

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Influência dos defeitos nas funcionalidades elétricas de ZnO, AgO e polianilina.

Aline Bastos de Paiva

São Carlos – SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Aline Bastos de Paiva

Influência dos defeitos nas funcionalidades elétricas de ZnO, AgO e polianilina.

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos para a obtenção de título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

São Carlos – SP

2023

de Paiva, Aline Bastos

Influência dos defeitos nas funcionalidades elétricas de ZnO, AgO e polianilina. / Aline Bastos de Paiva -- 2023. 131f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Marcio Peron Franco de Godoy

Banca Examinadora: Marcio Daldin Teodoro, Leonilson Kiyoshi Sato de Herval, Odilon Divino Damasceno Couto Júnior, Jose Antonio Souza

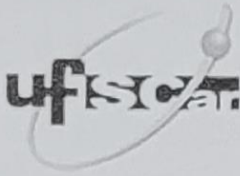
Bibliografia

**1. Defeitos em semicondutores . I. de Paiva, Aline Bastos.
II. Título.**

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

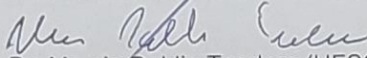
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

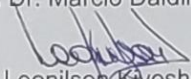
Folha de Aprovação

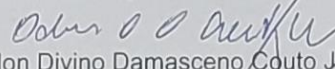
Defesa de Tese de Doutorado da candidata Aline Bastos de Paiva, realizada em 03/03/2023.

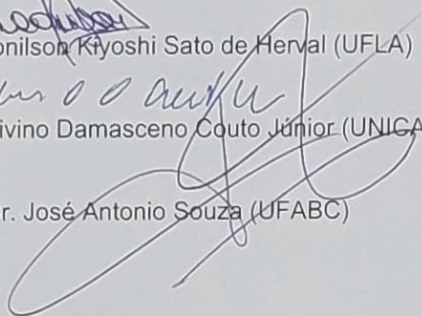
Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (UFSCar)


Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro (UFSCar)


Prof. Dr. Leonilson Kiyoshi Sato de Herval (UFLA)


Prof. Dr. Odilon Divino Damasceno Couto Júnior (UNICAMP)


Prof. Dr. José Antonio Souza (UFABC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Aos meus pais
Vanda e Wantuil

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer meu orientador Prof. Dr. Marcio pelos ensinamentos, pela paciência, pelos incentivos e principalmente pela amizade.

Agradeço a todos os professores que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação. Em especial ao Prof. Dr. Ariano, pela grande ajuda com as medidas de absorvância óptica e as discussões sobre as medidas. Ao Prof. Dr. Victor, pelas discussões e ensinamentos. Ao Prof. Dr Márcio Daldin, por disponibilizar o uso dos equipamentos do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras (GNS) do Departamento de Física da UFSCar para as medidas de PL. E ao Prof. Dr. Marcelos, por me receber na UNIFEI, disponibilizando os equipamentos do laboratório para realizações de medidas de fotocondução.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos do Grupo de Óxidos Semicondutores, Ana Luiza, Camila, Yina, Jonas, Lucas e Guilherme pelos momentos divididos juntos. À minha amiga Juliana por sempre me tranquilizar. Muito obrigada por dividirem comigo os ruins e bons momentos.

Agradeço à Natália pelas medidas de difração de raios X e amizade, ao Roberto pelas peças confeccionadas na mecânica e as conversas. Ao Francisco pela ajuda nas medidas de PL e ao Luiz pela imensa ajuda na manutenção dos equipamentos eletrônicos.

Aos integrantes do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela colaboração com as medidas de microscopia eletrônica de varredura. Ao LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM, Campinas, SP) pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X segundo o processo 24720.

Agradeço aos meus pais, Vanda e Wantuil pelo apoio incondicional que me deram. A minha irmã Roberta pela amizade e a minha sobrinha Yasmin pelo carinho. Aos meus avós pelo apoio e compreensão da minha ausência em diversos momentos. Ao meu noivo Deivison por sempre me apoiar em minhas decisões.

E finalmente, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro segundo o processo 141636/2018-1.

Resumo

As propriedades ópticas e elétricas em um semicondutor podem ser moduladas pelos defeitos estruturais. Nesta tese, estudamos a influência dos defeitos nas propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores orgânicos e inorgânicos na forma de filmes finos. A polianilina (PANI), um polímero conjugado orgânico, foi sintetizado por rota química seguida de *casting*, enquanto filmes de óxidos de zinco e prata foram produzidos pela técnica de spray pirólise. A concentração de zinco e prata foi controlada através da concentração de acetato de zinco e nitrato de prata durante o processo de síntese. Os filmes são policristalinos e nota-se a segregação de fase quando a porcentagem do terceiro elemento supera 5%. O filme produzido somente com nitrato de prata apresentou duas fases: prata (Ag) metálica na estrutura cúbica e o óxido de prata (AgO) na estrutura monoclínica. Em filmes ternários, nota-se a absorção na região do visível referente aos plasmons de superfície da Ag. Em termos de propriedades luminescentes, duas bandas de emissão são presentes: uma, na região ultravioleta, referente às emissões próximas às bandas de condução e valência e outra na região do visível referente aos defeitos. O filme de PANI possui absorções em 440 nm e 800 nm, característicos ao estado de oxidação sal esmeraldina e emitem em uma banda larga no visível. A dinâmica da fotocondução na PANI foi analisada através de um modelo de equações de taxas. Enquanto os filmes de PANI e de prata apresentam fotorrespostas na ordem de segundos, os filmes contendo Zn apresentaram respostas lentas e persistentes. Observamos também o efeito de memória resistiva no transporte longitudinal do ZnO quando estimulado por uma tensão aplicada periódica. O efeito de memória tem dependência com o período de varredura e temperatura e identificamos um período crítico no efeito de memória de 120 min. Observa-se também um incremento do efeito de memória com o aumento da temperatura, modelado em termos das barreiras de energia presentes nos contornos de cristalitos do filme.

Palavras-chaves: Polianilina, ZnO, AgO, defeitos, fotocondução e memresistor

Abstract

The optical and electrical properties in a semiconductor can be modeled by structural defects. In this thesis, we study the influence of defects on the optical and electronic properties of organic and inorganic semiconductors in thin films form. Polyaniline (PANI), an organic conductive polymer, was synthesized by the chemical route and deposited on a glass substrate by casting technique. Though, the zinc and silver oxide films were produced by the spray pyrolysis technique. The zinc and silver concentrations were controlled using zinc acetate e silver nitrate concentrations in process synthesis. The films are polycrystalline, and it is noted that phase segregation when the silver nitrate is higher them 5%. The film has grown up just with silver nitrate was exhibit two phases: metallic silver (Ag) in the cubic structure and silver oxide (AgO) in the monoclinic structure. In ternary films, the absorption in the visible region referring to the surface plasmons of Ag is observed. In terms of luminescent properties, two emission bands are present: one, in the ultraviolet region, referring to emissions close to the conduction and valence bands, and another in the visible region, referring to defects. The PANI film has absorptions at 440 nm and 800 nm, characteristic of the salt emeraldine oxidation state, and emits in a broad visible band. The dynamics of photoconduction in PANI were analyzed using a rate equation model. While PANI and silver films showed photoresponses in the order of seconds, films containing Zn showed slow and persistent responses. We also observed the resistive memory effect on the longitudinal transport of ZnO when stimulated by a periodically applied voltage. The memory effect is dependent on the scan period and temperature, and we identified a critical period in the memory effect of 120 min. An increase in the memory effect is also observed with increasing temperature, modeled in terms of the energy barriers present in the crystallite boundaries of the film.

Keywords: Polyaniline, ZnO, AgO, defects, photoconduction and memresistor

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 Código de controle usado no laboratório, Identificação das Amostras e Dopagem nominal.	46
Tabela 2-2: Valores da posição, parâmetro de rede, tamanho de cristalito para o pico (002) do ZnO.	49
Tabela 2-3: Valores da posição, parâmetro de rede, tamanho de cristalito Ag metálica.	49
Tabela 2-4: Matérias utilizadas para a síntese da polianilina e suas respectivas purezas.	55
Tabela 3-1: Tempos de resposta (τ_{resp}) e tempos de recuperação (τ_{rec}) para os casos considerando apenas recombinações PB ⁺ -PB, banda-banda e defeitos rasos, banda-banda e defeitos profundos e todos esses canais simultaneamente. Os valores iniciais e coeficientes e densidades usados nas simulações que dão resultados próximos aos dados experimentais são $N_A = p_{PB} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, n_{PB^+} , n_{DT} e p_{ST} nulos, $R_0 = 10^{-15} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $C_{DT} = 10^{-18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $C_{ST} = 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $R_{DT} = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ $E=0,79 \text{ eV}$, $\xi_{ST} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\xi_{DT} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	69
Tabela 4-1: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO puro medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm ⁻²	92
Tabela 4-2: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO:Ag5% medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm ⁻²	92
Tabela 4-3: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO:Ag7,5% medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm ⁻²	93
Tabela 4-4: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO:Ag10% medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm ⁻²	93

Lista de Figuras

Figura 1-1: Estrutura Wurtzita. (a) célula unitária com quatro átomos, (b) distribuição dos átomos vista do eixo c. As esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio e as esferas em cinza, os átomos de zinco.	22
Figura 1-2: Estrutura cristalina cúbica de face centrada da Ag.	23
Figura 1-3: Densidade de estados em função da energia para um polímero conjugado.	25
Figura 1-4: Representação esquemática estrutura da PANI com a parte reduzida e oxidada.	26
Figura 1-5: (a) Estrutura química da PANI no estado de oxidação base esmeraldina. (b) Estrutura química da PANI no estado de oxidação sal esmeraldina.....	27
Figura 1-6: (a) Representação esquemática de impurezas substitucional (A_s), intersticial (A_i) e de vacância (V). As esferas roxas representam os átomos provenientes da estrutura cristalina do material e as esferas verdes representa os átomos dopantes. (b) Representação dos níveis doadores e aceitadores dentro do <i>gap</i> em um semicondutor. As esferas vermelhas representam os elétrons e os azuis representam os buracos.	28
Figura 1-7: Representação de um semicondutor de <i>gap</i> direto, o máximo da banda de valência coincide com o mínimo da banda de condução. Com a incidência de radiação eletromagnética no material, os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, aumentando o número de elétrons na banda de condução e de buraco na banda de valência, a transição está representada pela seta roxa. A seta em vermelho representa a excitação de banda de valência e nível de defeito e a seta em verde, a excitação do nível de defeito e banda de condução.....	30
Figura 1-8: Esquema exemplificando a relação das variáveis de um circuito com os elementos básicos. As setas em azul são as relações do resistor, capacitor e indutor. A seta em amarelo representa a relação entre o fluxo magnético com a carga, proposto por Chua.	33
Figura 1-9: (a) Características de tensão-corrente tipo I. Os valores de condutância, G_{Low}^I e G_{High}^I , com tensão zero são indicados por linhas tracejadas. (b) Características de tensão-corrente Tipo II após estabilidade com um único valor de condutância, G_0^{II} , com polarização zero indicada por uma linha tracejada. A imagem foi retirada do artigo The Ubiquitous Memristive Response in Solids [22] e modificada para exemplificar os dois tipos de comportamentos esperados de um memresistor.	34

Figura 1-10: Ilustração do efeito fotoelétrico, (a) O feixe de Raio X interage com a estrutura atômica, transferindo sua energia para o elétron. (b) com energia suficiente para liberar o elétron da sua camada eletrônica. 38

Figura 1-11: Representação da estrutura de um semiconductor de *gap* direto, onde um fóton incide no material, com energia $\hbar\omega_{in}$, excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução. Os portadores de carga relaxam para o mínimo de energia de suas bandas respectivamente, emitindo fônons. a) elétrons e buracos recombinam emitindo um fóton de energia $\hbar\omega_{PL}$, b) elétron decaindo da banda de condução para um nível de defeito; c) o elétron no nível de defeito recombinado com um buraco na banda de valência. 40

