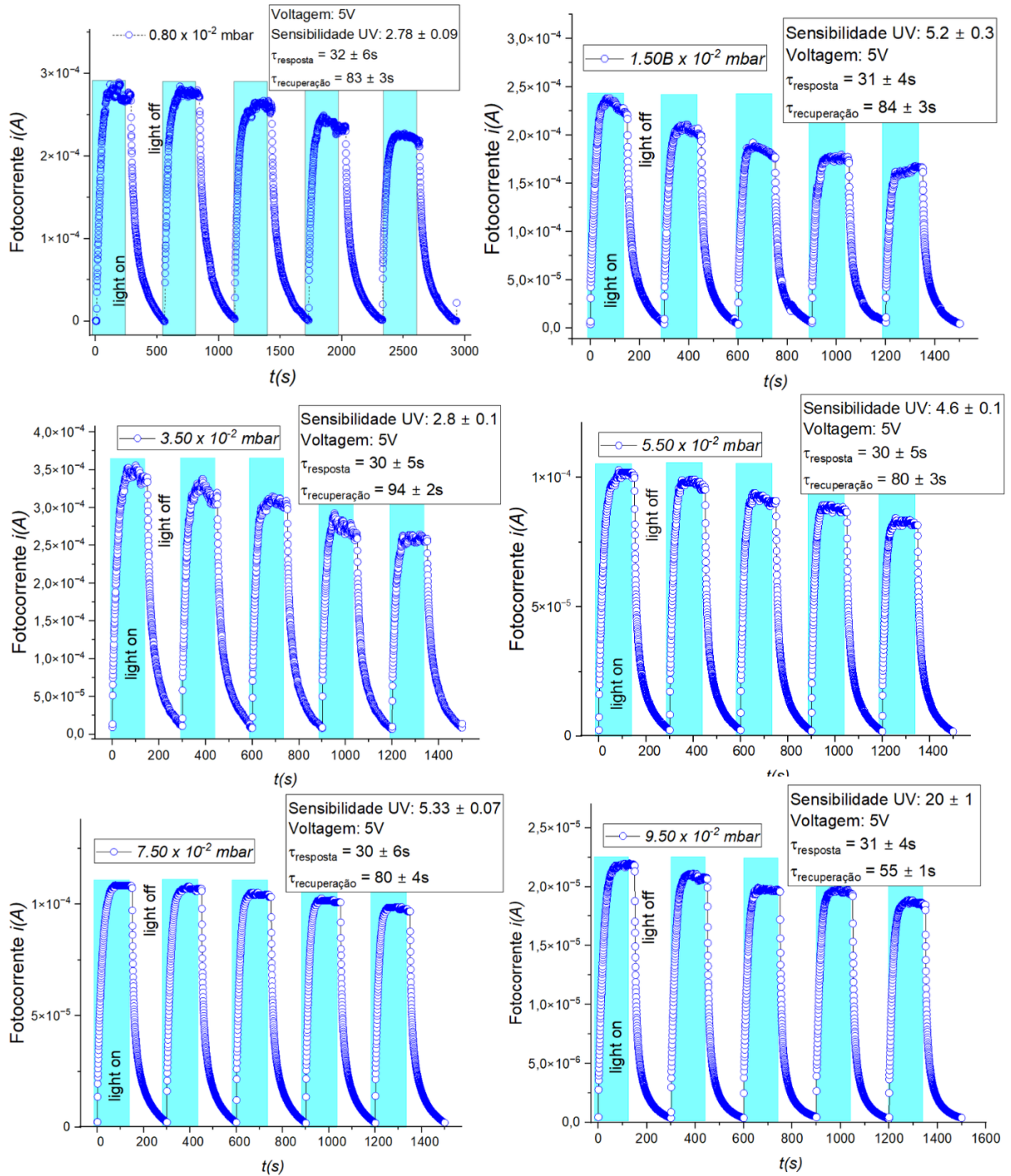


Figura 67 – Teste sensoriais dos filmes de ZnO à luz UV para cada pressão de trabalho. Os gráficos apresentam a variação na fotocorrente na presença de luz UV (*light on*) e na ausência dela (*light off*). A voltagem aplicada foi de 5V. Na região em azul, o filme de ZnO está na presença de luz. Os tempos de resposta $\tau_{resposta}$ e recuperação $\tau_{recuperação}$ são, respectivamente, a média da largura dessas regiões.

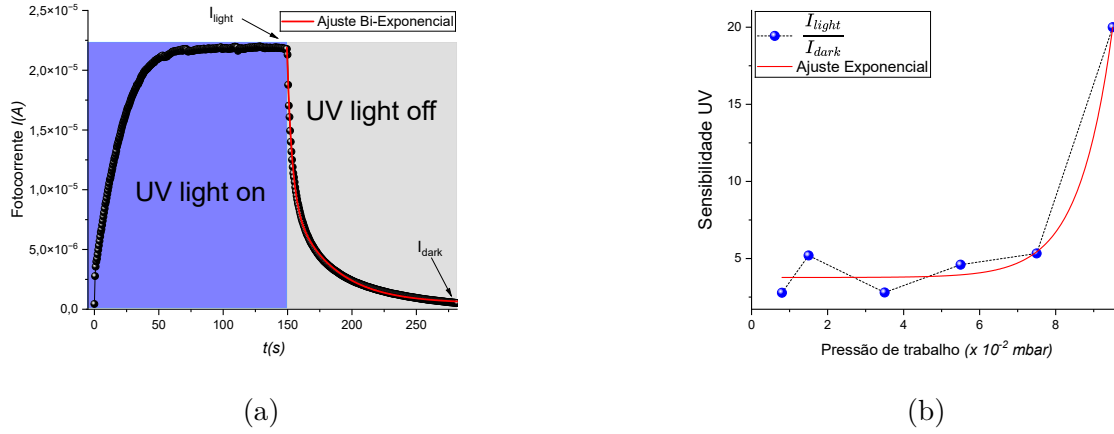


Figura 68 – a) Curva de fotocorrente em função do tempo, na região em azul o sensor está na presença de luz UV e na região em cinza, na ausência de luz. I_{light} e I_{dark} são os respectivos valores da corrente de saturação com luz UV e corrente de saturação no escuro. O ajuste bi-exponencial tem a forma da Equação 3.19. b) Sensibilidade dos filmes de ZnO à luz UV I_{light}/I_{dark} , em função da pressão de trabalho.

