

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCAR
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET

Vinícius Haither Eiras

**Análise dos efeitos de diferentes atmosferas sobre a
fotocondutividade do Co_3O_4**

São Carlos - SP
Setembro de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCAR
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET

Vinícius Haither Eiras

**Análise dos efeitos de diferentes atmosferas sobre a
fotocondutividade do Co_3O_4**

Trabalho Final de Curso apresentado ao
Departamento de Física da Universidade Federal
de São Carlos para a obtenção do título de
Bacharel no curso de Engenharia Física

Orientador: Marcio Peron Franco de Godoy

São Carlos - SP
Setembro de 2022

Eiras, Vinícius Haither

Análise dos efeitos de diferentes atmosferas sobre a fotocondutividade do Co_3O_4 / Vinícius Haither Eiras -- 2022.

31f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Marcio Peron Franco de Godoy

Banca Examinadora: Adenilson José Chiquito, Diego

Scolfaro da Silva

Bibliografia

1. Engenharia Física . 2. Fotocondutividade. 3. Co_3O_4 . I. Eiras, Vinícius Haither. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos e a todos os professores que estiveram envolvidos na minha graduação em Engenharia Física por todos os ensinamentos que me foram passados ao longo desses anos de formação.

Ao meu orientador, Marcio Peron Franco de Godoy, pela oportunidade de fazer meu Trabalho Final de Curso sobre um tema que acho interessante e pela disponibilidade a me ajudar com as minhas dúvidas durante a trajetória do trabalho.

A Ana Luiza Costa Silva, que esteve presente durante as minhas medições no laboratório, me ensinando a utilizar as diversas ferramentas fundamentais para a realização do trabalho e garantindo que eu não faça nenhuma besteira.

Aos membros da banca examinadora desse trabalho, Adenilson José Chiquito e Diego Scolfaro da Silva, por terem aceitado participarem da banca e pelo feedback no meu texto, que resultou na melhoria da sua qualidade.

Por fim, agradeço aos meus pais, Fabiana Aparecida Haither e Marco Antônio Eiras, por terem feito de mim a pessoa que sou hoje e por terem me sustentado durante a minha estadia em São Carlos, tornando possível a minha graduação.

Resumo

Neste trabalho foram analisados os efeitos de diferentes atmosferas na fotocondutividade do Co_3O_4 . Para isso, com uma amostra de Co_3O_4 fixa dentro de um criostato preenchido com a atmosfera selecionada, foi medida a sua fotorresposta, comparando a corrente que a percorre sem nenhuma iluminação com a corrente após o aumento de condutividade elétrica causado pela incidência da luz. Foram escolhidas para essa análise as atmosferas de ar atmosférico, ar sintético, argônio, nitrogênio, oxigênio e vácuo. Considerando o fato do Co_3O_4 possuir uma configuração de *bandgap* duplo, para cada atmosfera foram utilizados dois lasers de comprimentos de onda diferentes para iluminar a amostra, visando excitar os elétrons da banda de valência para as bandas relacionadas a cada *bandgap* separadamente. Comparando as medidas de fotorresposta para cada atmosfera, percebeu-se uma clara influência na fotocondutividade da amostra. Para a iluminação com os dois comprimentos de onda diferentes foram obtidas fotorrespostas consideravelmente menores e tempos de resposta maiores para as atmosferas com os gases oxigênio e nitrogênio quando comparados com atmosferas de argônio e vácuo. Isso é explicado pelo fato de que o oxigênio e o nitrogênio reagem com o Co_3O_4 , adsorvendo à sua superfície, capturando os elétrons livres e assim reduzindo a fotocondutividade da amostra, enquanto isso não acontece para as atmosferas de vácuo e argônio, por não serem reativas. As diferentes fotorrespostas e tempos de respostas obtidos para diferentes atmosferas indicam a possibilidade da utilização do Co_3O_4 em aplicações como sensores de gases.

Abstract

In this monograph, the effects of different atmospheres on the photoconductivity of Co_3O_4 were analyzed. For this purpose, with a Co_3O_4 sample set inside a cryostat filled with the selected atmosphere, its photoresponse was measured, comparing the current flowing through it without any illumination with the current after the increase in electrical conductivity caused by the incidence of light. The atmospheres of atmospheric air, synthetic air, argon, nitrogen, oxygen and vacuum were chosen for this analysis. Considering the fact that Co_3O_4 has a double bandgap configuration, for each atmosphere two lasers of different wavelengths were used to illuminate the sample, aiming to excite the electrons from the valence band to the bands related to each bandgap separately. Comparing the photoresponse measurements for each atmosphere, a clear influence on the photoconductivity of the sample was noticed. For illumination with the two different wavelengths, considerably lower photoresponses and longer response times were obtained for atmospheres with oxygen and nitrogen gases when compared to argon and vacuum atmospheres. This is explained by the fact that oxygen and nitrogen react with Co_3O_4 , adsorbing to its surface, capturing the free electrons and thus reducing the photoconductivity of the sample, while this does not happen for vacuum and argon atmospheres, as they are not reactive. The different photoresponses and response times obtained for different atmospheres indicate the possibility of using Co_3O_4 in applications such as gas sensors.

Lista de Figuras

1	Diagrama de energia demonstrando a geração de pares elétron-buraco. Adaptado da Ref[1].	8
2	Figura esquemática das ligações para um semiconductor de tipo-n de silício (Si), utilizando o arsênio (As) para a dopagem. Adaptada da Ref [2].	10
3	Figura esquemática das ligações para um semiconductor de tipo-p de silício (Si), utilizando o boro (B) para a dopagem. Adaptada da Ref [2].	11
4	Estrutura cristalina do Co_3O_4 [3].	11
5	Estrutura do diagrama de bandas do Co_3O_4 . Adaptada da Ref [4]	12
6	Esquemas do encurvamento de bandas para semicondutores de tipo-n (a) e de tipo-p (b) na presença de oxigênio. Adaptados da Ref [5].	13
7	Montagem do sistema para o preenchimento de gás no criostato, onde 1 representa o criostato, 2 a bomba de vácuo, 3 o barômetro, 4 a bexiga, 5 a válvula do criostato, 6 a válvula da bomba e 7 a válvula de controle da entrada da atmosfera contida na bexiga.	14
8	Reta IV para a amostra de Co_3O_4 utilizada no experimento, imersa em uma atmosfera de argônio à temperatura ambiente.	15
9	Medidas da corrente em função do tempo da amostra de Co_3O_4 imersa em uma atmosfera de argônio e iluminada por um laser de comprimento de onda de 442 nm.	16
10	Luz do laser azul sendo incidida na amostra de Co_3O_4 dentro do criostato.	17
11	Fotorresposta para a primeira medida da amostra de Co_3O_4 imersa em uma atmosfera de argônio e iluminada por um laser de comprimento de onda de 442 nm.	18
12	Fotorrespostas da amostra de Co_3O_4 imersa em diferentes atmosferas quando iluminada por um laser de comprimento de onda de 442 nm.	19
13	Fotorrespostas da amostra de Co_3O_4 imersa em diferentes atmosferas quando iluminada por um laser de comprimento de onda de 650 nm.	20
14	Gráficos das fotorrespostas com os lasers azul e vermelho em função do tempo para as atmosferas de ar sintético (a), ar atmosférico (b), nitrogênio (c), oxigênio (d), argônio (e) e vácuo (f).	21
15	Esquema da captura de elétrons pelo oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2) na superfície do Co_3O_4	24

Lista de Tabelas

1	Medições para a corrente no escuro (I_D), corrente estabilizada após a incidência da luz de comprimento de onda de 442 nm (I) e a fotorresposta para essa corrente (F_r).	22
2	Medições para a corrente no escuro (I_D), corrente estabilizada após a incidência da luz de comprimento de onda de 650 nm (I) e a fotorresposta para essa corrente (F_r).	22
3	Tempos de reposta da amostra para diferentes atmosferas combinadas com diferentes comprimentos de onda.	24

Sumário

Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	5
1 Introdução	7
2 Fundamentos Teóricos	8
2.1 Semicondutores	8
2.2 Fotocondutividade	12
3 Procedimento Experimental	14
4 Resultados e Discussão	19
5 Conclusões	26
6 Referências Bibliográficas	27

1 Introdução

Os sensores de gases, por possuírem a capacidade de detecção de gases nocivos em um ambiente, são tecnologias de interesse no que se relaciona à saúde e segurança pública. Sendo assim torna-se importante o desenvolvimento de sensores de gases de baixo custo e alta eficiência energética, com a capacidade de detecção e quantificação dos tipos de gases presentes no ar.

O funcionamento de um sensor de gás geralmente envolve uma reação de oxidação ou redução do gás pela superfície do material do sensor. Entre os tipos de materiais normalmente utilizados como sensores de gás, os baseados em semicondutores de óxido metálico estão entre os mais utilizados devido ao baixo preço, robustez e simplicidade nas medições [6].

Dentre os semicondutores utilizados para esse tipo de aplicação, os materiais mais representativos são materiais semicondutores de tipo-n. Em contraste, semicondutores de tipo-p, como Co_3O_4 até hoje têm recebido relativamente pouca atenção para esse aplicação. Em uma análise, foi encontrado que número de artigos publicados usando semicondutores de tipo-p foi inferior a 10% do total para sensores de gás baseados em semicondutores do tipo-n [7].