Figura 1-12: (a) Esquema de montagem experimental PL. O feixe é conduzido até a amostra, que emite, sendo essa radiação focalizada dentro do espectrômetro. (b) montagem do micro-PL, onde estão identificados o laser, os espelhos estão identificados pelos números 1, 2 e 3, são utilizados para colocar o feixe do laser na altura da amostra. O filtro de linha pelo número 4, que garante o comprimento de onda bem definido, o número 5 mostra a posição do *beam splitter*. O ponto 6 mostra a localização da lente objetiva, a amostra fica localizada no ponto 7 e a lente responsável por focar a emissão da amostra no espectrômetro (que não aparece na foto) está localizada no ponto 8. 41

Figura 2-1: Representação do estado do aerossol durante a deposição sobre o substrato (representado pelo retângulo cinza, após ser liberado da altura h) em função da temperatura utilizada. Em (A), a temperatura T_A não é suficiente para evaporar o solvente. Com uma temperatura T_B em (B) maior que T_A , é possível a evaporação parcial da gota, formando precipitado. Em (C), o precipitado evapora-se pela ação de temperaturas ainda mais elevadas (T_C) e, para a temperatura T_D em (D), o vapor se solidifica em pequenas partículas. 44

Figura 2-2: Representação do sistema spray-pirólise utilizado. A solução precursora, ao chegar ao bico do atomizador, é arrastada pelo gás que vem de um compressor sobre o substrato, que está aquecido. A temperatura é medida termopar e controlada por um PID (Proporcional, Integral, Derivativo). 45

Figura 2-3: (a) Difratogramas dos filmes de AgO e ZnO puro e dopados com Ag e as referências para ZnO (JCPDS 36-1451), AgO (JCPDS 43-1038) e Ag metálica (JCPDS 04-0783). (b) Zoom dos difratogramas na região de 25 a 40 grau. 47

Figura 2-4: (a) Direção preferencial para as direções (100), (002) e (101) e (b) Tamanho de cristalito dos filmes ZnO puro e dopado em função da porcentagem nominal de Ag na direção (002). 48

Figura 2-5: Imagens de MEV no modo SE do ZnO nas magnificações (a) 200, (b) 1000 e (c) 10000 vezes. 50

Figura 2-6: Imagens de MEV no modo BSE do ZnO na magnificação de 1000x. 51

Figura 2-7: Imagens de MEV das amostras de ZnO dopados com Ag nas concentrações de 2,5% nas magnificações de (a) 200, (b) 1000 e (c) 10000 vezes, 5% nas magnificações de (d) 200, (e) 1000 e (f) 10000 vezes, 7,5% nas magnificações de (g) 200, (h) 1000 e (i) 10000 vezes e 10% nas magnificações de (j) 200, (k) 1000 e (l) 10000 vezes. 52

Figura 2-8: Distribuições de tamanho de grão obtidas através das imagens de MEV com magnificação 1000x das amostras ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%..... 53

Figura 2-9: Imagens de MEV das amostras de ZnO dopados com Ag nas concentrações de 25% nas magnificações de (a) 200, (b) 1000 e (c) 10000 vezes, 50% nas magnificações de (d) 200, (e) 1000 e (f) 10000 vezes, 75% nas magnificações de (g) 200, (h) 1000 e (i) 10000 vezes e 90% nas magnificações de (j) 200, (k) 1000 e (l) 10000 vezes. 54

Figura 2-10: Imagens de MEV no modo SE do AgO:Ag nas magnificações (a) 200, (b) 1000 e (c)10000 vezes. 55

Figura 3-1: O coeficiente de absorção óptica da PANI apresenta duas faixas de forte absorção: uma em baixa energia (infravermelho), outra na faixa do visível devido ao *bandgap* direto..... 58

Figura 3-2: Curva de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia dos fótons incidentes para o filme de PANI em preto. A borda de absorção é obtida pela extrapolação da região linear até o eixo de energia (curva vermelha). 59

Figura 3-3: (a) O espectro de fotoluminescência a 300 K mostra uma banda larga na faixa óptica visível, (b) Espectros PL do filme PANI dependentes intensidade de excitação. (c) Comportamento das áreas integradas de cada sub-banda em função da intensidade de excitação. (d) Diagrama de emissões e absorções ópticas. 61

Figura 3-4: As curvas de corrente-voltagem exibem comportamento ôhmico no escuro e sob iluminação. 63

Figura 3-5: (a) Os transientes de fotocondutividade para duas excitações diferentes, em azul e ultravioleta, exibe perfis semelhantes com $\tau_{resp} \sim 22$ s e $\tau_{rec} \sim 28$ s. (b) Os perfis são suscetíveis a intensidades de excitação, apresentando comportamentos anômalos no platô e após a interrupção da iluminação. 65

Figura 3-6: Os tempos convencionais de resposta e recuperação, τ_{resp} e τ_{rec} , são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima e 90% da corrente escura mínima. Apenas, τ_{resp} apresenta uma leve dependência das intensidades de excitação. 66

Figura 3-7: Densidade normalizada do buraco da banda Polaron (a) sem defeitos (b) um defeito raso e (c) um defeito profundo (d) um defeito raso e um profundo para vários valores θ (e) Modelo de bandas de PANI.	71
Figura 4-1: Espectro de XPS de alta resolução no nível Zn 2p dos filmes ZnO, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%.	73
Figura 4-2: Espectros XPS de alta resolução. (a) Os espectros Ag 3d mostram o caráter metálico da superfície devido à forte emissão de Ag em comparação com Ag ²⁺ . (b) O 1s é uma assinatura de estado de valência mista associada aos filmes de ZnO puro, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5%, ZnO:Ag10% e AgO:Ag.	75
Figura 4-3: Intensidade relativa da componente O 1s(2) dos espectros de XPS dos filmes: ZnO puro, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5%, ZnO:Ag10% e AgO:Ag.	76
Figura 4-4: Os espectros de transmitância e suas respectivas derivadas dos filmes: a) ZnO; b) ZnO:Ag2,5%; c) ZnO:Ag5%; d) ZnO:Ag7,5%; e) ZnO:Ag10% e f) A variação da energia do <i>gap</i> vs a concentração de Ag.	78
Figura 4-5: Os espectros de transmitância e suas respectivas derivadas dos filmes: a) ZnO:Ag25%; b) ZnO:Ag50%; c) ZnO:Ag75%; d) A variação da energia do <i>gap</i> vs a concentração de Ag.....	79
Figura 4-6: Os espectros de transmitância e suas respectivas derivadas dos filmes: a) ZnO:Ag90%; b) ZnO:Ag92,5%; c) ZnO:Ag95%; d) ZnO:Ag97,5%; e) ZnO:Ag100% e f) A variação da energia do <i>gap</i> vs a concentração de Ag.	80
Figura 4-7: Absorbância para os filmes (a) ZnO, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10% que apresenta uma absorção no UV devido ao <i>gap</i> de energia do ZnO e uma banda de absorção de energia no visível referente à ressonância de plasmon de superfície da Ag; (b) ZnO:Ag25%, ZnO:Ag50%, ZnO:Ag75% e (c) ZnO:Ag90%, ZnO:Ag92,5%, ZnO:Ag95%, ZnO:Ag97,5% e ZnO:Ag100% mostra uma banda de absorção de energia no visível referente à ressonância de plasmon de superfície da Ag.	82
Figura 4-8: Os espectros de micro-PL dos filmes ZnO puro; ZnO:Ag2,5%; ZnO:Ag5%; ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10% medidos como o comprimento de onda do laser de 325nm, ao lado as respectivas imagens das regiões 1 e 2 medidas com área aproximada de (20 × 15) μm	84
Figura 4-9: Os espectros de micro-PL das dos filmes ZnO puro; ZnO:Ag25%; ZnO:Ag50% e ZnO:Ag75% medidos como o comprimento de onda do laser de 325nm, ao lado as respectivas imagens das regiões 1 e 2 medidas com área aproximada de (20 × 15) μm	85

Figura 4-10: Os espectros de micro-PL das dos filmes ZnO:Ag90%; ZnO:Ag92,5%; ZnO:Ag95% e ZnO:Ag97,5% medidos como o comprimento de onda do laser de 325nm, ao lado as respectivas imagens das regiões 1 e 2 medidas com área aproximada de $(20 \times 15) \mu m$. O espectro de PL do filme AgO:Ag medido com o comprimento de onda do Laser 355 nm. 87

Figura 4-11: Representação de bandas planas (*flat band*) do óxido de zinco com os níveis de energia dos defeitos no interior do *gap*. A placa de prata está representada de cinza, que atua absorvendo os fótons emitidos pelos defeitos do ZnO. 88

Figura 4-12: Os transientes de fotocondutividade dos filmes (a) ZnO puro, (b) ZnO:Ag5%, (c) ZnO:7,5% e (d) ZnO:Ag10% sob iluminação ultravioleta 325 nm do Laser He-Cd. O *inset* em (d) é a representação esquemática da amostra com contatos utilizado nas medidas de fotocondução feitas utilizando o Laser. 90

Figura 4-13: Os transientes de fotocondutividade dos filmes (a) ZnO puro, (b) ZnO:Ag5%, (c) ZnO:7,5% e (d) ZnO:Ag10% sob iluminação de LED ultravioleta no comprimento de onda 400 nm. O *inset* em (d) é a representação esquemática da amostra com contatos utilizado nas medidas de fotocondução feitas utilizando o LED. 94

Figura 4-14: Os tempos convencionais de resposta (τ_{resp}), são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima para os filmes ZnO puro, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%. 96

Figura 4-15: Os transientes de fotocondutividade dos filmes (a) ZnO:Ag50% e (b) ZnO:Ag75% sob iluminação por vários comprimentos de onda exibe um comportamento negativo típico da presença de defeitos. A normalização do platô nas faixas hachuradas evidencia os tempos de resposta e recuperação dependendo da excitação do comprimento de onda. 98

Figura 4-16: Comparação do comportamento da fotocondutividade para diferentes excitações. A fotorrespostas em comparação ao espectro de absorção dos filmes (a) ZnO:Ag50% e ZnO:Ag75%. Os tempos convencionais de resposta (τ_{resp}), são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima para os filmes (a) ZnO:Ag50% e (d) ZnO:AG75%. 99

Figura 4-17: Os transientes de fotocondutividade dos filmes AgO/Ag sob iluminação por vários comprimentos de onda exibe um comportamento negativo típico da presença de defeitos. A normalização do platô nas faixas hachuradas evidencia os tempos de resposta e recuperação dependendo da excitação do comprimento de onda. 101

Figura 4-18: Comparação do comportamento da fotocondutividade para diferentes excitações. (a) A fotocondutividade negativa diminui quando a energia de excitação está próxima da ressonância plasmon de superfície dos aglomerados de Ag medida por absorbância óptica. (b) Os tempos

convencionais de resposta (τ_{resp}), são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima para o filme AgO:Ag. Os tempos de resposta apresentam um aumento sistemático quando as energias do LED aumentam. 102

Figura 5-1: (a) Representação esquemática da amostra com contatos utilizados nas medidas I-V. (b) Loop de corrente-tensão medido com o pulso de tensão triangular correspondente plotado no inset. (c) Loops I-V consecutivos medidos até atingir à condição de loop estável..... 104

Figura 5-2: a) Loops de corrente-tensão medidos para vários períodos do pulso de tensão. (b) A área total medida do loop corrente-tensão em função do período. 105

Figura 5-3: (a) Loops de corrente-tensão medidos em função do aumento da temperatura. (b) Procedimento de ajuste para extração da resistência em $V = 0$ dos loops experimentais. (c) Resistência em $V = 0$ em função da temperatura. (d) Áreas dos loops superior e inferior em função da temperatura. 106

Figura 5-4: (a) Resistência longitudinal medida em função do inverso da temperatura, o inset é a representação esquemática da amostra com contatos utilizado nas medidas. (d) Densidade de carga em função da temperatura. 108

Figura 5-5: (a) Representação do transporte de carga através dos grãos, onde D é o tamanho de cristalino. (b) Representação da geração de carga no não equilíbrio entre duas barreiras de potenciais. 109