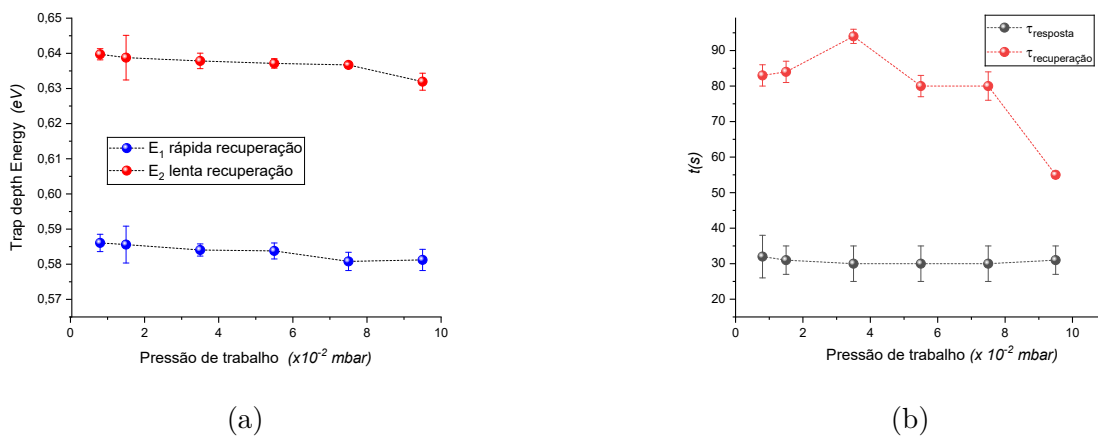


Figura 69 – a) Tempos de resposta $\tau_{resposta}$ e recuperação $\tau_{recuperação}$ em função da pressão de trabalho. b) Profundidade de energia dos defeitos (*trap depth energy*), E_1 e E_2 , envolvidos no processo de recuperação da luz UV em função da pressão de trabalho.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Parâmetro	Comportamento em função pressão de trabalho $0.80 - 9.50 \times 10^{-2} mbar$
Tamanho do Cristalito	leve decréscimo linear
Micro deformação	leve decréscimo linear
Orientação na direção [002]	crescimento linear
Diâmetro médio dos grãos	crescimento linear sutil (quase constante)
Largura média dos micro cristais	decrécimo linear sutil (quase constante)
Espessura	leve decaimento exponencial
<i>Gap</i>	leve decaimento logarítmico
Energia de Urbach	Crescimento exponencial
Resistividade Elétrica	leve crescimento exponencial
Energia de Ativação	Crescimento exponencial
Resposta ao Gás Metano	Crescimento linear
Tempo de Resposta ao Gás Metano	leve crescimento linear (quase constante)
Tempo de Recuperação ao Gás Metano	Crescimento linear
Sensibilidade a Luz UV	Crescimento Exponencial
<i>Trap Depth Energy</i>	leve decréscimo linear
Tempo de Resposta a Luz UV	linear constante
Tempo de Recuperação a Luz UV	leve decréscimo linear

Tabela 3 – Comparação entre parâmetros físicos analisados em função da pressão de trabalho.

Neste trabalho, fabricamos filmes finos de ZnO por *magnetron sputtering*, variando a pressão de trabalho e posteriormente tratando-os termicamente em ar e vácuo. O aumento da pressão de trabalho durante a deposição resultou na diminuição da taxa de

deposição, favorecendo a produção de filmes mais finos. Essa redução foi acompanhada por uma diminuição linear no tamanho médio do cristalito, micro deformações e parâmetros de rede. A presença de defeitos na estrutura foi correlacionada com a diminuição do valor do *gap* e um aumento expressivo na energia de Urbach. A morfologia da superfície dos filmes permaneceu uniforme com o aumento da pressão de trabalho, apresentando grãos com diâmetro inferior a aproximadamente 200 nm.

A presença de defeitos refletiu-se na curva de resistividade elétrica e nas energias de ativação, ambas exibindo comportamentos exponenciais semelhantes. Os valores das energias de ativação indicaram a necessidade de aquecer os filmes sensores para aumentar o número de elétrons livres na banda de condução, uma vez que um nível doador é mais próximo à banda e outro é mais profundo, variando entre 0,4eV e 0,9eV.

Concluimos que os filmes mais finos, com menor *gap*, maior quantidade de defeitos na estrutura, níveis doadores mais profundos e resistividade em torno de $10^6, \Omega \cdot \text{cm}$, apresentaram maior resposta sensorial ao gás metano, atingindo 90%. A razão para esse fenômeno precisa ser melhor compreendida, já que a relação entre esses parâmetros poderia sugerir que filmes mais finos teriam menor sensibilidade. Além disso, os filmes depositados sob maior pressão de trabalho também mostraram maior sensibilidade à luz UV, tornando os filmes finos de ZnO um material versátil com múltiplas aplicações.

Em resumo, as conclusões podem ser sintetizadas na Tabela 3 do Anexo 1.

Observa-se um leve decréscimo linear no tamanho do cristalito e na micro deformação, enquanto a orientação preferencial na direção [002] demonstra um crescimento linear. O diâmetro médio dos grãos exibe um crescimento linear sutil, mantendo-se quase constante, enquanto a largura média dos microcristais apresenta um decréscimo linear igualmente sutil. A espessura dos filmes diminui levemente de forma exponencial.

Em relação às propriedades ópticas e elétricas, o *gap* de energia mostra um leve decaimento logarítmico, enquanto a energia de Urbach aumenta exponencialmente. A resistividade elétrica dos filmes evidencia um leve crescimento exponencial, e a energia de ativação apresenta um comportamento semelhante.