Essa diferença de interesse provavelmente se deve ao fato do semicondutor do tipo-p geralmente exibir uma resposta significativamente mais baixa do que o semicondutor do tipo-n para um determinado gás quando utilizado como um quimiresistor. No entanto, nos artigos das Refs [6, 7] já foram reportadas diversas maneiras para aumentar a resposta dos semicondutores de tipo-p aos gases alvo.

Considerando que o Co_3O_4 é um semicondutor que apresenta um comportamento intrínseco de tipo-p, e o fato de possuir um *bandgap* duplo, com um gap para a banda referente ao estado Co^{2+} e outro para o estado Co^{3+} [4]. Torna-se interessante a análise e discussão da influência de diferentes atmosferas na fotocondutividade do Co_3O_4 , quando ela é iluminada por lasers de comprimentos de onda que excitam os elétrons para cada banda separadamente. Dessa forma pode-se analisar a viabilidade da aplicação desse semicondutor como sensor de gases e além disso apresentar neste trabalho uma discussão detalhada e expositiva sobre a interação da atmosfera com a superfície do material e como isso afeta cada uma de suas bandas.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Semicondutores

De acordo com o modelo atômico de Bohr, em um átomo isolado a energia de qualquer um de seus elétrons é definida pelo nível de energia em que se encontra. Mas quando os átomos se juntam para formar um sólido, os vários níveis de energia se aproximam de forma que dão origem a uma faixa quase contínua de estados, formando bandas de energia. A banda de energia que inclui os níveis de energia dos elétrons de valência é chamada de banda de valência. Já a banda de energia acima da banda de valência é chamada de banda de condução [1].

Quando um elétron adquire energia adicional suficiente, ele pode deixar a camada de valência, tornar-se um elétron livre e saltar para a banda de condução. Quando isso acontece, um buraco é deixado na banda de valência dentro do cristal. Para cada elétron elevado à banda de condução por energia externa, resta um buraco na banda de valência, formando um par elétron-buraco. Esse processo está ilustrado na Figura 1. Quando um elétron da banda de condução perde energia e cai de volta em um buraco na banda de valência ocorre o que é chamado de recombinação [1].

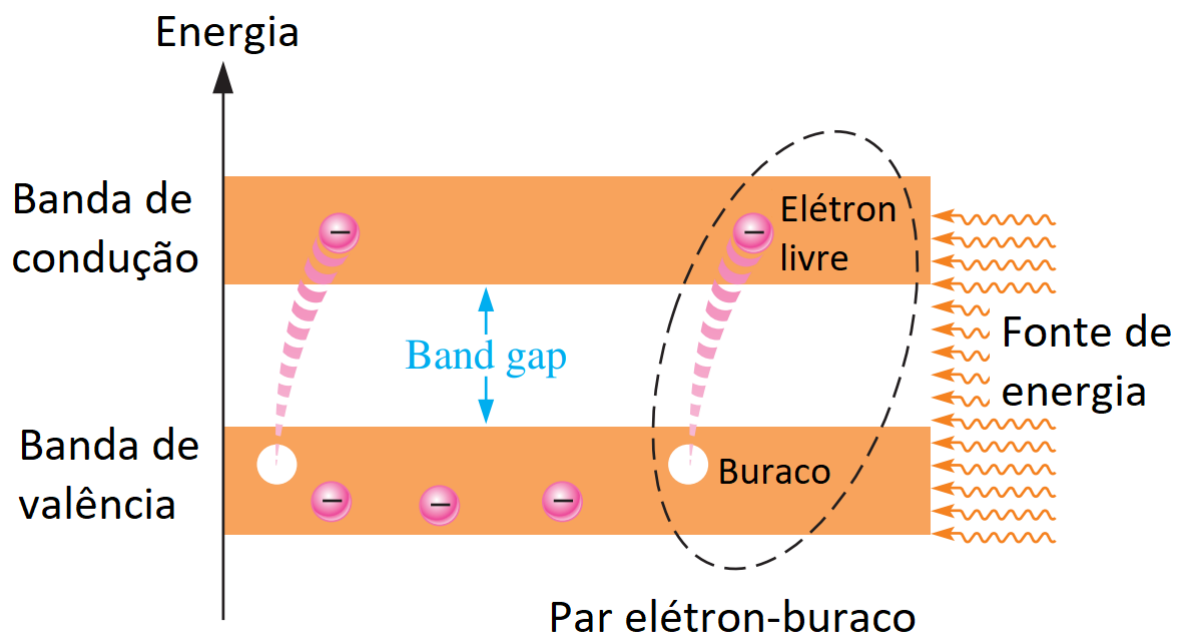


Figura 1: Diagrama de energia demonstrando a geração de pares elétron-buraco. Adaptado da Ref[1].

A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de *bandgap*. Esta é a quantidade de energia que um elétron de valência deve receber para saltar da banda de valência para a banda de condução. Uma vez na banda de condução, o elétron está livre para se mover por todo o material e não está preso a nenhum átomo [2].

Os materiais semicondutores possuem a condutividade elétrica bastante sensível à temperatura, iluminação, campo magnético e quantidades de átomos de impureza [2]. Nesse trabalho consideraremos a sua sensibilidade à iluminação.

Como exemplos de semicondutores de elemento único têm-se o carbono (C), silício (Si) e germânio (Ge). Eles são caracterizados por terem átomos com quatro elétrons de valência e dentre eles o silício é o semiconductor mais comumente usado. Como semicondutores compostos tem-se como exemplo o arsenieto de galio (GaAs) e o fosfeto de índio (InP) [2].

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são aqueles que são feitos do material semiconductor em sua forma pura e possuem como característica terem o mesmo número de elétrons de condução que o número de buracos. Como os semicondutores intrínsecos geralmente são maus condutores, sua condutividade pode ser drasticamente aumentada pela adição controlada de impurezas, formando um semiconductor extrínseco. Este processo, chamado de dopagem, aumenta o número de portadores de corrente (elétrons ou buracos). As duas categorias de impurezas são doadoras, relacionada aos semicondutores de tipo-n, e aceitadoras, relacionadas aos semicondutores de tipo-p [1].

Utilizando como exemplo a dopagem do silício (quatro elétrons de valência), para um semiconductor extrínseco de tipo-n, com a intenção de aumentar o número de elétrons da banda de condução no silício intrínseco, são adicionados átomos de impureza pentavalente (cinco elétrons de valência), como arsênio (As), fósforo (P), bismuto (Bi) e antimônio (Sb). Dessa forma cada átomo pentavalente forma ligações covalentes com quatro átomos de silício adjacentes, sobrando um elétron extra, que torna-se um elétron de condução por não estar envolvido na ligação. Até certo limite, quanto maior o número de átomos de impureza adicionados ao silício, maior será o número de elétrons de condução no semiconductor. Um elétron livre criado por este processo de dopagem não é acompanhado por um buraco na banda de valência. Embora a maioria dos portadores de corrente em materiais de tipo-n sejam elétrons, também existem buracos que são criados quando os pares elétron-buraco são gerados por uma fonte de energia externa. No material de tipo-n, os elétrons são chamados de portadores majoritários e os buracos de portadores minoritários [1]. Esse tipo de dopagem está ilustrada na Figura 2.

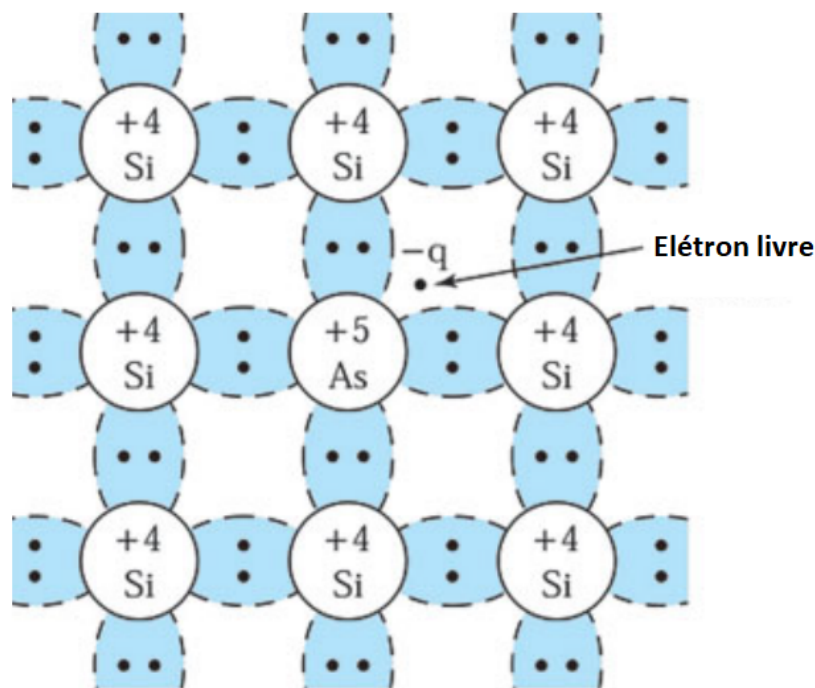


Figura 2: Figura esquemática das ligações para um semicondutor de tipo-n de silício (Si), utilizando o arsênio (As) para a dopagem. Adaptada da Ref [2].