Sumário

INTRODUÇÃO.....	18
OBJETIVOS	20
1. FUNDAMENTAÇÃO.....	21
1.1. MATERIAIS.....	21
1.1.1. Óxidos metálicos semicondutores	21
1.1.1.1. Óxido Zinco	21
1.1.1.2. Óxido de prata e prata metálica	22
1.1.2. Polianilina (PANI).....	23
1.2. DEFEITOS.....	27
1.3. FOTOCONDUTORES.....	29
1.4. EFEITO DE MEMÓRIA RESISTIVA	32
1.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
1.5.1. Difração de Raio X	35
1.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
1.5.3. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).....	37
1.5.4. Espectroscopia de UV-Vis	38
1.5.5. Espectroscopia de fotoluminescência (μ PL)	39
2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ZNO, ZNO DOPADOS COM PRATA, AGO E PANI.....	42
2.1. SPRAY-PIRÓLISE.....	42
2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	46
2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	50
2.4. SÍNTESE DA PANI.....	55
3. DINÂMICA DA FOTOCONDUÇÃO DA PANI.....	57
3.1. ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS	57
3.2. ESPECTROSCOPIA DE MICRO FOTOLUMINESCÊNCIA (μ PL).....	59
3.3. FOTOCONDUÇÃO.....	62
4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE AG NA FOTOCONDUÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS METÁLICOS	72
4.1. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)	72
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA UV-VIS.....	76
4.3. ESPECTROSCOPIA DE MICRO PL	82
4.4. A INFLUÊNCIA DA BAIXA CONCENTRAÇÃO DE AG NOS FILMES DOPADOS NA DINÂMICA DA FOTOCONDUÇÃO COM INCIDÊNCIA NO ULTRAVIOLETA.....	88
4.5. A INFLUÊNCIA DA BAIXA CONCENTRAÇÃO DE AG NA DINÂMICA DA FOTOCONDUÇÃO COM INCIDÊNCIA NO VISÍVEL NOS FILMES DOPADOS	93

4.6.	A FOTOCONDUÇÃO DOS FILMES DE PRATA DOPADOS COM ZN NA DINÂMICA DA FOTOCONDUÇÃO COM INCIDÊNCIA NO VISÍVEL	96
4.7.	A FOTOCONDUÇÃO DO ÓXIDO DE PRATA NA REGIÃO DO VISÍVEL.....	100
5.	EFEITO DE MEMÓRIA RESISTIVA NOS FILMES DE ZNO	103
6.	CONCLUSÃO.....	110
	APÊNDICES.....	113
	APÊNDICE A – CÓDIGO DA MODELAGEM	113
	APÊNDICE B – PRODUÇÃO INTELECTUAL	119
	REFERÊNCIAS	121

Introdução

Com o desenvolvimento tecnológico, a procura de novos materiais para serem utilizados em aplicações como sensores, células solares, diodos emissores de luz, entre outras, cresceram nas últimas décadas. Em semicondutores, a escolha de sua aplicação está relacionada com as consequências que os defeitos estruturais geram na sua estrutura eletrônica. Estas imperfeições podem ser ruins para umas aplicações, mas podem ser procuradas em outras. As células solares são exemplos bem conhecido da importância dos defeitos em aplicações. As células podem ser constituídas por homojunção de silício tipo-p com silício do tipo-n. O silício do tipo-p é dopado geralmente com boro e o silício do tipo-n é dopado com fósforo. Ao colocar os dois materiais em contato, uma barreira de potencial é gerada [1]. Sem os defeitos do tipo-p e tipo-n não seria possível a produção de uma célula solar de silício.

Muitos materiais possuem suas propriedades amplamente estudadas ao longo dos anos e, também, possuem aplicações bem definidas. Porém, estas aplicações não são limitadas, um exemplo é o óxido de zinco (ZnO) que devido às propriedades intrínsecas, como transparência no visível e energia de ligação excitônica de 60 meV, o ZnO é um material promissor em muitos campos de aplicações, tais como: diodos transparentes, sensores químicos e biológicos, diodos emissores de luz (LED), células solares e processos de fotocatalise, entre outras [2].

Outro material que é amplamente estudado em aplicações como células solares, sensores biológicos e processos de fotocatalise, é a polianilina (PANI) [3]. A PANI se trata de um polímero condutor orgânico, da família dos polímeros π -conjugados [4], conhecido por ser um material semiconductor tipo-p. A PANI pode ser utilizada em detectores de diversas substâncias, essa diversidade de aplicações depende de combinações com óxidos ou metais.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos distribuídos da seguinte forma: no primeiro capítulo está a fundamentação, onde uma breve descrição dos conceitos

abordados neste trabalho, as características dos semicondutores são descritas, com as características do ZnO e do AgO. Em seguida, as principais características da prata metálica são apresentadas, seguindo de uma descrição das características dos polímeros condutores com ênfase na polianilina. No segundo capítulo, os métodos de sínteses são apresentados, seguido das caracterizações estruturais e morfológicas dos materiais. Em seguida, no capítulo 3 são apresentadas as caracterizações óticas e eletro-ópticas dos filmes de PANI. Ainda neste capítulo, são apresentados o modelo teórico e as discussões sobre os mecanismos de fotocondução da PANI. No quarto capítulo, os resultados das caracterizações química e ópticas dos filmes de ZnO puro, dopados com prata e óxido de prata com prata são discutidos e, também, os efeitos das diferentes concentrações de prata na dinâmica de fotocondução em diferentes intensidades e comprimentos de onda de iluminação. Os resultados elétricos referentes ao filme de ZnO, onde são discutidos a emergência de memória resistiva no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 6 apresenta as considerações finais.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar os papéis dos defeitos nas propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores orgânicos e inorgânicos e apresentar possíveis aplicações para distintos materiais. Para alcançá-los, partiremos da produção de filmes de óxidos de zinco e prata, além da produção da polianilina na forma de filme. Através dos resultados de investigações estruturais, morfológicas, ópticas e eletro-ópticas dos filmes, sugerimos possíveis aplicações.

1. Fundamentação

1.1. Materiais

1.1.1. Óxidos metálicos semicondutores

Os semicondutores são conhecidos por possuírem uma condutividade intermediária entre os isolantes e os metais. Entretanto, o que os diferencia dos metais é o comportamento de sua condutividade com a temperatura [5]. Enquanto, nos metais há uma diminuição da condutividade com o aumento da temperatura, devido ao aumento da agitação térmica dos átomos, que ocasiona uma diminuição na mobilidade eletrônica. Nos semicondutores a condutividade aumenta em temperaturas elevadas, uma vez que, altas temperatura induz o aumento na energia cinética dos elétrons, resultando em uma maior densidade de elétron que contribui para a condução [5].

Os semicondutores, assim como os isolantes, possuem uma separação entre as energias dos estados ocupados (banda de valência) com os estados desocupados (banda de condução). Essa separação é chamada de *gap* de energia (E_g). Na literatura é comumente encontrado que energias do *gap* inferiores a 4 eV, o material é considerado um semicondutor [5]. Porém, a característica mais relevante de um semicondutor é sua flexibilidade em alterar suas propriedades adicionando impurezas em sua estrutura, cujo processo é denominado dopagem [1]. A dopagem interfere nas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas do semicondutor.

1.1.1.1. Óxido Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é conhecido por ser um semicondutor de *gap* largo (~3,4eV). O ZnO apresenta estrutura cristalina hexagonal wurtzita na sua fase termodinamicamente estável [2], [6], [7]. Sua estrutura quando crescido sobre pressão

($\sim 10\text{GPa}$) pode-se cristalizar na estrutura *rock-salt*, que não é uma estrutura estável e quando crescido em substrato com estrutura cúbica pode apresentar estrutura blenda de zinco. A estrutura wurtzita apresenta uma célula unitária hexagonal composta por duas sub-redes hexagonais compactas (hcp) (Figura 1-1(a)), uma formada por átomos de Zn e outra de átomos de O, como mostra a Figura 1-1 (b).

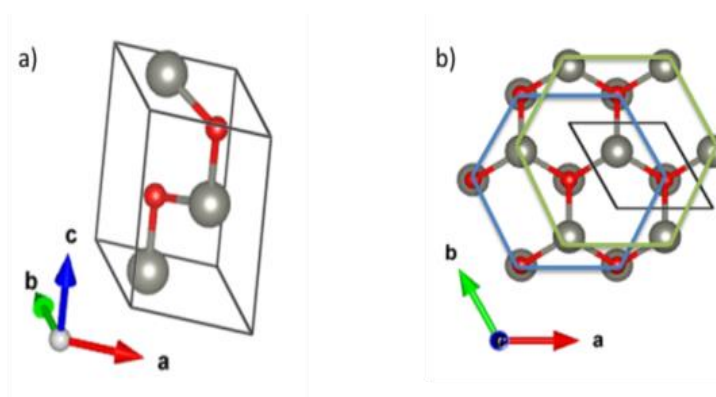


Figura 1-1: Estrutura Wurtzita. (a) célula unitária com quatro átomos, (b) distribuição dos átomos vista do eixo c. As esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio e as esferas em cinza, os átomos de zinco.

O ZnO se destaca por pertencer ao grupo de óxidos semicondutores transparentes (TCO's – *Transparent Conducting Oxide*). Os TCO's possuem alta transmitância na região do visível, possibilitando um amplo espectro de aplicações, tais como: células fotovoltaicas, sensores de gás e fotodetectores.

1.1.1.2. Óxido de prata e prata metálica

Os óxidos de prata são usados em aplicações tecnológicas como eletrodos para baterias e sistemas de degradação fotocatalítica de poluentes [8]–[10]. Devido à sua configuração dos átomos, muitos estados de oxidação dão origem a vários óxidos como Ag_2O_3 , Ag_3O , Ag_2O e AgO , dependendo das condições de crescimento, principalmente da cinética da reação e da disponibilidade de oxigênio

necessária para a oxidação. Além disso, a oxidação controlada de Ag para um processo em larga escala ainda é um desafio.

A prata é um metal nobre, possuindo baixa reatividade com o oxigênio. Os materiais classificados como metais nobres se cristalizam na estrutura cúbica de face centrada, como mostra a Figura 1-2. A prata possui um elétron em seu orbital s (elétron livre), assim cada átomo em um material *bulk* contribui com um elétron para sua condutividade elevada ($6,21 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$). Apesar de sua condutividade ser maior que a do cobre ($5,88 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$), a condutividade da prata não é explorada devido ao alto custo do material [11]. Além de sua alta condutividade, a prata possui propriedades antibacterianas [12], ampliando o interesse em aplicações como sensores biológicos e dispositivos de fotocatalise.

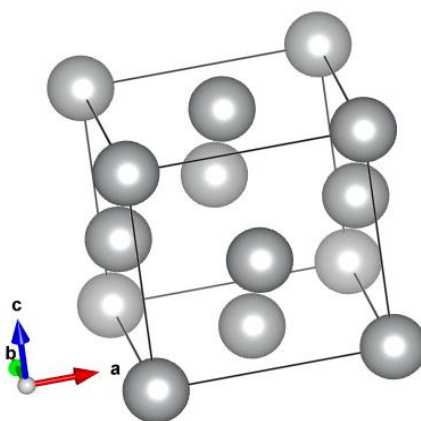


Figura 1-2: Estrutura cristalina cúbica de face centrada da Ag.

1.1.2. Polianilina (PANI)

Os polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetidas de monômeros (estruturas menores) ao longo de sua cadeia. Os polímeros orgânicos são compostos basicamente por carbono e hidrogênio, e podem ser condutores ou isolantes [13], [14]. Os polímeros condutores são divididos em duas categorias: polímeros extrínseca e intrinsecamente condutores. Os polímeros extrinsecamente condutores possuem cadeia saturada (ligações simples) quando são misturados com

partículas condutoras (metais), pois sua condutividade se dá através das partículas condutoras [14]. Os polímeros intrinsecamente condutores são polímeros de cadeia conjugada, onde ligações simples e duplas se alternam na formação da cadeia. A condutividade destes polímeros pode ser associada às ligações entre os átomos de carbono.