No que diz respeito às propriedades sensoriais de gás, a resposta ao gás metano aumenta linearmente com a pressão de trabalho, assim como o tempo de resposta ao gás metano, que apresenta um leve crescimento linear, mantendo-se quase constante. O tempo de recuperação ao gás metano também cresce linearmente.

Por fim, a sensibilidade dos filmes à luz UV demonstra um crescimento exponencial, enquanto a energia do estado armadilha (*trap depth energy*) apresenta um leve decréscimo linear. O tempo de resposta à luz UV mantém-se linear e constante, e o tempo de recuperação à luz UV exibe um leve decréscimo linear.

Como os parâmetros dos testes sensoriais com gás metano também apresentam

comportamento linear, podemos teorizar que os parâmetros estruturais e morfológicos são responsáveis por esse resultado. No entanto, como os parâmetros morfológicos estudados não se alteram significativamente, é possível que estes não sejam os principais responsáveis pela resposta sensorial ao gás metano. Por outro lado, observamos um comportamento exponencial em medidas de natureza distinta, como óptica e elétrica, nas quais ambas têm em comum a estrutura eletrônica do material. Isso se manifesta no comportamento do *gap*, energia de Urbach, resistividade elétrica, energia de ativação e, mais importante, na sensibilidade à luz UV. Assim, podemos concluir que a alta sensibilidade à luz é gerada por filmes com *gap* menor e maior presença de defeitos.

Referências

- ABD-ALGHAFOUR, N. M.; KADHIM, I.; NAEEM, G. Uv detector characteristics of zno thin film deposited on corning glass substrates using low-cost fabrication method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 33, p. 1–12, 10 2021. Citado na página 56.
- AL-JAWAD, S. M. H. et al. Synthesis and characterization of fe–zno thin films for antimicrobial activity. *Surface Review and Letters*, v. 26, n. 05, p. 185–197, 2019. Citado na página 33.
- AMIRI, V. et al. Nanostructured metal oxide-based acetone gas sensors: A review. *Sensors*, v. 20, n. 11, 2020. ISSN 1424-8220. Citado na página 34.
- ASRI, M. I. A. et al. Mems gas sensors: A review. *IEEE Sensors Journal*, PP, p. 1–1, 06 2021. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 54.
- BASU, P. et al. Low temperature methane sensing by electrochemically grown and surface modified zno thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 135, n. 1, p. 81–88, 2008. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050800525X>>. Citado na página 55.
- BHOWMICK, T. et al. Multilayered and chemiresistive thin and thick film gas sensors for air quality monitoring. In: BASU, S. (Ed.). *Multilayer Thin Films*. Rijeka: IntechOpen, 2020. cap. 8. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.89710>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 55.
- BÖTTTLER, W. et al. Front and back contacts for microcrystalline silicon solar cells in n-i-p configuration. In: . [S.l.: s.n.], 2010. p. 3060 – 3063. ISBN 3936338264. Citado na página 94.
- CAGLAR, M.; ILICAN, S.; CAGLAR, Y. Influence of dopant concentration on the optical properties of zno: In films by sol–gel method. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 17, p. 5023–5028, 2009. ISSN 0040-6090. 4th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009004933>>. Citado na página 50.
- CAI, B. et al. Elevated temperature dependent transport properties of phosphorus and arsenic doped zinc oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 114, p. 223709–223709, 12 2013. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 54.
- CHANDRAN, A. M. et al. 6 - electrical and thermal conductivity studies of fluoropolymer nanocomposites. In: DESHMUKH, K.; HUSSAIN, C. M. (Ed.). *Advanced Fluoropolymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing, 2023, (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering). p. 181–211. ISBN 978-0-323-95335-1. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323953351000177>>. Citado na página 50.

CHEN, Y. et al. Acetone sensing properties and mechanism of SnO_2 thick-films. *Sensors*, v. 18, n. 10, 2018. ISSN 1424-8220. Citado na página 34.

CHOUDHURY, B.; DEY, M.; CHOUDHURY, A. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO_2 nanoparticles. *International Nano Letters*, v. 3, 04 2013. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 49.

Ciência em Ação. *Introdução à Espectrofotometria*. Disponível em: <<https://cienciaemacao.com.br/introducao-a-espectrofotometria/>> – acesso em 04 de Janeiro de 2025. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 46.

CRUZ, S.; ROCHA, L.; VIANA, J. Piezo-resistive behaviour at high strain levels of PEDOT:PSS printed on a flexible polymeric substrate by a novel surface treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, 02 2017. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 51.

DRMOSH, Q. A. et al. Zinc oxide-based acetone gas sensors for breath analysis: A review. *Chemistry – An Asian Journal*, v. 16, n. 12, p. 1519–1538, 2021. Citado na página 34.

DRMOSH, Q. A. et al. Zinc oxide-based acetone gas sensors for breath analysis: A review. *Chemistry – An Asian Journal*, v. 16, n. 12, p. 1519–1538, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/asia.202100303>>. Citado na página 53.

EDWARDS, A. A.; ALEXANDER, B. D. Uv-visible absorption spectroscopy, organic applications. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Ed.). *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*. Third edition. Oxford: Academic Press, 2017. p. 511–519. ISBN 978-0-12-803224-4. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128032244000133>>. Citado na página 45.

Encyclopedia Britannica. "semiconductor

. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/semiconductor>> – acesso em 10 de Janeiro de 2025. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 50.

Encyclopédia Britannica, Inc. *scanning electron microscope*. Disponível em: <<https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>> – acesso em 28 de Janeiro de 2025. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 74.

EPSILON ENGINEER. *Radiation, Absorbance, Emissivity and Reflectivity*. Disponível em: <<https://www.epsilonengineer.com/radiation.html>> – acesso em 04 de Janeiro de 2025. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 45.

GOVENDER, K. et al. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, 2004. Citado na página 88.