Já para um semicondutor extrínseco de tipo-p, com a intenção de aumentar o número de buracos no silício intrínseco, são adicionados átomos de impurezas trivalentes (três elétrons de valência), como boro (B), índio (In) e gálio (Ga). Cada átomo trivalente forma ligações covalentes com quatro átomos de silício adjacentes, resultando em um buraco quando cada átomo trivalente é adicionado. Um buraco criado por este processo de dopagem não é acompanhado por um elétron de condução. Mesmo que a maioria dos portadores de corrente em materiais de tipo-p sejam buracos, ainda podem existir elétrons na banda de condução que são criados quando os pares elétron-buraco são gerados por uma fonte de energia externa [1]. Esse tipo de dopagem está ilustrada na Figura 3.

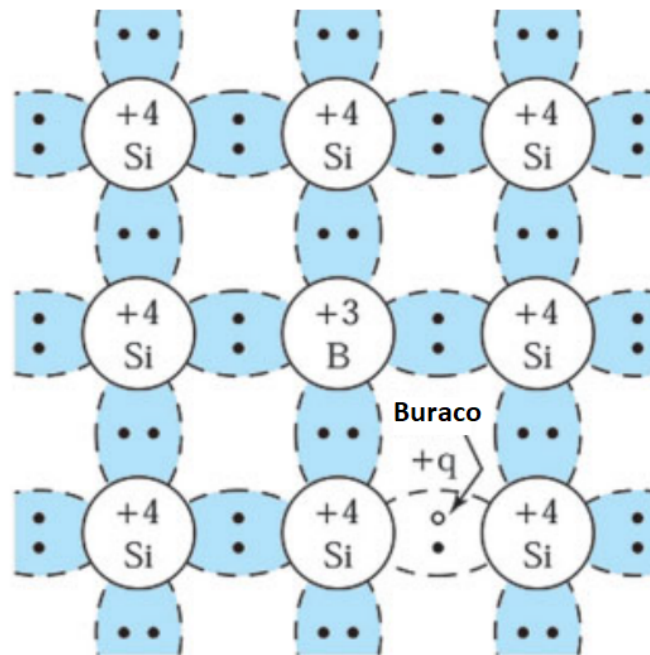


Figura 3: Figura esquemática das ligações para um semicondutor de tipo-p de silício (Si), utilizando o boro (B) para a dopagem. Adaptada da Ref [2].

O semicondutor a ser analisado nesse trabalho é o Co_3O_4 , um semicondutor de tipo-p, que é conhecido por cristalizar na estrutura espinélio normal que contém íons de cobalto em dois estados de oxidação diferentes, Co^{2+} e Co^{3+} . A sua estrutura cristalina pode ser visualizada na Figura 4, nela pode-se observar que os íons Co^{2+} se encontram dentro dos sítios tetraédricos, representado em azul, enquanto os íons Co^{3+} se encontram dentro dos sítios octaédricos, representados em verde [8].

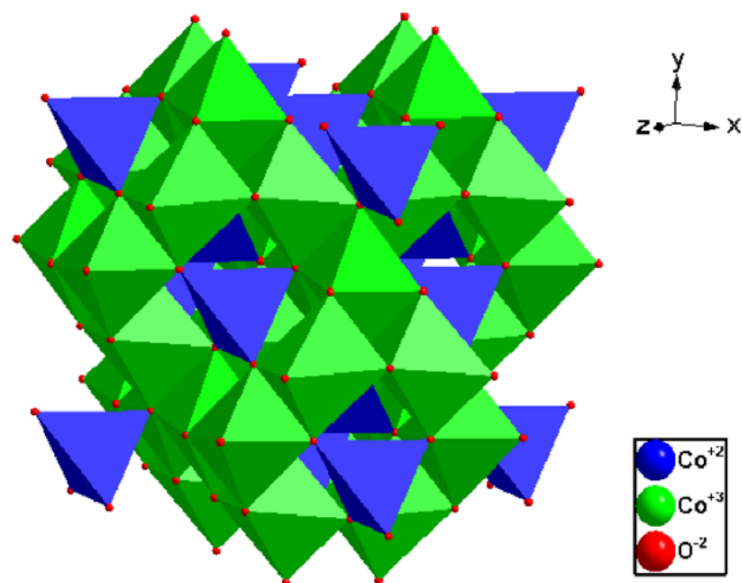


Figura 4: Estrutura cristalina do Co_3O_4 [3].

Uma característica importante do Co_3O_4 é o fato de possuir um *bandgap* duplo. Isso é explicado por haver uma principal contribuição para a banda de condução pelos orbitais 3d do Co^{2+} e pelo fato da presença de centros de Co^{3+} no Co_3O_4 dar origem a uma banda intermediária localizada dentro do gap de energia [4]. A estrutura do diagrama de bandas do Co_3O_4 está apresentado na Figura 5. Atualmente não se sabe o valor exato desses *bandgaps*. No artigo da Ref [9] foram reportados valores de 1,60 e 2,10 eV para os *bandgaps* referentes aos estados Co^{2+} (E_1) e Co^{3+} (E_2), respectivamente. Também foram obtidos valores bem próximos no artigo da Ref [10], onde foram reportados os valores de 1,50 e 2,00 eV, respectivamente.

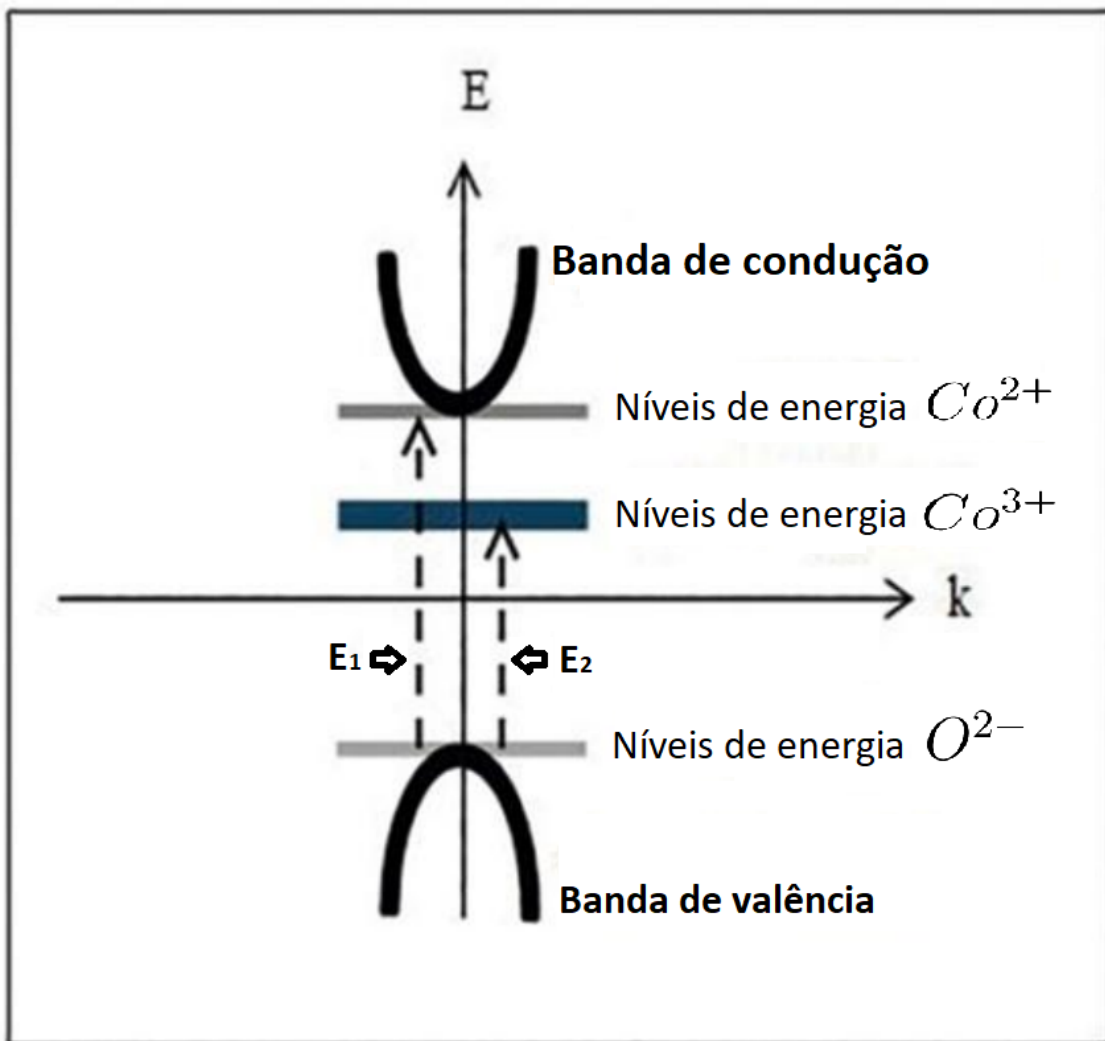


Figura 5: Estrutura do diagrama de bandas do Co_3O_4 . Adaptada da Ref [4]

2.2 Fotocondutividade

A fotocondutividade é um fenômeno fotoelétrico no qual a condutividade de um material semiconductor aumenta devido à absorção de radiação eletromagnética, como a luz visível. Isso acontece quando os fótons que incidem sobre o material possuem uma energia maior que o seu

gap, aumentando o número de elétrons livres e buracos e, por consequência, a condutividade elétrica [11]. Essa fotocondutividade é do tipo intrínseca. Tem-se a fotocondutividade do tipo extrínseca quando a energia do fóton incidente é menor que a do *bandgap*, porém coincide com a energia de ionização dos átomos de impureza, fazendo com que esses átomos sejam ionizados, criando transportadores extras e aumentando a condutividade [12].