No caso dos polímeros que possuem cadeia conjugada, ocorre uma hibridização de tipo sp^2 , possibilitando o átomo fazer apenas três ligações de tipo σ , responsáveis pela estrutura do polímero, deixando um elétron delocalizado no orbital do tipo p_z , forma-se assim, ligação tipo π , gerando bandas π , que podem ser completamente preenchidas ou não. Os orbitais moleculares, assim como os orbitais atômicos, irão se sobrepor. Quando o número de orbitais moleculares é grande o suficiente, teremos uma situação similar aos semicondutores inorgânicos, formando estruturas de bandas. Essas bandas π podem ser consideradas como as bandas de valência (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e de condução (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [14].

A similaridade das bandas com o sistema inorgânico, só pode ser estabelecida para cadeias poliméricas infinitas, permiti-nos analisar as propriedades elétricas e ópticas dos polímeros conjugados. Como o material é constituído de várias cadeias segmentadas, a diferença entre a energia do LUMO e do HOMO do filme é uma média das diferenças de energia de cada segmento. Logo, a representação adequada da estrutura de banda é uma gaussiana, como mostra a Figura 1-3.

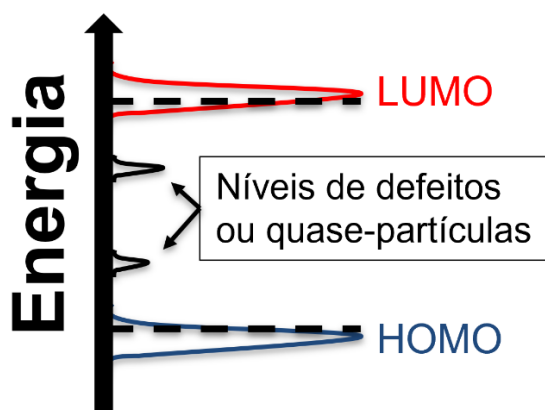


Figura 1-3: Densidade de estados em função da energia para um polímero conjugado.

Fonte: DIAS, I. e SILVA, M. (2012), modificada.

O trans-poliacetileno (t-PA) é o material com estrutura mais simples dentre os polímeros conjugados. Este polímero possui o estado fundamental degenerado, ou seja, duas configurações com a mesma energia, característico desta estrutura. Esta estrutura pode possuir um defeito estrutural denominado sóliton. Nesse caso, a estrutura polimérica se alterna entre os dois estados. Um tipo de defeito característico deste material é a alternância destas estruturas na cadeia polimérica. O sóliton é um tipo de quase partícula, que possui mobilidade isoenergética ao longo da cadeia, devido à energia em ambos os lados da cadeia serem as mesmas. Porém, polímeros mais complexos como a PANI não apresentam degenerescência no estado fundamental, devido à diferença de energia do estado fundamental das partes reduzida e oxidada. Neste caso, a condução é explicada com a formação de quase-partículas como os pólarons, bipólarons e éxcitons.

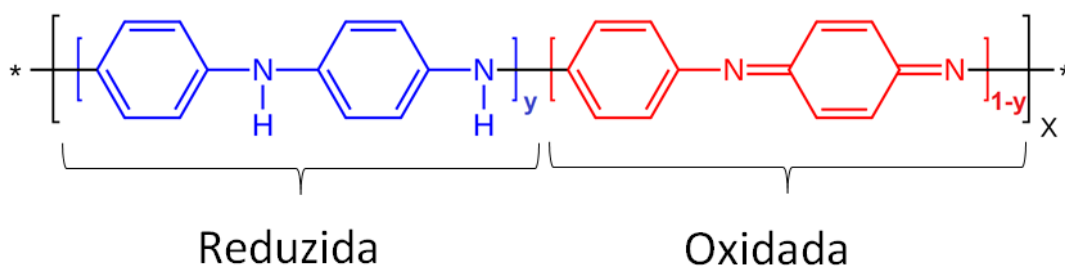


Figura 1-4: Representação esquemática estrutura da PANI com a parte reduzida e oxidada.

Fonte: MACDIARMID, Alan G.; EPSTEIN, Arthur J., 1989 [15], modificada

Dentre os polímeros conjugados, a polianilina (PANI) destaca-se por sua boa estabilidade química, baixo custo e fácil processo de síntese. A condutividade da PANI pode variar dependendo da sua “dopagem”, ou seja, o quanto a PANI é oxidada ou reduzida, sua estrutura está representada na Figura 1-4, onde sua fórmula é dada por $(C_6H_7N)_x$. Para se oxidar ou reduzir um polímero pode se utilizar ácidos ou bases[15].

Como explicitado na Figura 1-4 (b), as variáveis (y) e $(1-y)$ representam as unidades reduzidas e oxidadas, respectivamente. A PANI pode ser identificada em até cinco graus de oxidação, dos quais quatro possuem condutividade baixa ($\sim 10^{-10} S cm^{-1}$). O estado intermediário de oxidação, que é y igual a 0,5, é conhecido com oxidação esmeraldina. Nesse estado a PANI pode se apresentar em duas formas: i) a forma base esmeraldina, que também tem condutividade baixa (Figura 1-5 (a)) e ii) a forma sal esmeraldina é o que a PANI possui a maior condutividade ($\sim 10^3 S cm^{-1}$) [15].

A condutividade mais elevada do estado sal esmeraldina pode ser explicada pela presença de íons positivos próximos aos nitrogênios como mostra a Figura 1-5 (b).

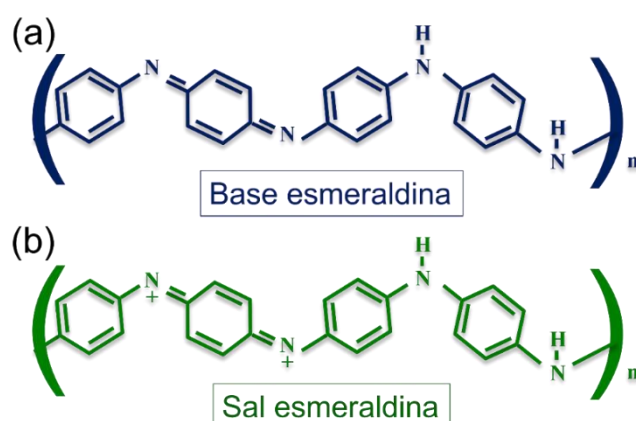


Figura 1-5: (a) Estrutura química da PANI no estado de oxidação base esmeraldina. (b) Estrutura química da PANI no estado de oxidação sal esmeraldina.

1.2. Defeitos

Os materiais semicondutores possuem imperfeição (defeitos) em suas estruturas, podendo ser intencional, como o caso de dopagem (a introdução de átomos de outro material na estrutura) ou não intencionais, como a vacância (falta) de átomos na estrutura. Estes defeitos interferem nas suas propriedades ópticas, eletrônicas e/ou mecânicas, podendo favorecer ou não estas propriedades. Em semicondutores cristalinos, os defeitos são classificados conforme a dimensão e/ou geometria, separados em defeitos pontuais, defeitos lineares e defeitos interfaciais [16].

Os defeitos pontuais são associados a uma ou duas posições atômicas na rede cristalina. Estas imperfeições podem ocorrer de várias maneiras, dentre elas estão: i) Vacâncias: são lacunas (sítios vagos), que deveriam ser ocupados. As vacâncias são defeitos pontuais inerentes do material, ou seja, independente da técnica de síntese ou crescimento[1], [16]. Esse tipo de defeito possui dependência com a temperatura, quando a temperatura aumenta, a densidade de vacância também aumenta; ii) Átomos intersticiais: ocorre quando átomos ocupam posições entre os átomos pertencentes a rede cristalina. Esses espaços normalmente não seriam ocupados. Logo, este tipo de defeito gera uma distorção na rede; iii) Átomos

substitucionais: são átomos que ocupam lugares de outros átomos na rede cristalina, como mostra a Figura 1-6 (a). Nos materiais poliméricos, os defeitos pontuais são falta de átomos (lacunas) e átomos ou íons intersticiais na cadeia polimérica [16]

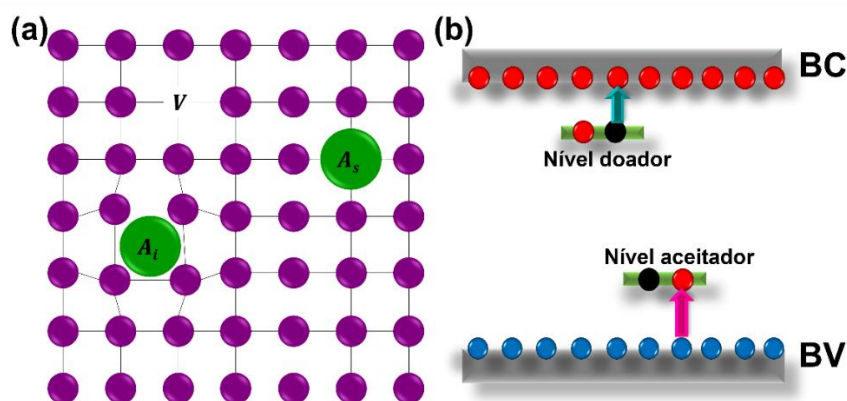


Figura 1-6: (a) Representação esquemática de impurezas substitucional (A_s), intersticial (A_i) e de vacância (V). As esferas roxas representam os átomos provenientes da estrutura cristalina do material e as esferas verdes representa os átomos dopantes. (b) Representação dos níveis doadores e aceptores dentro do *gap* em um semicondutor. As esferas vermelhas representam os elétrons e os azuis representam os buracos.

Os defeitos de átomo intersticial e substitucional podem ser intencionais, neste caso chamamos de dopagem. Além de modificações estruturais, os defeitos geram níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência, como mostra a Figura 1-6 (b). Os níveis de defeito podem ser doadores ou aceptores. Os níveis doadores são próximos da banda de condução. Eles agem liberando elétrons (carga negativa) para a banda de condução. Logo, eles são denominados dopagem do tipo-n. Os níveis aceptores são próximos da banda de valência. Eles geram buracos (carga positiva) na banda de valência. Assim, eles são denominados do tipo-p. Nos materiais poliméricos, os defeitos pontuais são semelhantes aos cristalinos, sendo a ausência de átomo na cadeia e, também, a presença de átomos ou íons próximos a cadeia.

Os defeitos lineares são discordâncias em que alguns átomos estão desalinhados de suas posições normalmente ocupadas. Todo material cristalino possui alguma discordância, produzida na formação do material, devido às tensões

térmicas durante as solidificações [16]. Este tipo de defeito também é observado em materiais poliméricos. No caso dos polímeros, as discordâncias são ramificações na cadeia polimérica [16].

Os defeitos interfaciais são contornos que separam duas regiões que possuem estrutura e/ou orientações diferentes. O mais comum é a superfície externa, os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos próximos. Deste modo, os átomos superficiais estão em um estado mais energético que os átomos anteriores, devido às ligações não estarem completas. Outro defeito de interface é o contorno de grão, contornos que separam dois pequenos grãos ou cristais com diferentes orientações [16].

1.3. Fotocondutores

A condutividade (σ) de um semicondutor possui inúmeras dependências, tais como temperatura e iluminação, podendo ser expressa por $\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p)$, onde q é a carga do elétron, μ_n e μ_p são a mobilidade dos elétrons e dos buracos, respectivamente, n e p são a densidade de carga negativa e positiva, respectivamente. Um material é classificado como um fotocondutor quando sua condutividade é alterada quando o material é posto sob iluminação [1]. Para isso, é necessário que o fóton possua energia suficiente para gerar par elétron-buraco. Esta geração pode ocorrer entre as bandas de valência e condução, entre banda de valência e nível de defeito, ou até mesmo nível de defeito e banda de condução, como mostra a Figura 1-7.