GREENE, J. E. Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science Technology A*, v. 35, n. 5, p. 05C204, 09 2017. ISSN 0734-2101. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.4998940>>. Citado na página 64.

- HADIMANI, P.; GHOSH, S.; SIL, A. Preparation of fe doped zno thin films and their structural, magnetic, electrical characterization. *Superlattices and Microstructures*, v. 120, 05 2018. Citado na página 33.
- HASSANZADEH-TABRIZI, S. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 968, p. 171914, 2023. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823032176>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 41 e 44.
- HUMAYUN, Q.; KASHIF, M.; HASHIM, U. Zno thin film deposition on butterfly shaped electrodes for ultraviolet sensing applications. *Optik*, v. 124, n. 23, p. 5961–5963, 2013. ISSN 0030-4026. Citado na página 35.
- Inquivix Technologies. *Activation Energy of Semiconductors: The Role of Temperature and Its Effects*. Disponível em: <<https://inquivixtech.com/activation-energy-of-semiconductors/>> – acesso em 24 de Janeiro de 2025. Citado na página 52.
- JELLE, B. et al. Solar material protection factor (smpf) and solar skin protection factor (sspf) for window panes and other glass structures in buildings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, p. 342–354, 02 2007. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 46.
- JUBU, P. R. et al. Comment about the use of unconventional tauc plots for bandgap energy determination of semiconductors using uv–vis spectroscopy. *Results in Optics*, v. 14, p. 100606, 2024. ISSN 2666-9501. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666950124000038>>. Citado na página 48.
- KLEIN, J. et al. Limitations of the tauc plot method. *Advanced Functional Materials*, v. 33, 09 2023. Citado na página 48.
- KOON, D. W.; KNICKERBOCKER, C. J. What do you measure when you measure resistivity? *Review of Scientific Instruments*, v. 63, n. 1, p. 207–210, 01 1992. ISSN 0034-6748. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1142958>>. Citado na página 51.
- Laboratório de Raios X - UFC. *O Método de Rietveld*. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br>> – acesso em 04 de Janeiro de 2025. Citado na página 43.
- LEE, J. B.; PARK, J. S.; PARK, C. K. Physical properties of rf-sputtered zno thin films: Effects of two-step deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 50, n. 4, p. 1073–1078, 2007. ISSN 0374-4884. Citado na página 87.
- LEONOV, N. et al. Unexpectedly large energy gap in zno nanoparticles on a fused quartz support. *Applied Physics A*, v. 128, p. 665, 08 2022. Citado na página 94.
- LI, J. et al. Effects of rapid thermal annealing in different ambients on structural, electrical, and optical properties of zno thin films by sol-gel method. *Journal of Electroceramics*, v. 26, p. 84–89, 06 2011. Citado na página 86.
- M MARTÍNEZ-ARIAS A, H. J. R. J. F.-G. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 9, p. 4063–4104, 2004. ISSN 1369-7021. Citado na página 33.

- MAHMOUD, F.; KIRIAKIDIS, G. Nanocrystalline zno thin film for gas sensor application. *Journal of Ovonic Research*, v. 5, 01 2009. Citado na página 97.
- MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv-vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, p. 6814–6817, 12 2018. Citado na página 48.
- MISRA S.K., P. N. Study of activation energy and humidity sensing application of nanostructured cu-doped zno thin films. *Journal of Materials Research*, v. 31, p. 3214–3222, 2016. Citado na página 53.
- MITRA, P.; MUKHOPADHYAY, A. Zno thin film as methane sensor. *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, v. 55, 11 2006. Citado na página 97.
- MOCHANE, M. J. et al. Chapter 42 - the importance of nanostructured materials for energy storage/conversion. In: Mustansar Hussain, C. (Ed.). *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Elsevier, 2018, (Micro and Nano Technologies). p. 768–792. ISBN 978-0-12-813351-4. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128133514000444>>. Citado na página 33.
- NAIK, S.; SALKER, A. 4 - synthesis and characterization of iron garnets for magnetic applications. In: Pal Singh, J. et al. (Ed.). *Applications of Nanostructured Ferrites*. Woodhead Publishing, 2023, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 63–82. ISBN 978-0-443-18874-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780443188749000023>>. Citado na página 41.
- NASCIMENTO-DIAS, B. L. do. Aplicação da difração de raios x para caracterização mineralógica de meteoritos: Conceitos físicos e os processos experimentais. *Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada*, v. 8, n. 2, p. 01–15, 2021. ISSN 2358-0089. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3895/rbfta.v8n2.13762>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 43.
- NORTON, D. et al. Zno: growth, doping processing. *Materials Today*, v. 7, n. 6, p. 34–40, 2004. ISSN 1369-7021. Citado na página 33.
- O'LEARY, S. K.; ZUKOTYNSKI, S.; PERZ, J. M. Disorder and optical absorption in amorphous silicon and amorphous germanium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 210, n. 2, p. 249–253, 1997. ISSN 0022-3093. Citado na página 92.
- PANDA, S.; JACOB, C. Preparation of transparent zno thin films and their application in uv sensor devices. *Solid-State Electronics*, v. 73, p. 44–50, 2012. ISSN 0038-1101. Citado na página 35.
- PAUW, L. J. van der. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, v. 13, p. 01–09, 02 1958. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 52.
- PEDANEKAR, R.; SHAIKH, S.; RAJPURE, K. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*, v. 20, n. 8, p. 931–952, 2020. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173920300961>>. Citado na página 33.