Além da fotorresposta de um semiconductor depender do número de pares elétron-buraco fotogerados e da mobilidade dos portadores, dependendo do semiconductor, ela também pode depender da atmosfera em que ele se encontra.

No caso onde se tem um semiconductor imerso em alguma atmosfera com moléculas mais eletronegativas que as do semiconductor, as moléculas da atmosfera podem ser adsorvidas em sua superfície, capturando elétrons de sua banda condução e por consequência diminuindo a sua condutividade. Conforme os elétrons são capturados, uma carga negativa é acumulada na superfície, fazendo com que a amostra tenha uma interface semelhante a de uma junção metal-semiconductor [5], assim causando o encurvamento de bandas quando próximo da superfície.

Para um semiconductor de tipo-n, o encurvamento das bandas adiciona uma barreira de potencial $\Delta\phi$ aos elétrons na banda de condução. Enquanto para um semiconductor de tipo-p é adicionada uma barreira de potencial $\Delta\phi$, para os buracos na banda de valência [5]. Esses efeitos podem ser visualizados na Figura 6, utilizando o oxigênio como exemplo da atmosfera oxidante.

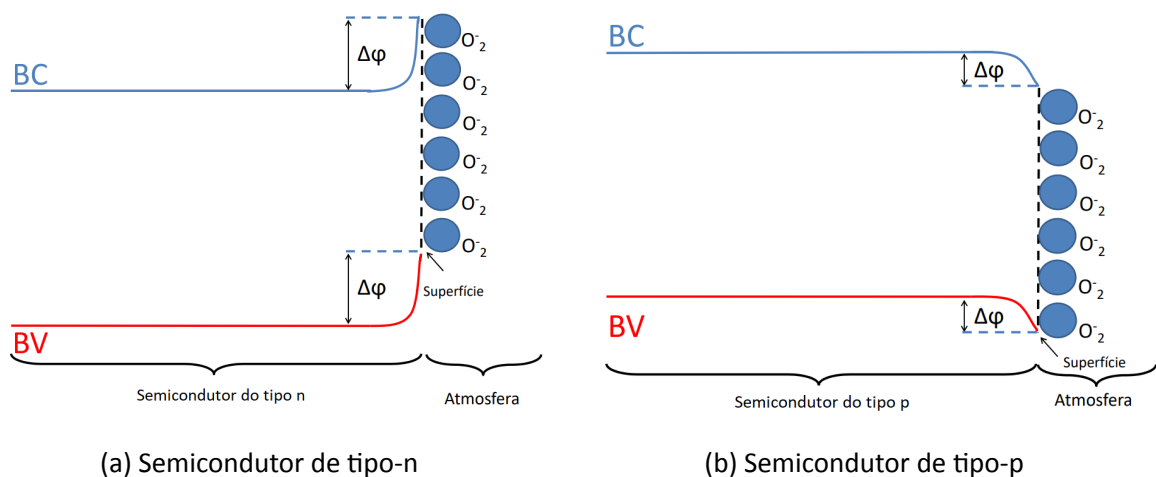


Figura 6: Esquemas do encurvamento de bandas para semicondutores de tipo-n (a) e de tipo-p (b) na presença de oxigênio. Adaptados da Ref [5].

3 Procedimento Experimental

Para analisar os efeitos da atmosfera na Fotocondutividade do Co_3O_4 , foi feito um experimento que consiste em medir a resposta de fotocondutividade para diferentes atmosferas. Para isso, uma amostra de Co_3O_4 , que havia sido crescida previamente pelo grupo pela técnica de spray pirólise, foi fixada em um soquete que se comunica com um *sourcemeater* para a medição de sua corrente e voltagem em função do tempo e colocada dentro de um criostato, que posteriormente é preenchido com a atmosfera de interesse.

Para essa análise foram utilizadas 6 atmosferas diferentes: ar atmosférico, ar sintético, argônio, nitrogênio, vácuo e oxigênio. E para que seja possível preencher o criostato com essas atmosferas foi montado um sistema que envolve uma bomba de vácuo, válvulas, canos, uma bexiga, um barômetro e o criostato. Essa montagem está representada na foto da Figura 7.

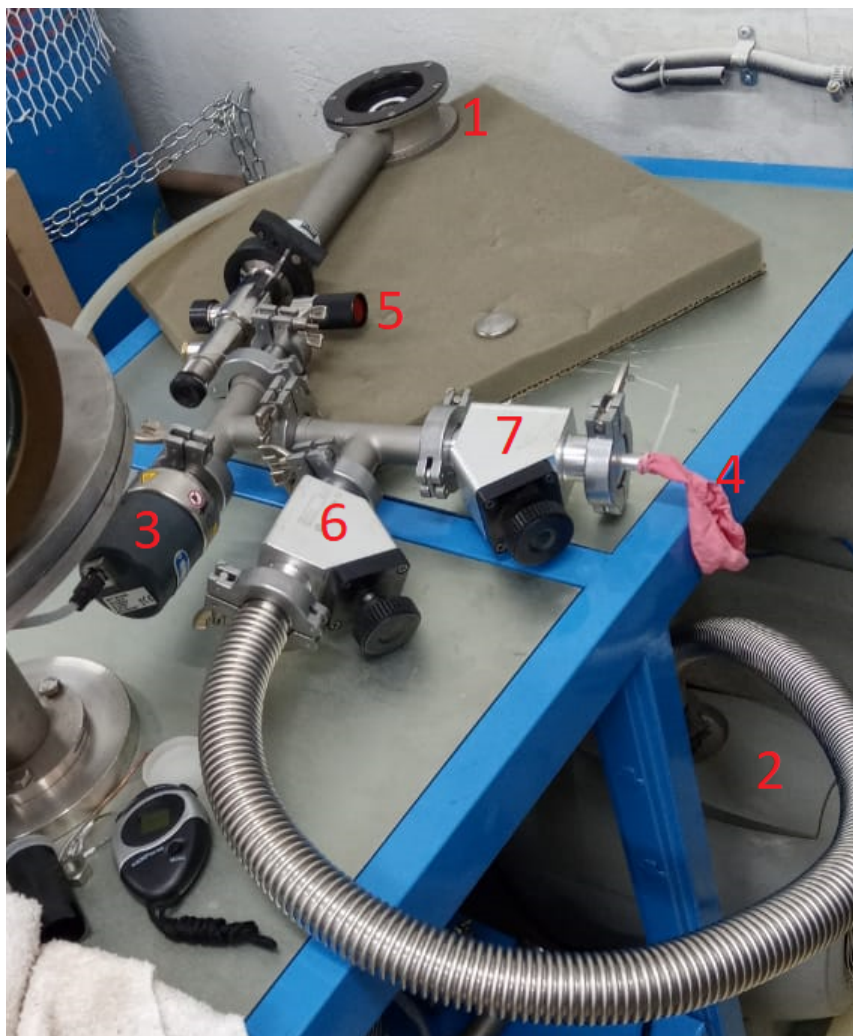


Figura 7: Montagem do sistema para o preenchimento de gás no criostato, onde 1 representa o criostato, 2 a bomba de vácuo, 3 o barômetro, 4 a bexiga, 5 a válvula do criostato, 6 a válvula da bomba e 7 a válvula de controle da entrada da atmosfera contida na bexiga.

Para preencher o criostato com o ar sintético e os gases oxigênio, nitrogênio e argônio, pri-

meiramente, com a intenção de remover os vestígios da atmosfera anterior, foi ligada a bomba de vácuo e foram abertas as válvulas do criostato e da bomba, criando um vácuo. Quando é criado um vácuo com pressão abaixo de 6×10^{-3} mbar no criostato, medida pelo barômetro, a válvula da bomba foi fechada e a bomba desligada. Feito isso, uma bexiga é então preenchida com a atmosfera de interesse e inserida no cano destinado à entrada do gás, presa com um lacre para que a atmosfera dentro da bexiga não entre em contato com o ar atmosférico. Com a bexiga presa, a válvula que controla a entrada do gás foi aberta, de forma que o criostato seja inteiramente preenchido com a atmosfera de interesse. Por fim, com o criostato cheio, a sua válvula pode ser fechada e ele pode ser removido desse sistema para ser utilizado no experimento.

Já para a medida no vácuo em específico, o criostato foi evacuado até ter uma pressão de cerca de 3×10^{-3} mbar. Com isso, ele teve a sua válvula fechada e foi removido do sistema, já pronto para o experimento.

Com o criostato preenchido com uma das atmosferas e conectado ao *sourceter*, foi feita a medida da corrente em função da voltagem aplicada na amostra dentro do criostato, com a voltagem variando de -20 a 20 V. Dessa forma foi possível garantir que a amostra tenha um comportamento ôhmico e também que nenhum contato soldado nela foi solto ao fixar a amostra dentro do criostato ou ao preencher o criostato com uma das atmosferas. Como se pode ver na Figura 8, utilizando como exemplo a medida para a amostra imersa em uma atmosfera de argônio, foi obtida uma IV com o formato de uma reta, passando pelo ponto (0,0) do gráfico, indicando que a amostra de Co_3O_4 utilizada nesse experimento de fato possui uma resistência ôhmica.