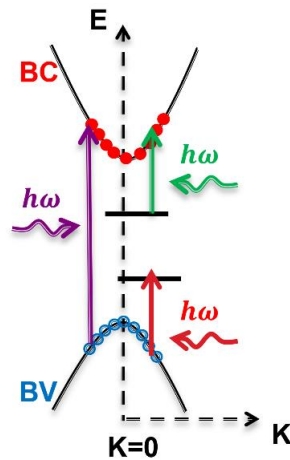


Figura 1-7: Representação de um semicondutor de *gap* direto, o máximo da banda de valência coincide com o mínimo da banda de condução. Com a incidência de radiação eletromagnética no material, os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, aumentando o número de elétrons na banda de condução e de buraco na banda de valência, a transição está representada pela seta roxa. A seta em vermelho representa a excitação de banda de valência e nível de defeito e a seta em verde, a excitação do nível de defeito e banda de condução.

Iremos fazer algumas considerações ao analisar o princípio de operação de um fotocondutor sob iluminação. Primeiramente, consideremos um fluxo constante de fótons incidindo uniformemente na superfície de um semicondutor. Assim, o número total de fótons por unidade de tempo que chegam à superfície é $\left(\frac{P_o}{h\nu}\right)$, onde P_o é a potência óptica incidente e $h\nu$ é a energia do fóton [1]. Além disto, consideremos que a energia de todos os fótons incidentes seja absorvida, para isso a espessura D do dispositivo precisa ser muito maior do que a profundidade de penetração da luz. No estado estacionário, a taxa de geração de portadores G , deve ser igual à taxa de recombinação. A taxa de geração em estado estacionário e as taxas de recombinação de portadores por unidade de volume pode ser escrita como:

$$G = \frac{n}{\tau}, \quad (1-1)$$

onde τ é o tempo de vida da carga gerada e n é a densidade de carga em excesso. O tempo de vida está relacionado como a condutividade se comporta quando a

iluminação é interrompida. Os tempos de vida dos portadores de um semicondutor são de grande importância na aplicação de um fotodetector. Tempos longos impossibilitam a reutilização, pois o semicondutor não retorna as condições iniciais de imediato. No entanto, tempos de vida rápidos possibilita a reutilização do dispositivo, devido ao fato do material retornar ao estado inicial rapidamente.

Nos semicondutores, essa concentração de portadores pode aumentar devido à foto-excitação dos portadores com a incidência de radiação eletromagnética, esse fenômeno é conhecido por condutividade positiva. Devido aos defeitos na rede cristalina, podem ocorrer efeitos anômalos na fotocondutividade como a fotocondutividade persistente e negativa. O efeito de fotocondutividade persistente ocorre devido ao aprisionamento dos elétrons fotoexcitados em algum nível de defeitos, impedindo que estes voltem para o seu estado fundamental, aumentando o tempo de recombinação [1]. O efeito de fotocondutividade negativa é ocasionado pelo fato de níveis de defeitos aprisionar os portadores fotogerados pela iluminação, gerando uma diminuição da condutividade aparente [17].

A fotorresposta (FR) determina como o material se comporta sob iluminação. Esse parâmetro pode ser obtido de duas formas, dependendo do método de medida. A medida pode monitorar como a resistência ou corrente são influenciadas com a iluminação.

$$FR = \frac{(R_D - R)}{R_D}, \quad (1-2)$$

$$FR = \frac{(I - I_D)}{I_D}. \quad (1-3)$$

A Equação (1-2) é utilizada quando a resistência é monitorada, nela R_D é a resistência no escuro e R é a resistência medida. Quando a corrente que é monitorada, utiliza-se Equação (1-3), onde I_D é a corrente sem a influência da iluminação e I é a corrente medida.

1.4. Efeito de memória resistiva

O memresistor é um dos quatro componentes básicos do circuito, que consegue lembrar do último estado de resistência que teve. Ele foi teoricamente proposto pelo engenheiro eletrônico Leon Chua [18] em 1971. Porém, somente em 2008 foi criado. Chua chamou-o de *memristor*, uma junção das palavras “*Memory*” e “*Resistor*”, devido às suas propriedades. Até então, apenas três componentes eletrônicos abrangiam a teoria de circuitos: o resistor, o capacitor e o indutor. Combinações das quatro variáveis fundamentais de circuitos, sendo elas: carga elétrica (q), tensão elétrica (V), corrente elétrica (I) e fluxo magnético (φ), definam os elementos básicos. A Figura 1-8 mostra as relações entre os elementos básicos na definição dos componentes na teoria de circuito. O resistor é definido por $dV = R dI$, sendo a combinação de tensão elétrica com a corrente. A combinação entre a carga elétrica e a tensão dada por $dq = C dV$, define o capacitor. Também, a combinação do fluxo magnético com a corrente define o indutor via $d\varphi = L dI$. Chua baseado na simetria, propôs que faltava um componente que associava a carga elétrica com o fluxo magnético. Assim, no artigo publicado em 1971 [18], Leon Chua definiu o memresistor como $d\varphi = M dq$. Visto que, o fluxo magnético pode ser expresso através da integral de tensão no tempo e a carga elétrica pela integral da corrente no tempo. Assim, o memresistor possui uma resistência dependente do histórico de tensão ou de corrente entre os dois terminais.

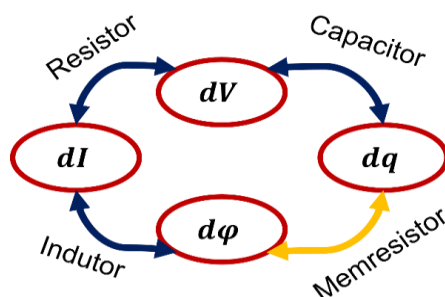


Figura 1-8: Esquema exemplificando a relação das variáveis de um circuito com os elementos básicos. As setas em azul são as relações do resistor, capacitor e indutor. A seta em amarelo representa a relação entre o fluxo magnético com a carga, proposto por Chua.

Quando é feita uma varredura de corrente-tensão em um resistor ôhmico, a corrente percorre o mesmo caminho, independente do sentido em que a tensão é aplicada. No entanto, em um material memresistivo, a corrente tem dependência com o sentido em que a varredura de tensão é aplicada. Vamos definir esta varredura completa em três etapas:

- i) Inicialmente, aumentando a tensão gradativamente, saindo da tensão igual a zero até a tensão máxima aplicada;
- ii) Em seguida, diminuindo a tensão gradativamente, saindo da tensão máxima até a tensão mínima;
- iii) E por último, aumento da tensão aplicada, saindo da tensão mínima e retornando a tensão igual a zero.

Esse ciclo de tensão é aplicado em um intervalo bem estabelecido de tempo, denominado período. Quando um material memresistivo é submetido uma tensão de entrada periódica, sua resposta é periódica, gerando uma curva em laço no plano I-V, Chua [19] chamou esta curva de “*pinched hysteresis loop*” (*loop* de histerese pinçada). O termo pinçada é pela curva sempre passar pela origem, uma vez que se a tensão for zero, a corrente é sempre zero. A intensidade e a forma dessa resposta dependeriam da amplitude e do período da tensão de entrada e, também, estariam ligadas a mecanismos internos de acionamento da memória.

Podemos dividir a resposta memristiva em tipo I e tipo II. O tipo I corresponde às respostas assimétricas, isso é, o ciclo de histerese pinçado possui um cruzamento em $V = 0$, possuindo estados condutivos que alternam entre estados condutivos baixo e alto no cruzamento [20], [21]. Enquanto os ciclos do tipo II são provenientes de sistemas simétricos, não possuem pontos de cruzamento [21], ou seja, a condutância em $V = 0$ é a mesma, independente do sentido da tensão aplicada. A Figura 1-9 mostra curvas I-V de um memresistor do tipo-I e do tipo-II modelados Silva et al. [22]. Na Figura 1-9 (a) as linhas pontilhadas em cinza mostram os valores de condutância, identificados G_{Low}^I para baixa condutância e G_{High}^I para alta condutância. Já na Figura 1-9(b) mostra o ciclo de histerese pinçada do tipo-II, onde apresenta somente um valor de condutância, identificado por uma linha pontilhada cinza (G_0^{II}). Desta forma, podemos definir que todo dispositivo de duplo terminal que exibe um ciclo de histerese pinçado no plano corrente tensão quando submetido a polarização simétrica de tensão é um sistema memristivo.

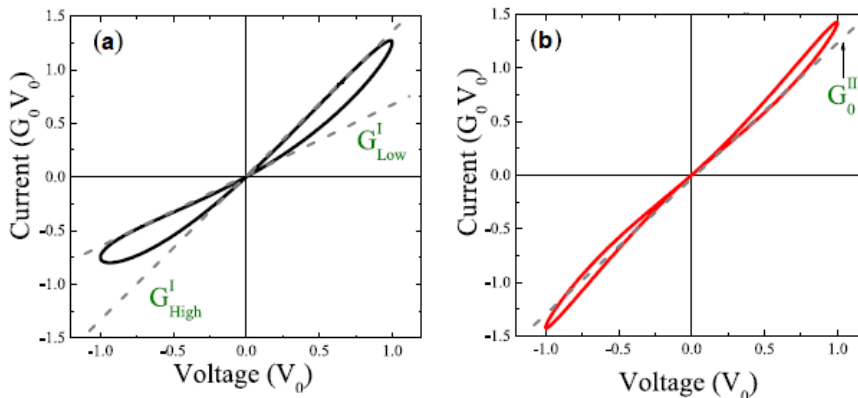


Figura 1-9: (a) Características de tensão-corrente tipo I. Os valores de condutância, G_{Low}^I e G_{High}^I , com tensão zero são indicados por linhas tracejadas. (b) Características de tensão-corrente Tipo II após estabilidade com um único valor de condutância, G_0^{II} , com polarização zero indicada por uma linha tracejada. A imagem foi retirada do artigo The Ubiquitous Memristive Response in Solids [22] e modificada para exemplificar os dois tipos de comportamentos esperados de um memresistor.

1.5. Técnicas de Caracterização

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de caracterizações utilizadas neste estudo. Os filmes inorgânicos foram caracterizados morfologicamente

e estruturalmente pelas técnicas de Difração de Raio X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Tanto os filmes inorgânicos, quanto o filme orgânico foram caracterizados opticamente pelas técnicas de Espectroscopia de Fotoluminescência e absorção no UV-VIS.

1.5.1. Difração de Raio X

A técnica consiste na interação da radiação eletromagnética na região dos raios X com a amostra. Quando um feixe de raios X incide na amostra, devido ao espaçamento entre os planos cristalinos por uma distância, o feixe é difratado. O padrão de difração é dado pela interferência do feixe de raios X incidente e o feixe difratado, devido à diferença do caminho óptico. Com padrão de difração é possível identificar a fase cristalina do material e, para o caso de dopagem, onde o dopante foi segregado, é possível identificar o surgimento de fases secundárias.

Além da fase cristalina que se encontra o material, para filmes policristalinos, o difratograma apresenta vários picos, pois a difração ocorre em vários ângulos devido à existência de mais de um plano que satisfaz a condição de difração. A partir do difratograma de filmes é possível encontrar a direção preferencial de crescimento dos cristais. Pode-se obter a direção preferencial utilizando os picos mais intensos do difratograma e o cálculo do fator de textura, dado por:

$$T_{C(hkl)} = N \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_o(hkl)}}{\sum_{n=1}^{n=N} \frac{I_n(hkl)}{I_{no}(hkl)}}, \quad (1-4)$$

onde $I_{(hkl)}$ é a intensidade integrada do pico (hkl) medido, o ajuste gaussiano foi utilizado para encontrar a intensidade integrada dos picos, $I_o(hkl)$ é a intensidade do pico (hkl) referente à ficha cristalográfica, e N é o número de picos considerados. Quando $T_{C(hkl)} > 1$, o filme possui uma direção preferencial [23].

O tamanho médio de cristalito (D) também é uma grandeza interessante para a análise da qualidade cristalina e a interferência de dopagem nos filmes. Este parâmetro diz a quão longa é a periodicidade da rede cristalina, quanto maior o D , maior será a organização da amostra. Para o cálculo do tamanho de cristalito, utilizando-se da equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos \theta}, \quad (1-5)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, θ é o ângulo de Bragg, e $FWHM$ é a largura a meia altura do pico de difração em radianos.