- PIMENTA, V.; CARVALHO, H. de. *Otimização do processo de preparação e caracterização de cerâmicas do sistema Cu₂O e Cu₂O:Co₃O₄*. Tese (Doutorado), 10 2021. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 42.
- POLYAKOV A.Y., S. N. G. A. e. a. Electrical properties of undoped bulk zno substrates. *J. Electron. Mater.*, v. 35, p. 663–669, 2006. Citado na página 33.
- PRINCIPLES of SEM. In: PRINCIPLES and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). John Wiley Sons, Ltd, 2008. cap. 2, p. 17–62. ISBN 9780470758731. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470758731.ch2>>. Citado na página 74.
- PUTHIYOTTIL, H.; THANKAMANI, P. R.; SAJI, K. J. Exploring the effects of substrate and substrate temperature on the properties of radio frequency magnetron sputtered zno thin films. *Materials Today Communications*, v. 36, p. 106455, 2023. ISSN 2352-4928. Citado na página 34.
- RIGHETTONI, M.; TRICOLI, A.; PRATSINIS, S. E. Si:wo₃ sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis. *Analytical Chemistry*, v. 82, n. 9, p. 3581–3587, 2010. Citado na página 34.
- SAHAY, P.; TEWARI, S.; NATH, R. Optical and electrical studies on spray deposited zno thin films. *Crystal Research and Technology*, v. 42, p. 723 – 729, 07 2007. Citado na página 96.
- SAMADI, M. et al. Design and tailoring of one-dimensional zno nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. *Research on Chemical Intermediates*, v. 45, 04 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 40.
- SAMBATH, K. et al. Novel report on structural, optical and electrical investigation into brucinium 4-methyl-3-nitrobenzoate 0.5 hydrate single crystal: a promising material for high-power laser, ultrahigh cooling, sensor and detector applications. *Journal of Materials Science*, v. 55, 07 2020. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 49.
- Semicore Equipment, Inc. *What is Sputtering? PVD Magnetron Sputtering Systems*. Disponível em: <<https://www.semicore.com/what-is-sputtering>> – acesso em 27 de Janeiro de 2025. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 65.
- SHARAF, S. M. Chapter 7 - smart conductive textile. In: ISLAM, S. ul; BUTOLA, B. S. (Ed.). *Advances in Functional and Protective Textiles*. Woodhead Publishing, 2020, (The Textile Institute Book Series). p. 141–167. ISBN 978-0-12-820257-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128202579000072>>. Citado na página 50.
- SHIN, J. et al. Thin-wall assembled sno₂ fibers functionalized by catalytic pt nanoparticles and their superior exhaled-breath-sensing properties for the diagnosis of diabetes. *Advanced Functional Materials*, Wiley-VCH Verlag, v. 23, n. 19, p. 2357–2367, 2013. ISSN 1616-301X. Citado na página 34.
- Sputtering. *Sputtering*. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4566709/mod_resource/content/1/Sputtering1.pdf> – acesso em 27 de Janeiro de 2025. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 66.

SRIVASTAVA, R. Investigation on temperature sensing of nanostructured zinc oxide synthesized via oxalate route. *Journal of Sensor Technology*, v. 02, 01 2012. Citado na página 53.

SUCHEA, M. et al. Zno transparent thin films for gas sensor applications. *Thin Solid Films*, v. 515, n. 2, p. 551–554, 2006. ISSN 0040-6090. Proceedings of the Eighth International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and the Thirteenth International Congress on Thin Films. Citado na página 34.

SUN, G. Intersubband approach to silicon based lasers—circumventing the indirect bandgap limitation. *Adv. Opt. Photon.*, Optica Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 53–87, Mar 2011. Disponível em: <<https://opg.optica.org/aop/abstract.cfm?URI=aop-3-1-53>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 47.

SWAIN, B. *Nanostructure Materials and their Applications*. [S.l.: s.n.], 2020. ISBN 978-981-15-8306-3. Citado na página 33.

TOBY, B. H. Anharmonic thermal vibrations in zno model: 2-c, at $t = 473$ k. *The Canadian Mineralogist*, v. 23, n. 2, p. 647–685, 1985. Citado na página 71.

TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0021889801002242>>. Citado na página 71.

TOBY, B. H. R factors in rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006. Citado na página 43.

UFRGS - IF. *Capítulo 5 - Raios-X, Difração de Raios X*. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html> – acesso em 03 de Janeiro de 2025. Citado na página 42.

VAISHNAV, V.; PATEL, P.; PATEL, N. Indium tin oxide thin-film sensor for detection of volatile organic compounds (vocs). *Materials and Manufacturing Processes*, v. 21, p. 257–261, 03 2006. Citado na página 34.

VENKATESH, P.; SUBRMANIAN, B.; KULANDAIVEL, J. Post-annealing effects on the structural and optical properties of vertically aligned undoped zno nanorods grown by radio frequency magnetron sputtering. *RSC Advances*, v. 4, p. 5030–5035, 01 2014. Citado na página 88.

WOJCIK, P. M. et al. The effects of sub-bandgap transitions and the defect density of states on the photocurrent response of a single zno-coated silica nanospring. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 32, n. 3, p. 035202, oct 2020. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/abbcec>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 57 e 58.

WU, H. et al. Synthesis of single-crystalline zno nanoflowers for a superhigh-sensitivity ultraviolet photodetector application. *Optical Materials*, v. 122, p. 111683, 2021. ISSN 0925-3467. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346721008831>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 56.

WU, M. et al. Al-doped znO monolayer as a promising transparent electrode material: A first-principles study. *Materials*, v. 10, p. 359, 03 2017. Citado na página 33.

XING R., X. L. S. J. e. a. Preparation and gas sensing properties of in2o3/au nanorods for detection of volatile organic compounds in exhaled breath. *Sci Rep*, v. 5, 2015. Citado na página 34.

YOGAMALAR, R. et al. X-ray peak broadening analysis in znO nanoparticles. *Solid State Communications*, v. 149, n. 43, p. 1919–1923, 2009. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109809004657>>. Citado na página 42.

YU, P. Y.; CARDONA, M. Electronic band structures. In: _____. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 17–106. ISBN 978-3-642-00710-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1_2>. Citado 3 vezes nas páginas 46, 47 e 52.

ZHANG, B. An overview of fe–mg interdiffusion in mantle minerals. *Surveys in Geophysics*, v. 38, p. 1–29, 07 2017. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 57.