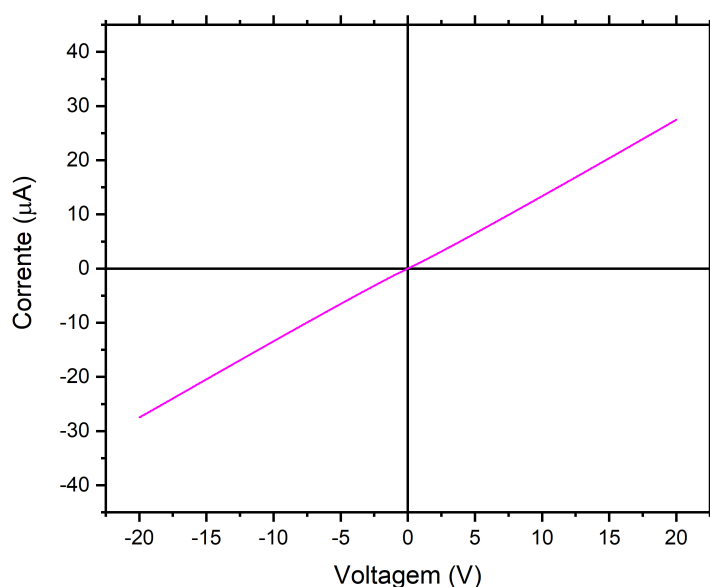


Figura 8: Reta IV para a amostra de Co_3O_4 utilizada no experimento, imersa em uma atmosfera de argônio à temperatura ambiente.

Com todas as preparações finalizadas, pôde-se iniciar o experimento principal. Na amostra de Co_3O_4 , já fixada dentro do criostato preenchido com alguma das atmosferas, foi então aplicada uma tensão de 5V e medida a corrente em função do tempo no escuro. Após passar um certo tempo para que seja obtida uma linha de base constante, a luz de um laser foi incidida na amostra por cerca de 7 minutos. Acabando esse tempo, a incidência do laser na amostra foi interrompida por mais 7 minutos para que a corrente elétrica decaia. Isso foi feito mais duas vezes para garantir que os resultados sejam reproduzíveis. Um resultado desse procedimento pode ser observado na Figura 9, que apresenta um gráfico onde foi plotado a corrente em função do tempo para a amostra de Co_3O_4 imersa em uma atmosfera de argônio e iluminada por um laser de comprimento de onda de 442 nm. E como se pode se observar nessa figura, esse resultado é reproduzível, evidente pelo fato de não haver uma grande variação entre os picos de fotorresposta entre as 3 medições.

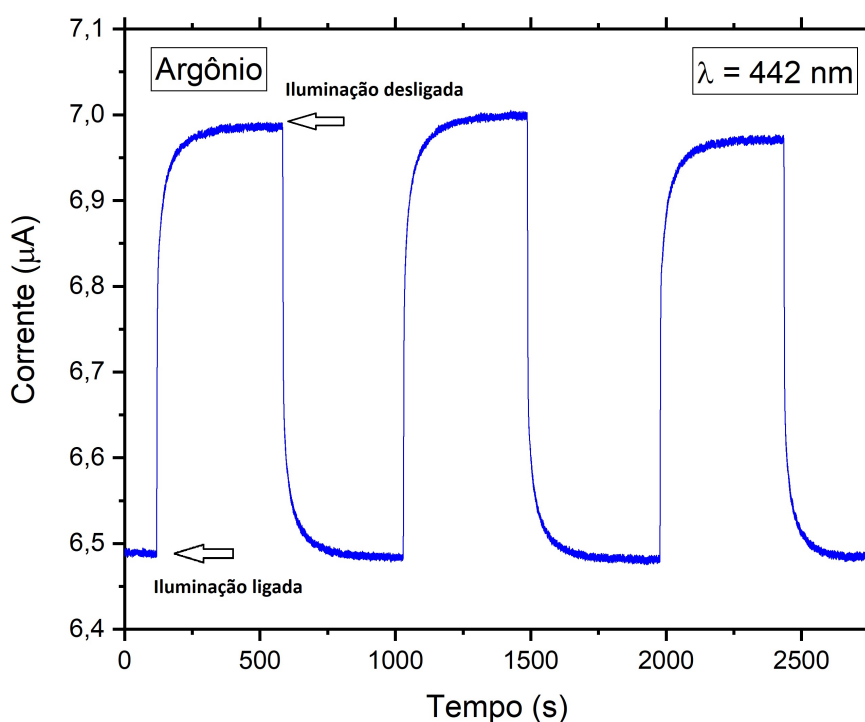


Figura 9: Medidas da corrente em função do tempo da amostra de Co_3O_4 imersa em uma atmosfera de argônio e iluminada por um laser de comprimento de onda de 442 nm.

Esse processo foi repetido para a amostra imersa em cada uma das atmosferas utilizadas na análise e também para a iluminação da amostra utilizando 2 lasers de comprimentos de onda diferentes, visando excitar os elétrons da banda de valência para as bandas relacionadas aos dois *bandgaps* do Co_3O_4 separadamente. Para isso é utilizado um laser de cor azul ($\lambda = 442$ nm) e um laser de cor vermelha ($\lambda = 650$ nm). A iluminação com o comprimento de onda de 442 nm é produzida por um laser do tipo hélio-cádmio, enquanto a de 650 nm é produzida por

um laser de diodo.

O laser de comprimento de onda 442 nm, com os seus fótons contendo energia de cerca de 2,8 eV, excitará os elétrons para a banda de condução correspondente à Co^{2+} , que possui um *bandgap* de cerca de 2,0 eV. Já o laser de comprimento de onda 650 nm, com seus fótons de cerca de 1,9 eV de energia, excitará os elétrons para a banda intermediária, correspondente à Co^{3+} , que possui um *bandgap* de cerca de 1,5 eV [10].

Para garantir que a mesma intensidade de luz atinja a amostra para os dois lasers, os feixes dos lasers foram filtrados para que tenham uma potência de 8,5 mW e além disso foi utilizado uma íris com 1 mm de diâmetro de abertura para fazer com que os feixes de luz cheguem na amostra com a mesma área.

Na Figura 10 pode-se visualizar parte da montagem desse experimento, com a luz do laser azul ($\lambda = 442$ nm) passando pela íris e incidindo na amostra dentro do criostato cheio do gás de interesse.

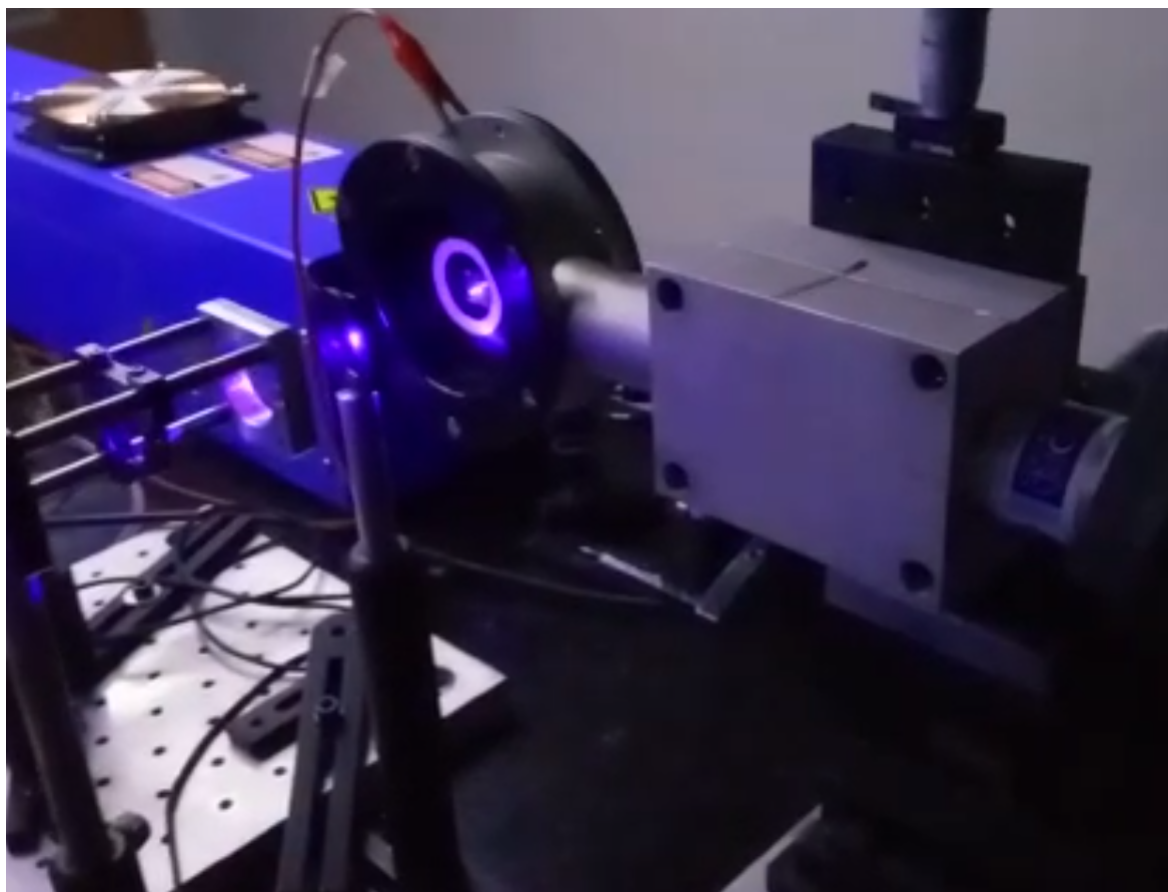


Figura 10: Luz do laser azul sendo incidida na amostra de Co_3O_4 dentro do criostato.