Além dos cálculos do fator de textura e o tamanho médio de cristalito, o cálculo do parâmetro de rede permite-nos avaliar a qualidade cristalina do filme e como a dopagem interfere nesta. Para uma estrutura hexagonal como a wurtzita parâmetro de rede c pode ser calculado utilizando a equação:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta}, \quad (1-6)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, θ é posição de centro do pico (002).

As medidas foram realizadas no difratômetro *Shimadzu* modelo DRX-6000, que utiliza a radiação $K\alpha$ do Cu $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ pertencente ao Departamento de Física da UFSCar.

1.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em uma varredura da amostra utilizando um feixe de elétron, que passa por um arranjo de lentes eletromagnéticas gerando imagens de alta resolução. A interação dos elétrons

do feixe incidente na superfície da amostra resulta em emissão de fótons e elétrons. A emissão dos elétrons pode ocorrer em vários modos, os dois destes modos são: i) elétrons retro-espalhados (modo BSE) e, ii) elétrons secundários (modos SE) [24].

Os elétrons do modo BSE são resultantes de colisões elásticas do feixe incidente com o núcleo do átomo da amostra. Estes possuem alta energia (>50 eV), energia comparável com a energia dos elétrons incidentes. Esse modo permite diferenciar qualitativamente zonas com números atômicos distintos. Os elétrons do modo SE possuem baixa energia (≤ 50 eV) e são resultantes de colisões do feixe com os elétrons das camadas internas dos átomos. Esse modo permite analisar a morfologia superficial do material. O modo SE será utilizado para verificar de forma qualitativa a uniformidade dos filmes [24].

As imagens da morfologia dos filmes dopados foram feitas no microscópio eletrônico de varredura JOEL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao departamento de Física da UFSCar.

1.5.3. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma técnica que permite analisar a composição química superficial do material de estudo. A técnica consiste em excitar a superfície do material utilizando um feixe de raios X e os elétrons da amostra são emitidos por efeito fotoelétrico. Quando o feixe de Raio X incide na amostra, sua energia interage com os elétrons dos átomos, liberando-os da estrutura atômica, como mostra a Figura 1-10.

A energia de ligação pode ser considerada como a diferença de energia entre os estados inicial e final após o fotoelétron ter deixado o átomo. Como existe uma variedade de possíveis estados finais dos íons de cada tipo de átomo, existe uma variedade correspondente de energias cinéticas dos elétrons emitidos. Como cada elemento possui um conjunto exclusivo de energias de ligação, o XPS pode ser usado para identificar e determinar a concentração dos elementos na superfície. Variações

nas energias de ligação elementar (os desvios químicos) surgem de diferenças no potencial químico e na polarizabilidade dos compostos [25].

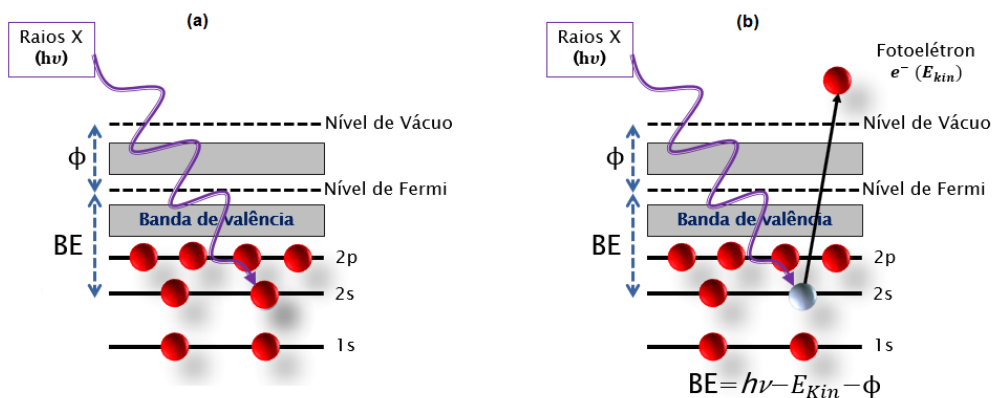


Figura 1-10: Ilustração do efeito fotoelétrico, (a) O feixe de Raio X interage com a estrutura atômica, transferindo sua energia para o elétron. (b) com energia suficiente para liberar o elétron da sua camada eletrônica.

As medidas foram feitas utilizando um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), modelo K-Alpha, da Thermo Scientific, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela proposta 24720, localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

1.5.4. Espectroscopia de UV-Vis

A técnica de absorvância UV-Vis consiste em incidir um feixe de radiação eletromagnética e detectar a radiação transmitida, absorvida ou refletida, dando informações das características das bordas das bandas de valência e de condução e de impurezas presentes na região do *gap*. O coeficiente de absorção óptica (α) pode ser calculado utilizando a seguinte relação:

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (1-7)$$

onde A é a absorção medida e d a espessura do filme. Através da absorbância consegue-se calcular o gap óptico do material. Para isso utilizaremos a equação de Tauc, que é dada por:

$$(\alpha hv)^n = C(hv - E_g), \quad (1-8)$$

onde hv é a energia dos fótons incidentes, C é uma constante, E_g é a energia da banda de gap óptico e n é uma constante que pode variar com as possíveis transições: 2 para diretas e permitidas, 2/3 para diretas e proibidas, 1/2 para indiretas e permitidas e 1/3 para indiretas e proibidas.

A medida de absorbância UV-Vis do filme de PANI foi realizada utilizando o espectrômetro *Shimadzu UV-VIS UV-2600* com intervalo de varredura: 250 a 1250nm no Laboratório do Grupo de Materiais Ferroicos (GMF) do Departamento de Física da UFSCar. As medidas de absorção dos óxidos foram feitas utilizando espectrômetro da *Agilent* modelo *Cary 5000 UV – VIS – NIR* no Laboratório do Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman do Departamento de Física da UFSCar.

1.5.5. Espectroscopia de fotoluminescência (μPL)

A técnica de fotoluminescência consiste no estudo da emissão espontânea de luz, depois que o material é excitado opticamente, ou seja, a técnica estuda as emissões devido às recombinações dos geradores fotoexcitado. Quando uma radiação eletromagnética incide em um semiconductor com energia maior do que a do gap , elétrons na banda de valência são excitados para a banda de condução, gerando pares elétron-buraco.

O elétron e o buraco com energia maior do que a do estado fundamental da banda de condução e de valência, respectivamente, relaxam para o estado de menor energia destas bandas, como podemos ver na Figura 1-11. Estas transições

intrabandas são não radiativas (emissão de fônons). Em seguida processos de recombinações interbandas ocorrem, podendo ser entre [26]:

- i. Os pares elétrons-buracos foto gerados, que estão nas bandas de condução e valência, se recombinam emitindo um fóton, essa emissão de fótons é chamada de recombinação radiativa de elétron-buraco. Esta recombinação está ilustrada na Figura 1-11 (a).
- ii. O elétron foto gerado pode decair para um nível de defeito emitido um fóton, Figura 1-11 (b).
- iii. O elétron no nível de defeito pode decair para a banda de valência emitindo um fóton, Figura 1-11 (c).

E medido a distribuição de energia dos fótons emitidos pelo material após uma excitação óptica. Ao analisar a distribuição de energia, podemos determinar propriedades do material de estudo, como espécies e concentração de defeitos.

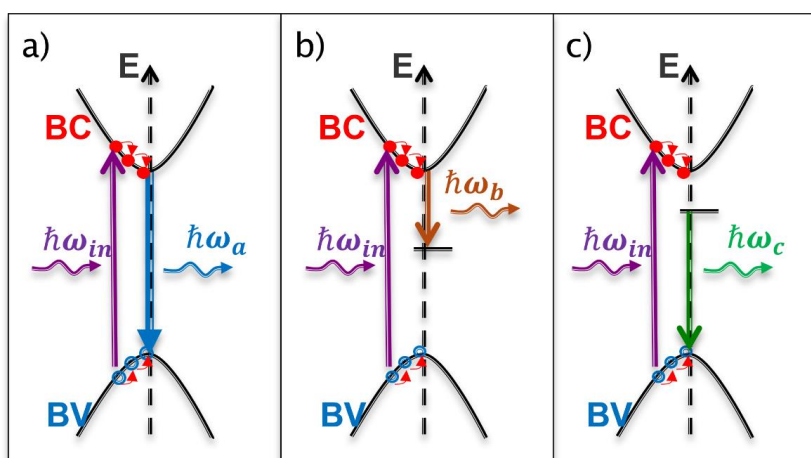


Figura 1-11: Representação da estrutura de um semicondutor de *gap* direto, onde um fóton incide no material, com energia $\hbar\omega_{in}$, excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução. Os portadores de carga relaxam para o mínimo de energia de suas bandas respectivamente, emitindo fônons. a) elétrons e buracos recombinam emitindo um fóton de energia $\hbar\omega_{PL}$; b) elétron decaindo da banda de condução para um nível de defeito; c) o elétron no nível de defeito recombinado com um buraco na banda de valência.

As medidas de micro-PL foram realizadas no laboratório de micro-PL do Grupo de óxidos semicondutores (GOx) do departamento de Física da UFSCar,

usando um laser de He-Cd com comprimento de onda $\lambda = 325 \text{ nm}$ como fonte de excitação, espectrômetro *Andor* modelo *Shamrock 500i* equipado com uma Fotomultiplicadora do tipo S-20. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente. As medidas de μPL foram realizadas utilizando o esquema de montagem mostrado na Figura 1-12, onde feixe do laser é alinhado com a altura da amostra e do espectrômetro por espelhos, passando por um filtro de linha para garantir um comprimento bem definido, em seguida passando por um divisor de feixe (*beam splitter*) e finalmente passa por uma lente objetiva para ser focalizado na amostra. A radiação emitida pela amostra foi colimada pela lente objetiva, passando pelo *beam splitter*, sendo focalizada por uma lente no espectrômetro. Um filtro foi utilizado nas medidas acima de 500 nm, eliminando emissões de segunda ordem.

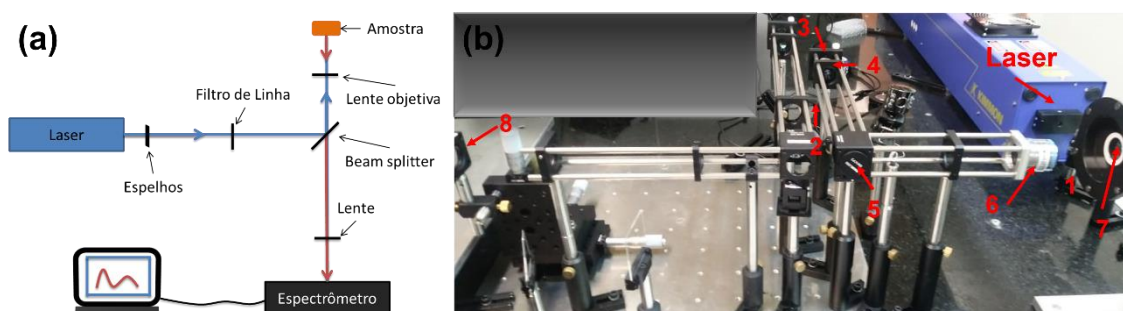


Figura 1-12: (a) Esquema de montagem experimental PL. O feixe é conduzido até a amostra, que emite, sendo essa radiação focalizada dentro do espectrômetro. (b) montagem do micro-PL, onde estão identificados o laser, os espelhos estão identificados pelos números 1, 2 e 3, são utilizados para colocar o feixe do laser na altura da amostra. O filtro de linha pelo número 4, que garante o comprimento de onda bem definido, o número 5 mostra a posição do *beam splitter*. O ponto 6 mostra a localização da lente objetiva, a amostra fica localizada no ponto 7 e a lente responsável por focar a emissão da amostra no espectrômetro (que não aparece na foto) está localizada no ponto 8.