ÖZGÜR, ; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. Chapter 16 - zinc oxide materials and devices grown by mbe. In: HENINI, M. (Ed.). *Molecular Beam Epitaxy*. Oxford: Elsevier, 2013. p. 369–416. ISBN 978-0-12-387839-7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123878397000166>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 39 e 40.

Anexos

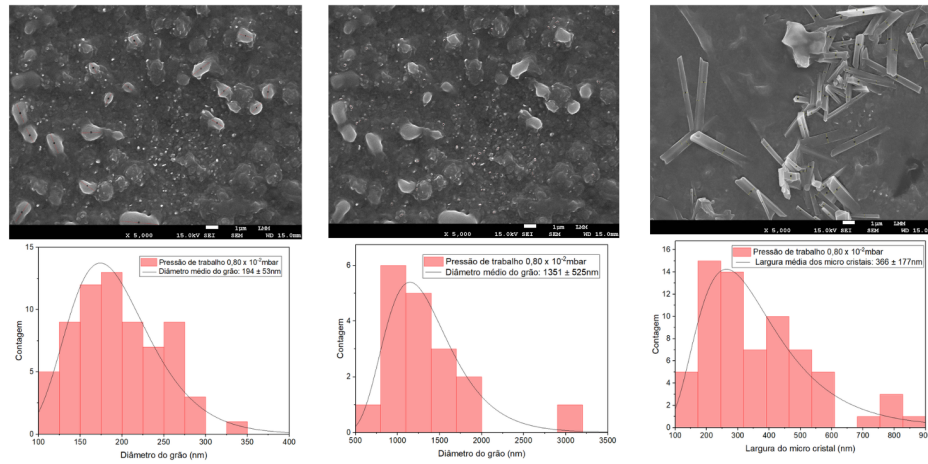


Figura 70 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $0.80 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o *Software ImageJ*.

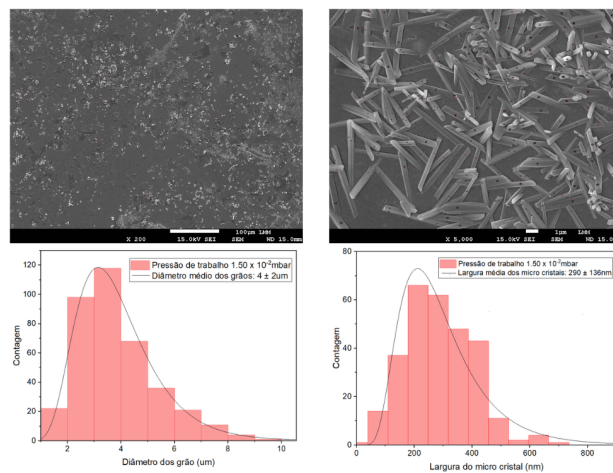


Figura 71 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $1.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o *Software ImageJ*.

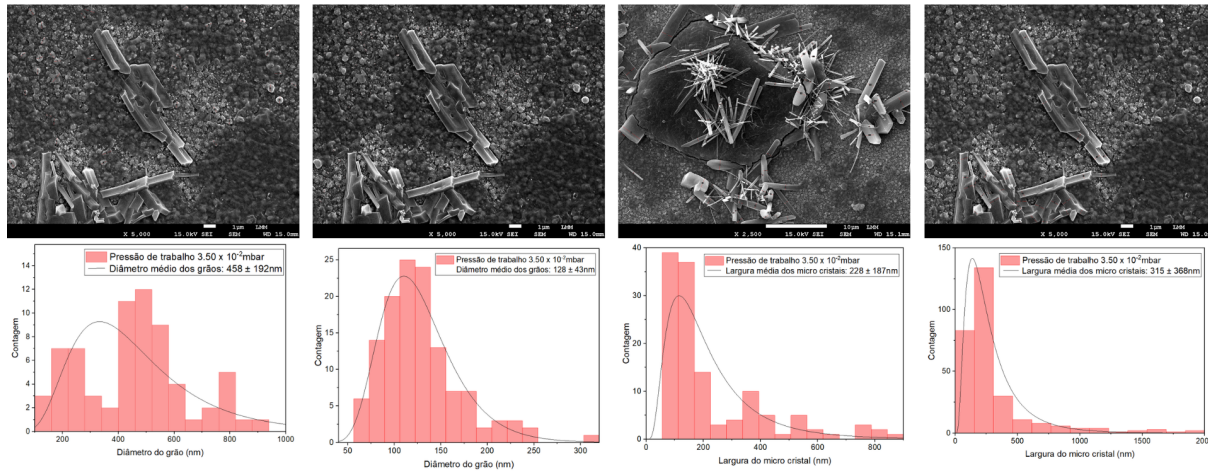


Figura 72 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $3.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o *Software ImageJ*.

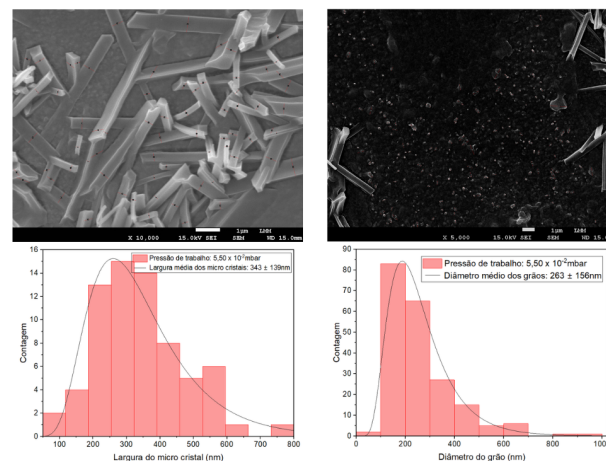


Figura 73 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de $5.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o *Software ImageJ*.