Para fazer a comparação das respostas de fotocondutividade para cada atmosfera e iluminação, foram calculadas as fotorrespostas a partir dos dados da corrente elétrica obtidos. A fotorresposta (F_r) mensura o quanto a corrente cresce quando a amostra é iluminada em relação a seu valor sem iluminação e é definida como:

$$F_r = \frac{(I - I_D)}{I_D} \quad (1)$$

onde, I_D é o valor da corrente sem iluminação e I é a corrente medida [13].

Além disso, também foram calculados os tempos de resposta para diferentes atmosferas e iluminações. Assim como feito na Ref [13], o tempo de resposta foi considerado como o tempo para atingir 90% da corrente máxima após a luz ser ligada.

Dentre as 3 medições que foram feitas para cada atmosfera e iluminação, foi selecionada a primeira para ser utilizada na comparação entre as as diferentes fotorrespostas obtidas. Na Figura 11 pode-se visualizar o gráfico obtido da fotorresposta em função do tempo, gerado a partir da primeira medição do gráfico da Figura 9.

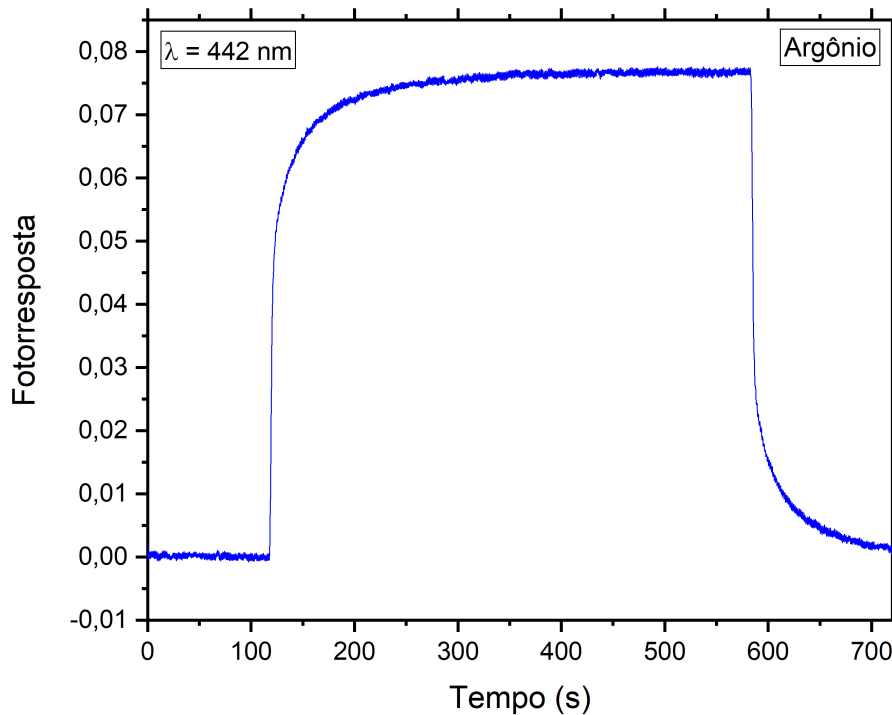


Figura 11: Fotorresposta para a primeira medida da amostra de Co_3O_4 imersa em uma atmosfera de argônio e iluminada por um laser de comprimento de onda de 442 nm.

4 Resultados e Discussão

As medidas das fotorrespostas obtidas para as 6 diferentes atmosferas podem ser visualizadas nas Figuras 12, 13 e 14. Sendo a Figura 12 para a iluminação com o comprimento de onda 442 nm, a Figura 13 para o comprimento de onda 650 nm e as sub-figuras da Figura 14 sendo as comparações da fotorrespostas com a iluminação dos dois lasers para cada atmosfera.

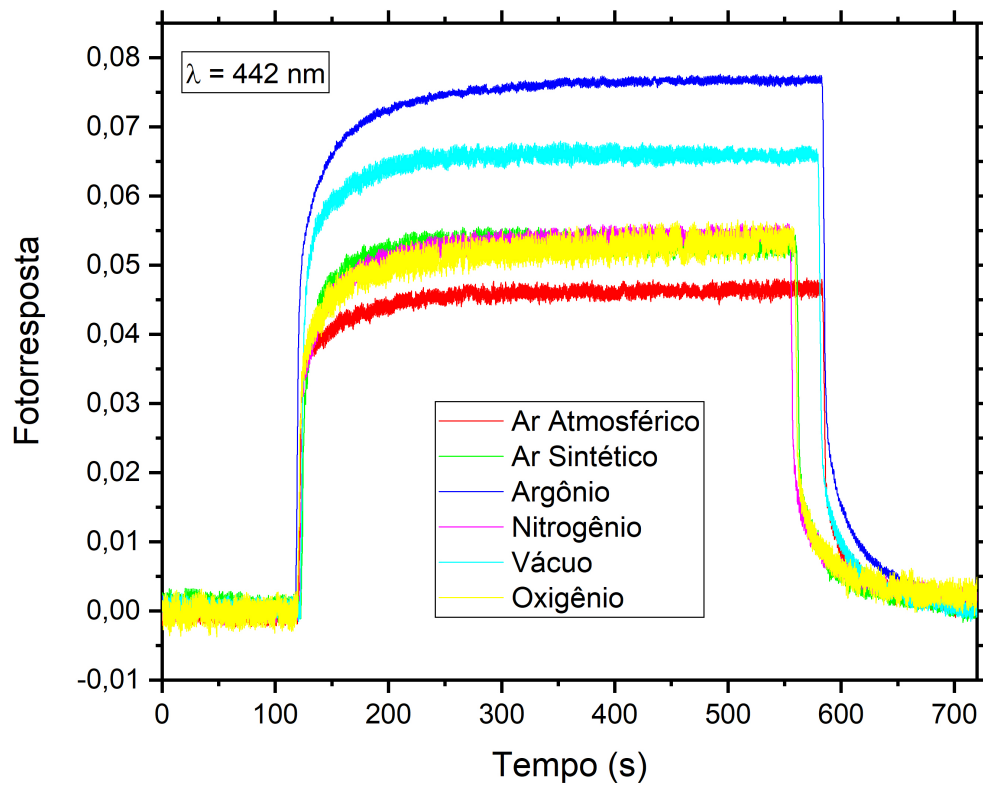


Figura 12: Fotorrespostas da amostra de Co_3O_4 imersa em diferentes atmosferas quando iluminada por um laser de comprimento de onda de 442 nm.

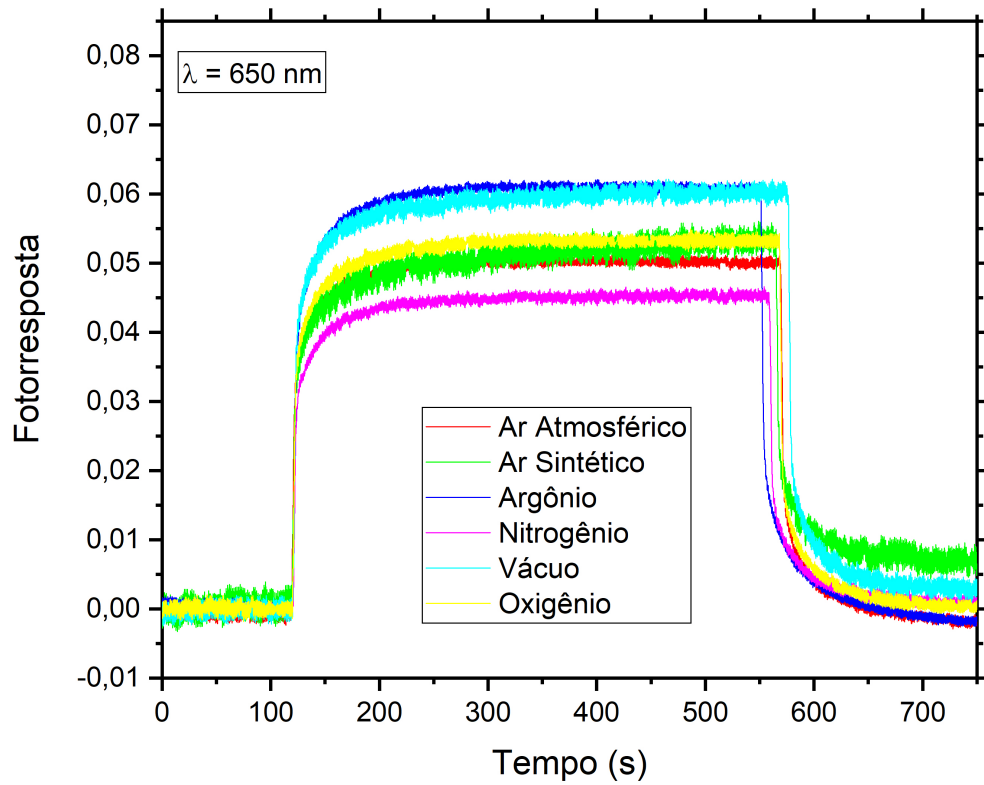
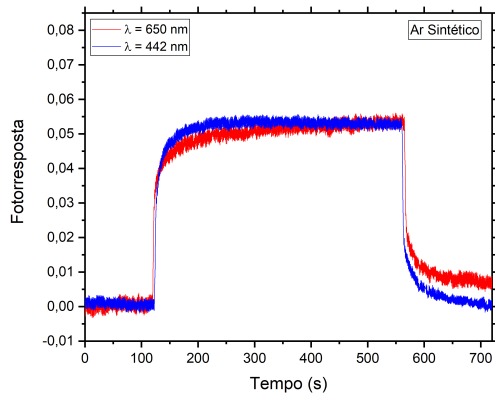
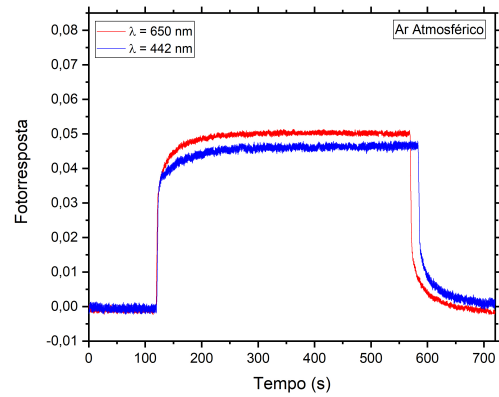