2. Síntese e caracterização dos filmes ZnO, ZnO dopados com prata, AgO e PANI

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de produção dos filmes e as caracterizações morfológicas, estruturais dos materiais de estudos. Os filmes inorgânicos foram produzidos pela técnica de Spray-Pirólise. O filme polimérico de polianilina, foi obtido através da rota química.

2.1. Spray-pirólise

A técnica de spray-pirólise é um método de deposição química de filmes que utiliza uma solução precursora na fase líquida (reagente + solvente). É uma técnica econômica e possibilita a produção de filmes uniformes em grandes áreas. Além do grau de liberdade na espessura dos filmes produzidos, desde filmes finos a espessos [27].

A técnica consiste na deposição de uma solução precursora em um substrato aquecido. Essa solução pode ser constituída por partículas nanométricas crescidas previamente por outros métodos, ou II) utilizam uma solução precursora que reagirá à temperatura no processo de deposição. Nesse estudo utilizamos a última abordagem, que consiste na atomização (formação de pequenas gotas) da solução precursora através de um gás de arraste, seguida pelo aquecimento dessas gotas, resultando na deposição do filme [27].

As características dos filmes crescidas por essa técnica estão relacionadas com os ajustes feitos na hora da deposição:

- I) **Temperatura do substrato:** A morfologia do filme depende do intervalo de temperatura utilizado para a pirólise da solução. A Figura 2-1 exemplifica o processo de produção com relação à temperatura. Quando crescidos em baixas temperaturas (T_A) (Figura 2-1 A), os filmes apresentam regiões quebradiças e de descontinuidades. Estas características ocorrem devido à formação de zonas com alta tensão térmica, causada pela chegada das gotículas pulverizadas no substrato, antes da evaporação do solvente e degradação das moléculas orgânicas. Ao subir um pouco a temperatura (T_B), em Figura 2-1 B, o filme é muito rugoso devido à evaporação parcial do solvente ainda no ar. Na Figura 2-1 C, o intervalo de temperatura mais elevado (T_C) é o regime que possui maior uniformidade nos filmes. Nesse regime os precipitados se fundem no ar, gerando vapor que se degradará na superfície do substrato. Por fim, em temperaturas muito elevadas (T_D), em (Figura 2-1 D), onde a degradação do vapor ocorre antes de chegar no substrato (no ar), assim muitas partículas sólidas chegarão ao substrato, produzindo um filme com muitos defeitos e alta rugosidade [27], [28].

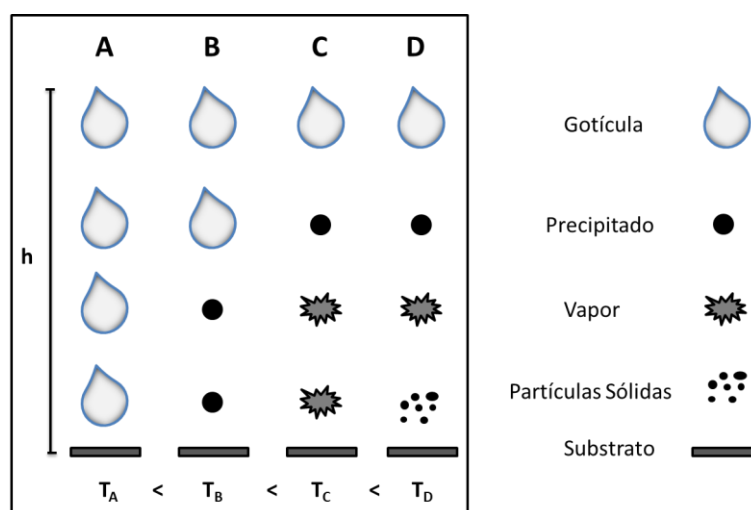


Figura 2-1: Representação do estado do aerossol durante a deposição sobre o substrato (representado pelo retângulo cinza, após ser liberado da altura h) em função da temperatura utilizada. Em (A), a temperatura T_A não é suficiente para evaporar o solvente. Com uma temperatura T_B em (B) maior que T_A , é possível a evaporação parcial da gota, formando precipitado. Em (C), o precipitado evapora-se pela ação de temperaturas ainda mais elevadas (T_C) e, para a temperatura T_D em (D), o vapor se solidifica em pequenas partículas.

- II) **Molaridade da solução:** As propriedades estruturais e ópticas são afetadas bruscamente pela molaridade. Trabalhos feitos pelo grupo mostram que filmes produzidos com soluções de baixa molaridade ($M \sim 10^{-3}$) apresentaram uma alta transparência na região visível. Porém, os filmes de ZnO produzidos com soluções de alta molaridade ($M \sim 10^{-1}$) apresentam coloração branca e baixa transparência [28]–[30].
- III) **Fluxo da solução e pressão do gás de arraste:** A quantidade de material nas camadas está relacionada com o fluxo da solução. Maior o fluxo, mais espessa será a camada. O tamanho das gotículas que chegarão ao substrato é ligado à pressão que a solução é submetida, ou seja, maior a pressão, menor serão as gotículas.
- IV) **Tempo de deposição:** A espessura do filme está relacionada com a quantidade de material depositado no substrato, ou seja, quanto maior o tempo do spray ligado, maior será a quantidade de material depositado.
- V) **Distância entre o spray e o substrato:** A área de deposição está relacionada com a distância entre o spray e o substrato. Quanto maior à distância, maior será a área de deposição do filme, gerando a vantagem de produção em larga escala.

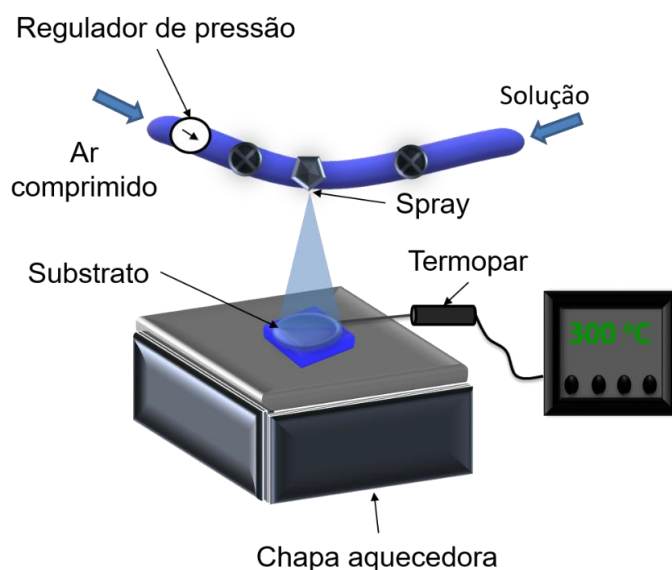


Figura 2-2: Representação do sistema spray-pirólise utilizado. A solução precursora, ao chegar ao bico do atomizador, é arrastada pelo gás que vem de um compressor sobre o substrato, que está aquecido. A temperatura é medida termopar e controlada por um PID (Proporcional, Integral, Derivativo).

A produção do filme é feita em ciclos de intervalos de temperatura. Inicialmente, o substrato (lâmina de vidro) é aquecido até a temperatura máxima. Em seguida o spray é ligado, a temperatura cai até a temperatura mínima devido ao fluxo. Finalmente, o spray é desligado e a temperatura volta a temperatura máxima. A Figura 2-2 ilustra a montagem do sistema de spray-pirólise onde os filmes foram crescidos. Os parâmetros utilizados na produção dos filmes foram: i) O intervalo de temperatura 300 °C – 220 °C; ii) o gás de arraste foi ar comprimido a uma pressão de 0,1MPa; iii) fluxo da solução foi de 0,25 ml/min; iv) as soluções aquosas foram preparadas com uma molaridade de $4 \cdot 10^{-3}$ M, utilizando acetato de zinco e nitrato de prata.

Inicialmente, o acetato de zinco e o nitrato de prata foram diluídos em água destilada separadamente e mantidas em agitação magnética por 30 minutos à temperatura de 80°C. Para o crescimento dos filmes de ZnO puro e AgO:Ag foram utilizadas respectivamente as soluções contendo zinco e prata separadamente. Para os filmes dopados, a mistura das duas soluções em proporções volumétricas calculadas para garantir a dopagem nominal de 2,5%; 5,0%; 7,5%; 10,0%; 25,0%; 50,0%; 75,0%; 90,0%; 92,5%; 95,0% e 97,5%. Essa mistura foi agitada por 15 minutos

à temperatura de 80°C. As amostras estão organizadas na Tabela 2-1, onde são identificados o código utilizado pelo laboratório, a identificação utilizada na escrita e a dopagem nominal de cada filme.

Tabela 2-1 Código de controle usado no laboratório, Identificação das Amostras e Dopagem nominal.

Código	Identificação	Dopagem
SP192	ZnO	pura
SP206	ZnO:Ag2,5%	2,5%
SP204	ZnO:Ag5%	5,0%
SP203	ZnO:Ag7,5%	7,5%
SP200	ZnO:Ag10%	10,0%
SP199	ZnO:Ag25%	25,0%
SP195	ZnO:Ag50%	50,0%
SP194	ZnO:Ag75%	75,0%
SP193	ZnO:Ag90%	90,0%
SP217	ZnO:Ag92,5%	92,5%
SP216	ZnO:Ag95%	95,0%
SP207	ZnO:Ag97,5%	97,5%
SP191	AgO:Ag	Pura

2.2. Difração de Raio X

A Figura 2-3 mostra os difratogramas de Raio X dos filmes de ZnO puro e dopados com Ag com os padrões de referências respectivos. As amostras de ZnO puro e ZnO dopado com Ag até 75% possuem padrão de difração correspondente à fase hexagonal tipo wurtzita (ficha: JCPDS 36-1451). A fase secundária referente à prata metálica (ficha: JCPDS 04-0783), foi identificada a partir da dopagem de 5%. No filme crescido utilizando somente o nitrato de prata, além da fase referente à Ag metálica, apresentou a fase do óxido de prata (AgO) na estrutura monoclinica (ficha JCPDS 43-1038). No sentido oposto, os filmes de prata não apresentam fase referente ao ZnO até o limite de 10% de Zn introduzido. A presença da prata metálica torna-se predominante nessas amostras.