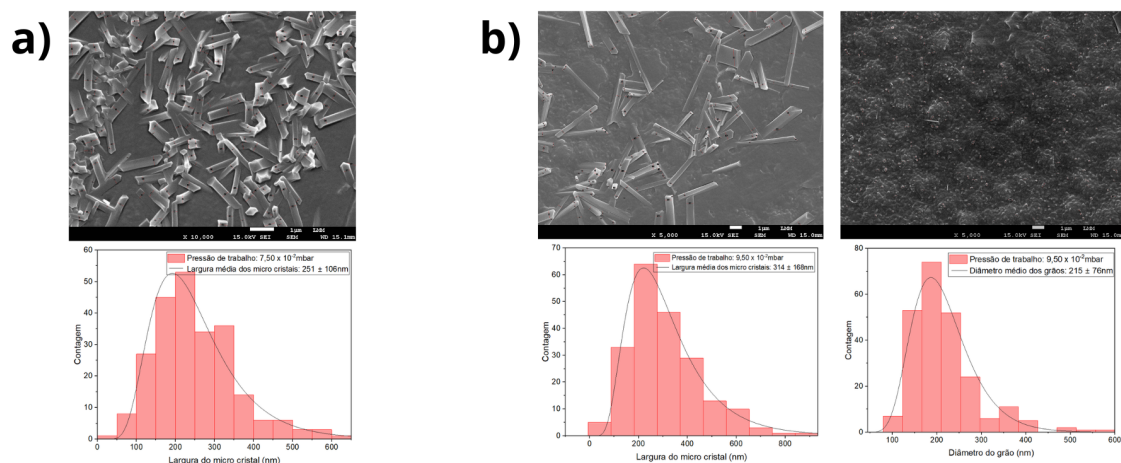


Figura 74 – Imagens de MEV da superfície do filme crescido com a pressão de trabalho de a) $7.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ e b) $9.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Ao lado o histograma do diâmetro do grão e/ou largura do micro cristal medido com o *Software* ImageJ.

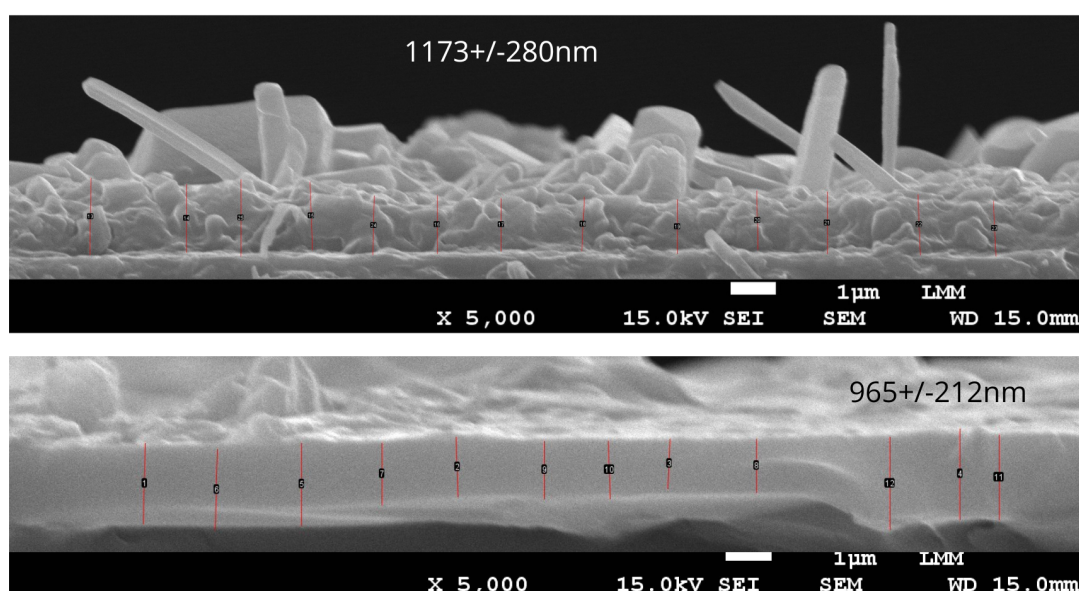


Figura 75 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $0.80 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o *Software* ImageJ.

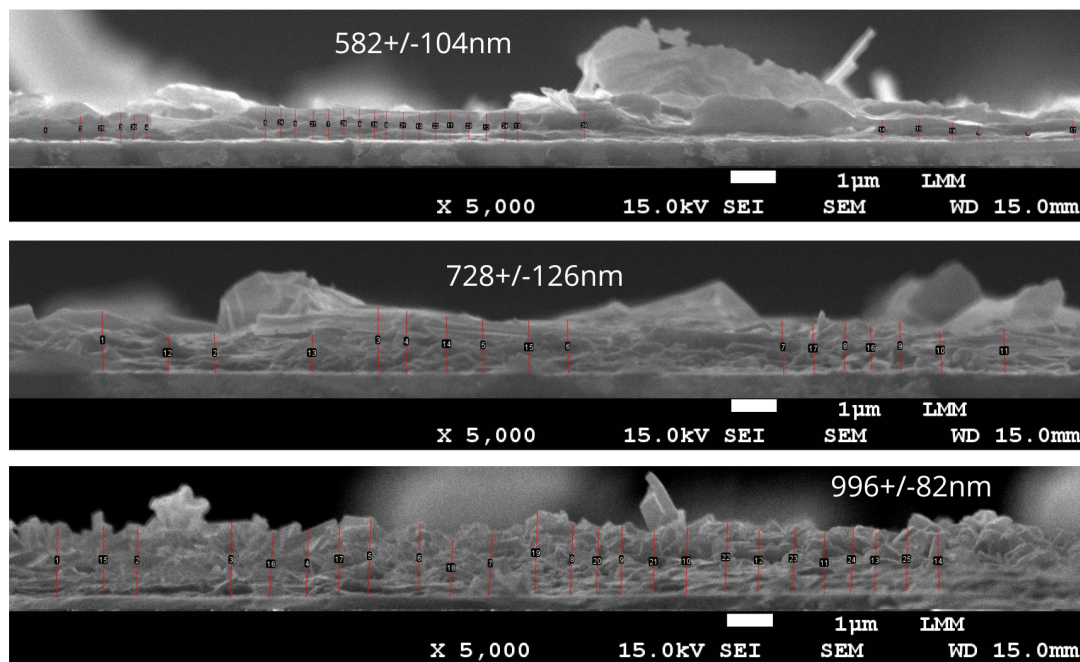


Figura 76 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $1.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o *Software ImageJ*.