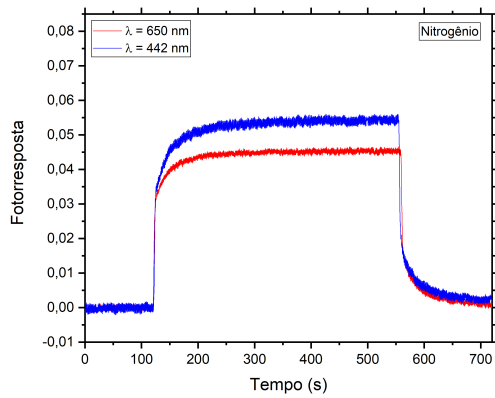
Figura 13: Fotorrespostas da amostra de Co_3O_4 imersa em diferentes atmosferas quando iluminada por um laser de comprimento de onda de 650 nm.



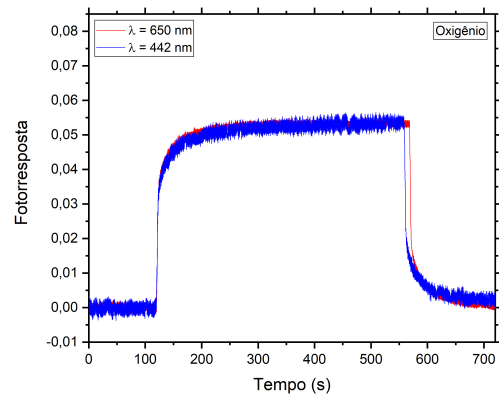
(a) Ar sintético



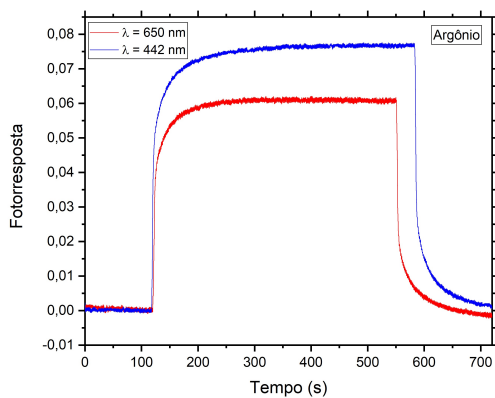
(b) Ar atmosférico



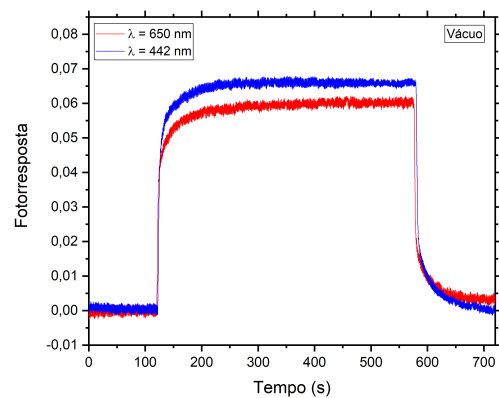
(c) Nitrogenio



(d) Oxigenio



(e) Argonio



(f) Vacuo

Figura 14: Gráficos das fotorrespostas com os lasers azul e vermelho em função do tempo para as atmosferas de ar sintético (a), ar atmosférico (b), nitrogênio (c), oxigênio (d), argônio (e) e vácuo (f).

A partir das medidas também foram feitas as Tabelas 1 e 2, para a iluminação com os comprimentos de onda de 442 e 650 nm, respectivamente. Essas tabelas contêm, para cada atmosfera, os valores obtidos para a corrente no escuro (I_D), a corrente que se estabilizou após a amostra ser incidida pela luz (I) e a fotorresposta para essa corrente (F_r), calculada a partir da equação 1.

Tabela 1: Medições para a corrente no escuro (I_D), corrente estabilizada após a incidência da luz de comprimento de onda de 442 nm (I) e a fotorresposta para essa corrente (F_r).

Atmosfera	I_D (μA)	I (μA)	F_r
Ar Atmosférico	4,88	5,10	0,047
Ar Sintético	4,80	5,06	0,053
Argônio	6,49	6,98	0,076
Nitrogenio	4,84	5,10	0,054
Oxigênio	3,38	3,56	0,053
Vácuo	4,48	4,78	0,066

Tabela 2: Medições para a corrente no escuro (I_D), corrente estabilizada após a incidência da luz de comprimento de onda de 650 nm (I) e a fotorresposta para essa corrente (F_r).

Atmosfera	I_D (μA)	I (μA)	F_r
Ar Atmosférico	4,89	5,14	0,051
Ar Sintético	4,83	5,08	0,051
Argônio	6,55	6,95	0,061
Nitrogenio	4,79	5,00	0,045
Oxigênio	3,43	3,61	0,053
Vácuo	4,39	4,65	0,059

Analisando os gráficos e tabelas pode-se perceber que diferentes atmosferas influenciaram a fotorresposta da amostra. Observa-se que tanto para a incidência com a luz azul, com o comprimento de onda de 442 nm, quanto à vermelha, com o comprimento de onda de 650 nm, houve uma resposta mais elevada para o vácuo e o argônio quando comparada às outras atmosferas. Isso pode ser explicado pelo fato de que não há nenhuma reação entre as atmosferas de vácuo e de argônio com a amostra, já que o vácuo é a ausência de matéria e o argônio é um gás inerte, que não irá adsorver à superfície da amostra. Dessa forma não haverá nenhum efeito de encurvamento de bandas próximo da superfície da amostra.

Para a iluminação com o comprimento de onda de 442 nm foram observadas respostas equivalentes para o oxigênio, nitrogênio e o ar sintético. Essas respostas são menores que as respostas obtidas no vácuo e no argônio, o que faz sentido, já que o nitrogênio e o oxigênio reagem com a amostra de $C_{30}O_4$, sendo adsorvidos à sua superfície e capturando os seus

elétrons livres, dessa foram diminuindo a sua fotocorrente, assim como ilustrado na Figura 6(b). Considerando que o ar sintético é composto de uma mistura de 20% de oxigênio e 80% de nitrogênio, então, considerando que foram obtidas as mesmas fotorrespostas para o oxigênio e nitrogênio, o fato da resposta do do ar sintético estar entre a de seus gases constituintes faz sentido.

Ainda falando das medidas com iluminação com o comprimento de onda de 442 nm, nota-se também uma resposta menor com o ar atmosférico quando comparado com o ar sintético, porém, devido ao desconhecimento das quantidades das substâncias presentes no ar atmosférico no dia da medição, como por exemplo o vapor de água e o CO_2 , torna-se difícil de teorizar o motivo da menor resposta.

Analisando agora os resultados para a iluminação com o comprimento de onda de 650 nm, também percebe-se que foram obtidas respostas equivalentes para o oxigênio e o ar sintético, porém houve uma resposta menor para o nitrogênio. Também percebe-se que embora o ar sintético possua mais nitrogênio em sua composição do que oxigênio, a sua fotorresposta ficou mais próxima à do oxigênio, indicando uma influência maior do oxigênio no perfil de captura de elétrons na superfície do Co_3O_4 .

Juntando os fatos de que a fotorresposta do oxigênio foi a mesma para a iluminação com a luz azul e vermelha e que a do nitrogênio foi maior para a iluminação com a luz azul e menor para a vermelha, foi levantada a hipótese de que o nível de oxigênio na superfície da amostra se encontra de forma que captura os elétrons das bandas de energia associadas ao Co^{2+} e ao Co^{3+} de forma igualitária, ou próxima a isso. Para que isso aconteça, o nível de oxigênio deve-se encontrar entre os níveis de Co^{2+} e Co^{3+} . Já o nível de nitrogênio na superfície da amostra está capturando mais os elétrons da banda de energia associada ao Co^{3+} . Para isso acontecer o nível de nitrogênios deve-se encontrar a baixo do nível da banda de energia associada a Co^{3+} . A Figura 15 ilustra essa hipótese.

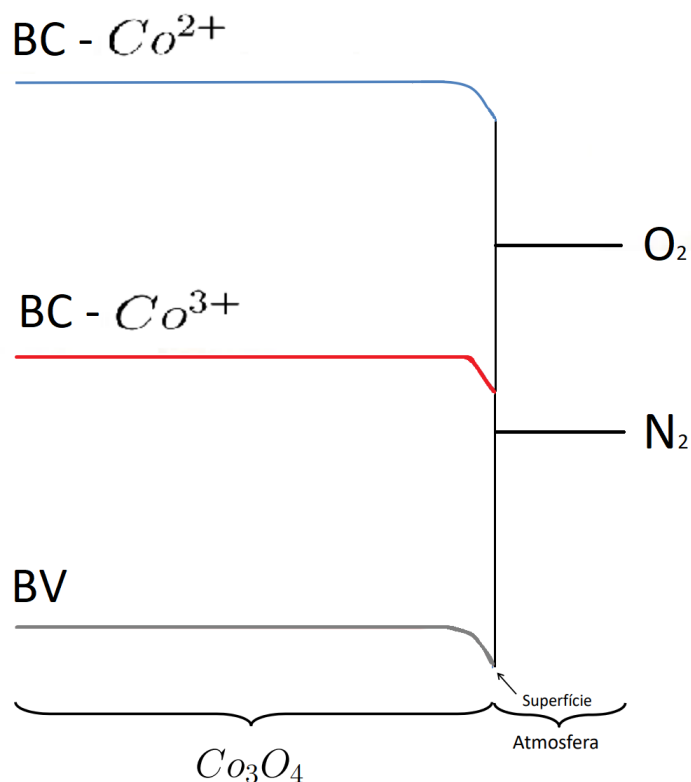


Figura 15: Esquema da captura de elétrons pelo oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2) na superfície do Co_3O_4 .

A partir dos gráficos de fotorresposta em função de tempo, pôde ser obtido os tempos de reposta da amostra para diferentes atmosferas combinadas com diferentes comprimentos de onda utilizados na iluminação. Sendo o tempo de resposta calculado como o tempo após a incidência da luz do laser na amostra para que a fotorresposta atinja 90% do seu valor onde se estabiliza. Esses dados podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3: Tempos de reposta da amostra para diferentes atmosferas combinadas com diferentes comprimentos de onda.

Atmosfera	Tempo de Resposta para $\lambda = 442$ nm (s)	Tempo de Resposta para $\lambda = 650$ nm (s)
Ar Atmosférico	36,0	34,1
Ar Sintético	35,2	36,0
Argônio	41,0	36,5
Nitrogênio	47,0	36,4
Oxigênio	48,3	37,8
Vácuo	32,8	32,1

Os tempos de resposta obtidos nessa amostra para todas as atmosferas foram relativamente baixos, levando menos de um minuto para a corrente aumentar e se estabilizar após a incidência da luz. Considerando que para alguns semicondutores é comum que os tempos de resposta tenham a magnitude de horas, como é o caso do ZnO como reportado na Ref [5], então pode-se considerar que o Co_3O_4 apresenta uma resposta rápida.

Percebe-se que os tempos de respostas obtidos para a amostra no oxigênio e no nitrogênio foram bem próximos para cada iluminação, tendo os valores de 48,3 e 47,0 s, respectivamente, para $\lambda = 442$ nm e valores de 37,8 e 36,4 s para $\lambda = 650$ nm. Isso pode indicar que os níveis de energia do oxigênio e do nitrogênio possuam taxas de capturas de elétrons equivalentes, ou quase equivalentes, porém são necessárias investigações posteriores para a confirmação.

E mais importante, nota-se que tanto para o comprimento de onda de 442 nm quanto para 650 nm, foram obtidos os menores tempos de resposta para a amostra de Co_3O_4 no vácuo e os maiores no oxigênio. Isso pode ser explicado pelo fato de que, como não há a captura de elétrons na superfície da amostra no vácuo, a corrente aumenta e se estabiliza mais rapidamente, diferente do oxigênio, onde a captura de elétrons da superfície da amostra fará com que a corrente demore mais para estabilizar, aumentando assim o tempo de resposta. Ao considerar isso e a discrepância entre a fotorresposta para as atmosferas reagentes e não reagentes, as medidas obtidas e analisadas nesse trabalho reforçaram a ideia de que há uma influência considerável da atmosfera na fotocondutividade do Co_3O_4 .

5 Conclusões

Tanto para as medidas com a iluminação com comprimento de onda de 442 nm, que excita os elétrons para a banda de energia correspondente à Co^{2+} , quanto para 650 nm, que excita os elétrons para a banda correspondente à Co^{3+} , a fotorresposta do Co_3O_4 para as atmosferas de vácuo e argônio foram maiores do que para as atmosferas compostas de oxigênio e nitrogênio, o que era de se esperar, considerando que as atmosferas de vácuo e argônio não reagem com a amostra, assim não adsorvendo à sua superfície e capturando elétrons, como acontece para o nitrogênio e oxigênio. Também foram obtidos os maiores tempos de resposta para o oxigênio, com o nitrogênio um pouco atrás, enquanto para o vácuo foram obtidos os menores tempos de resposta, indicando que a captura de elétrons faz com que a corrente demore mais para estabilizar.

Além disso, analisando o fato de que a fotorresposta para a atmosfera de oxigênio não mudou dependendo do comprimento de onda do laser utilizado, enquanto que para a de nitrogênio houve uma mudança considerável, foi possível levantar a hipótese de que o nível de oxigênio deve-se encontrar entre os níveis de energia associados a Co^{2+} e Co^{3+} , enquanto o nível de nitrogênio deve-se encontrar a baixo do nível da banda de energia intermediária associada a Co^{3+} .

A partir das análises das fotorrespostas e tempos de respostas para cada atmosfera pôde se notar uma clara influência das atmosferas sobre a fotocondutividade do Co_3O_4 , implicando na possível utilização desse material em aplicações como sensores de gás.

6 Referências Bibliográficas

- [1] T. Floyd, *Electronic Devices (Conventional Current Version)*, Pearson Education, 2017.
URL <https://books.google.com.br/books?id=VRy-DgAAQBAJ>
- [2] S. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, John Wiley & Sons Singapore Pte. Limited, 2012.
URL <https://books.google.com.br/books?id=gmmqcQAACAAJ>
- [3] Y. Zhang, Y. Chen, T. Wang, J. Zhou, Y. Zhao, Synthesis and magnetic properties of nanoporous Co_3O_4 nanoflowers, *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (1) (2008) 257–261. doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.011>.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181108000140>
- [4] H. el Aakib, J.-F. Pierson, M. Chaik, C. Samba Vall, H. Ait Dads, N. Abdelfattah, A. Outzourhit, Evolution of the structural, morphological, optical and electrical properties of reactively rf-sputtered cobalt oxide thin films with oxygen pressure, *Vacuum* 159 (2018) 346–352. doi:[10.1016/j.vacuum.2018.10.065](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.065).
- [5] D. S. d. Silva, *Filmes finos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ crescidos por spray pirólise*, Ph.D. thesis, Universidade Federal de São Carlos (24/11/2017).
URL <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9933>
- [6] J. Xu, J. Cheng, The advances of Co_3O_4 as gas sensing materials: A review, *Journal of Alloys and Compounds* 686 (2016) 753–768. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.086>.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816318102>
- [7] H.-J. Kim, J.-H. Lee, Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, *Sensors and Actuators B: Chemical* 192 (2014) 607–627. doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513013476>
- [8] J. Chen, X. Wu, A. Selloni, Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 245204. doi:[10.1103/PhysRevB.83.245204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245204).
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245204>
- [9] V. Shinde, S. Mahadik, T. Gujar, C. Lokhande, Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 252 (20) (2006) 7487–7492.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.004>.

URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205012602>

- [10] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, E. Tondello, Composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel cobalt(ii) precursor by chemical vapor deposition, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 588–593. doi:[10.1021/cm001041x](https://doi.org/10.1021/cm001041x).
- [11] J. Qiu, Y. Li, Y. Jia, 4 - characterization and simulation, in: J. Qiu, Y. Li, Y. Jia (Eds.), *Persistent Phosphors*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Woodhead Publishing, 2021, pp. 93–125. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818637-4.00004-5>.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128186374000045>
- [12] S. B. Syamala, Photoconductivity studies on some semiconducting thin films for photovoltaic applications, Ph.D. thesis, Cochin University of Science and Technology (19/01/2004).
URL <http://hdl.handle.net/10603/2948>
- [13] A. de Paiva, G. Correr, J. Ugucioni, G. Carvalho, R. Jasinevicius, M. de Godoy, On the photoconductivity behavior of emeraldine-salt polyaniline films, *Synthetic Metals* 281 (2021) 116915. doi:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116915>.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677921002216>