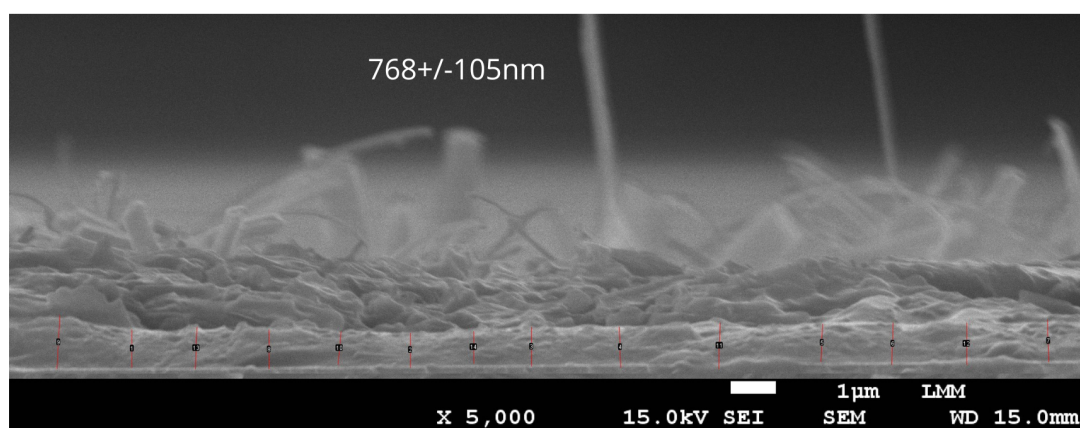


Figura 77 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $3.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o *Software ImageJ*.

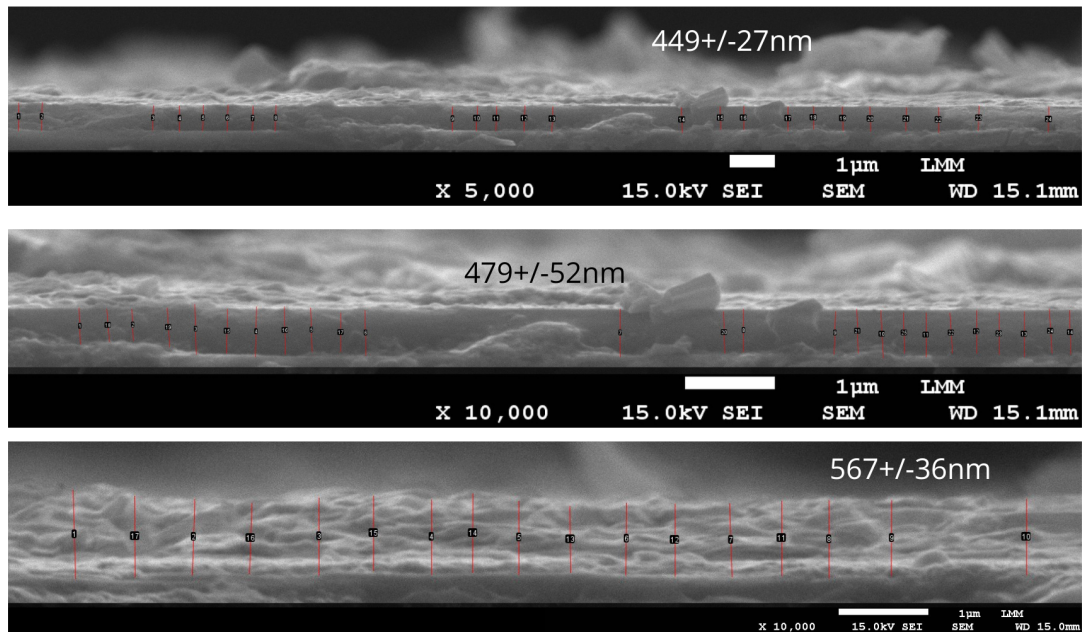


Figura 78 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $5.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o *Software ImageJ*.

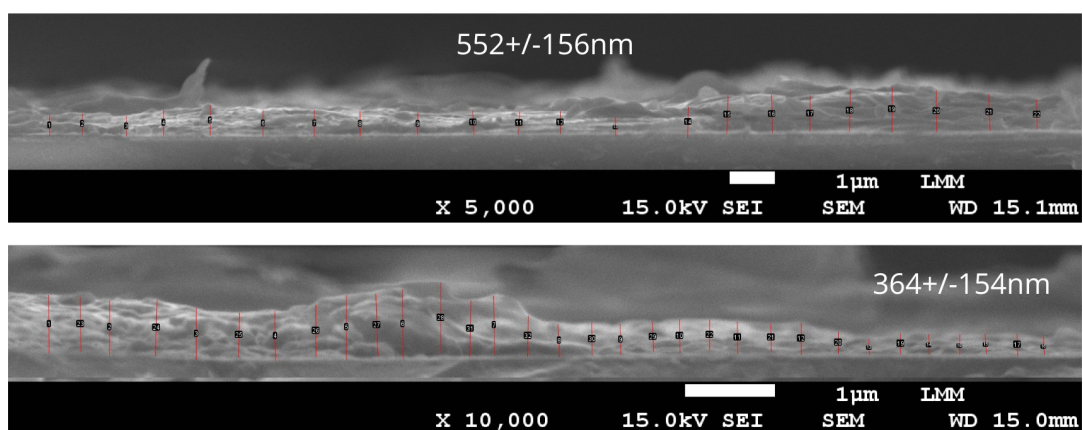


Figura 79 – Imagens de MEV da seção lateral do filme crescido com a pressão de trabalho de $9.50 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Na parte superior de cada imagem há a média e o desvio padrão das medidas de espessura com o *Software ImageJ*.