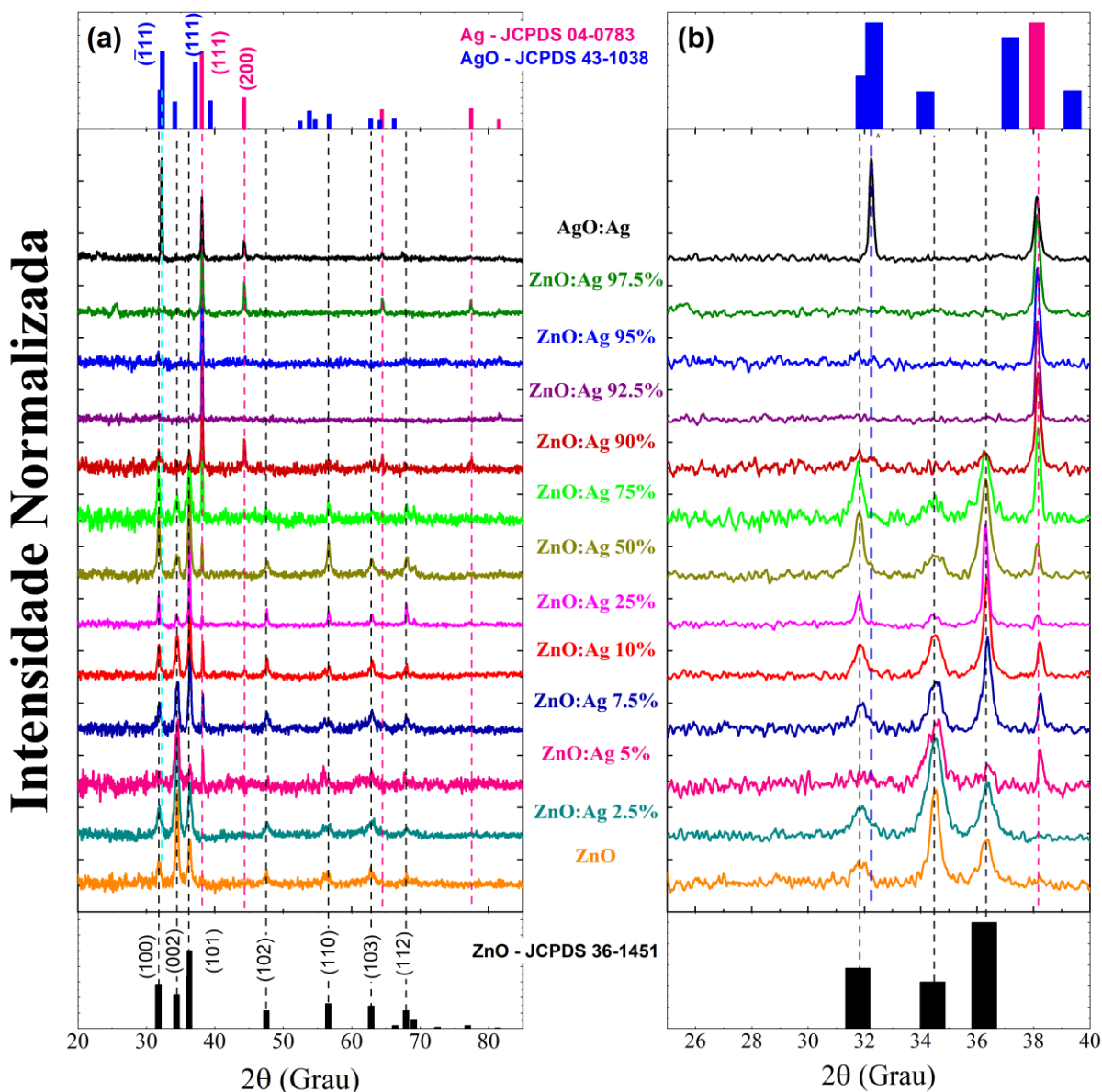


Figura 2-3: (a) Difratogramas dos filmes de AgO e ZnO puro e dopados com Ag e as referências para ZnO (JCPDS 36-1451), AgO (JCPDS 43-1038) e Ag metálica (JCPDS 04-0783). (b) Zoom dos difratogramas na região de 25 a 40 grau.

Analisando a matriz ZnO, observa-se que as amostras são policristalinas. Uma maneira de avaliar a qualidade de cristalina do filme e a interferência de dopagem é analisar a organização dos cristalitos, e é obtido através da orientação preferencial de crescimento do filme pela Equação (1-4). Como mostra a Figura 2-4 (a), o filme de ZnO puro possui uma direção preferencial de crescimento dos filmes ao longo do eixo-c, na direção (002). No entanto, com a dopagem, houve mudança gradual nesta direção. Nas concentrações intermediárias não há direção

preferencial. A mesma direção preferencial foi obtida por Karyaoui (2014) quando produziu filmes de ZnO dopados com Ag pela técnica de spray pirólise [1].

O tamanho de cristalito na direção (002) foi calculado utilizando a Equação (1-5). O tamanho de cristalito para o ZnO puro é de 20 nm. Com a introdução da Ag, ocorre uma diminuição do tamanho do cristalito (Figura 2-4 (b)), o que é esperado devido ao estresse na rede causado pelo dopante.

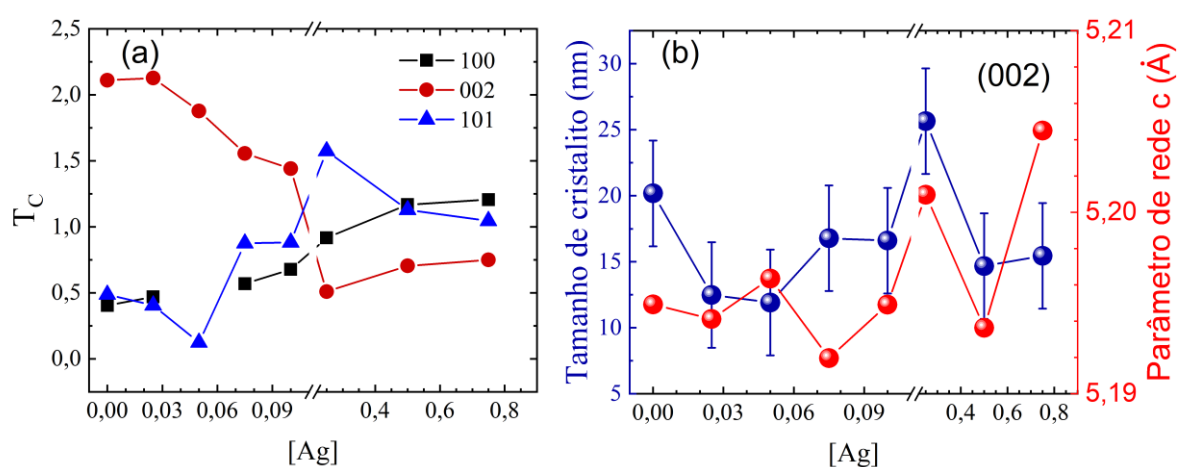


Figura 2-4: (a) Direção preferencial para as direções (100), (002) e (101) e (b) Tamanho de cristalito dos filmes ZnO puro e dopado em função da porcentagem nominal de Ag na direção (002).

A variação do parâmetro de rede com a concentração de Ag é mostrada na Figura 2-4 (b), os filmes apresentam a variação de $0,01 \text{ \AA}$. Os valores do parâmetro de rede (c) estão próximos do valor reportado para o ZnO puro ($c = 5,2 \text{ \AA}$). [1]. A introdução de átomos de prata na estrutura cristalina pode induzir distorções na rede, resultando de contrações ou expansões na rede cristalina.

Tabela 2-2: Valores da posição, parâmetro de rede, tamanho de cristalito para o pico (002) do ZnO.

Amostra	2θ (°)	FWHM (°)	Parâmetro de rede $c \pm 0,01$ (Å)	Tamanho de cristalito ± 4 (nm)
ZnO	34,5	0,43	5,19	20
ZnO:Ag2,5%	34,5	0,69	5,19	12
ZnO:Ag5 %	34,49	0,72	5,19	12
ZnO:Ag7,5%	34,52	0,51	5,19	17
ZnO:Ag10%	34,50	0,52	5,19	17
ZnO:Ag25%	34,46	0,33	5,20	26
ZnO:Ag50%	34,51	0,59	5,19	15
ZnO:Ag75%	34,44	0,56	5,20	15

A partir da concentração de 5%, os difratogramas apresentaram 2 picos em $2\theta = 34,1^\circ$ e $44,26^\circ$ correspondentes às direções (111) e (200) da Ag metálica na estrutura cúbica. O tamanho de cristalito da Ag variou entre 38,24 e 49,5 nm, apresentando uma boa qualidade cristalina.

Tabela 2-3: Valores da posição, parâmetro de rede, tamanho de cristalito Ag metálica.

Amostra	2θ (°)	FWHM (°)	Tamanho de cristalito ± 4 (nm)
AgO:Ag	38,12	0,22	39
ZnO:Ag 97,5%	38,14	0,23	38
ZnO:Ag 95%	38,14	0,20	44
ZnO:Ag 92,5%	38,15	0,18	49
ZnO:Ag 90%	38,16	0,24	36
ZnO:Ag 75%	38,16	0,21	43
ZnO:Ag 50%	38,14	0,20	44
ZnO:Ag 25%	38,16	0,19	46
ZnO:Ag 10%	38,23	0,21	42
ZnO:Ag 7,5%	38,25	0,19	47
ZnO:Ag 5%	38,25	0,19	47

Para o AgO, o difratograma apresentou um único pico em $2\theta = 32,24^\circ$, correspondente ao pico ($\bar{1}11$) da fase monoclinica do AgO. Dentre os óxidos de prata, o Ag_2O possui maior estabilidade termodinâmica seguido do AgO. A literatura reporta diversas rotas para a formação do AgO, o aquecimento de soluções aquosas de $Ag(Ag_3O_4)_2NO_3$, nanocompósitos de Ag/AgO/AgCl com acetato de prata sintetizados através da biofabricação assistida por micro-ondas com cristalitos de Ag de 22,2 nm na direção (111) e AgO tetraédrico com 36,6 nm na direção (202) [31]. Filmes finos de AgO foram obtidos por deposição a laser pulsado (*pulsed laser deposition* – PLD) com direção preferencial (111) e tamanho de cristalito entre 20 e 40nm, dependendo da pressão de oxigênio utilizado, mostrando que a condição de crescimento interfere na fase cristalina do oxido de prata [32], além de *sputtering*, no qual Dun et. al. reportaram o crescimento da estrutura monoclinica com a direção de preferencial ($\bar{1}11$) [33].

2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 2-5 apresenta as micrografias de MEV no modo SE com magnificação de 200, 1000 e 10000 vezes da amostra de ZnO puro. A amostra apresenta superfície com poucas irregularidades. Estas irregularidades podem ser resultado de gotículas maiores, proveniente parte líquida da solução evaporou após atingir o substrato no processo de deposição, ocasionando regiões mais rugosas.

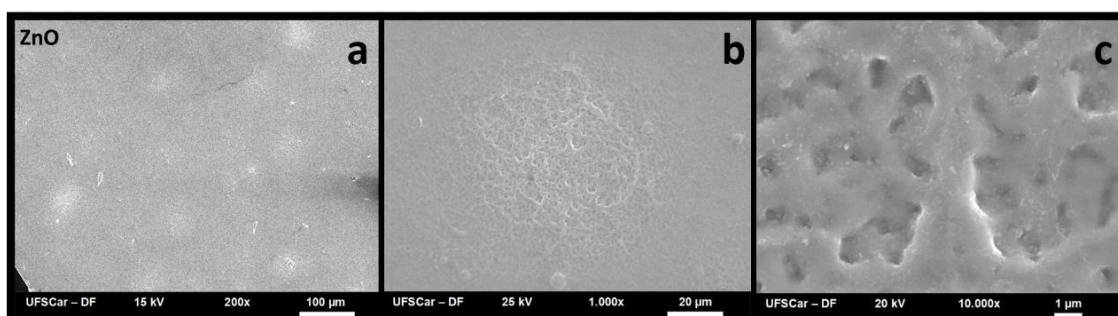


Figura 2-5: Imagens de MEV no modo SE do ZnO nas magnificações (a) 200, (b) 1000 e (c)10000 vezes.

A Figura 2-6 mostra a imagem de MEV no modo BSE, onde uma única cor está aparente, indicando uma uniformidade na deposição do material.

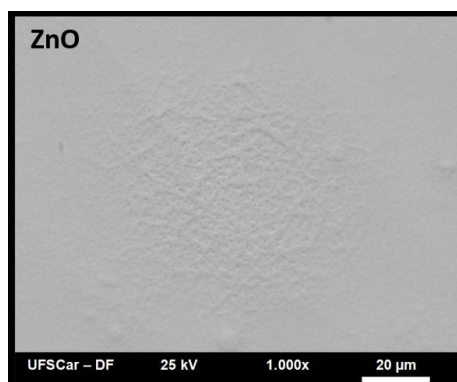


Figura 2-6: Imagens de MEV no modo BSE do ZnO na magnificação de 1000x.

Nas imagens de menor amplificação do MEV no modo SE revela um filme uniforme com poucas estruturas superficiais, tipo placas nas dopagens de 2,5% e 5%, o número destas estruturas aumentam significativamente nas dopagens 7,5% e 10%, conforme observado nas Figura 2-7 (a), (d), (g) e (j). Estruturas circulares são observadas na micrografia apresentada na Figura 2-7 (j). Estes círculos são contorno de gotas formados na hora da deposição. Nas dopagens menores de 2,5% e 5%, as estruturas não possuem formas definidas, como podemos ver nas imagens nas Figura 2-7 (a-f). No entanto, nas imagens Figura 2-7 (i) e (l), vemos claramente estruturas cúbicas. Estas estruturas podem ser associadas a prata metálica na estrutura cúbica como identificamos no DRX.

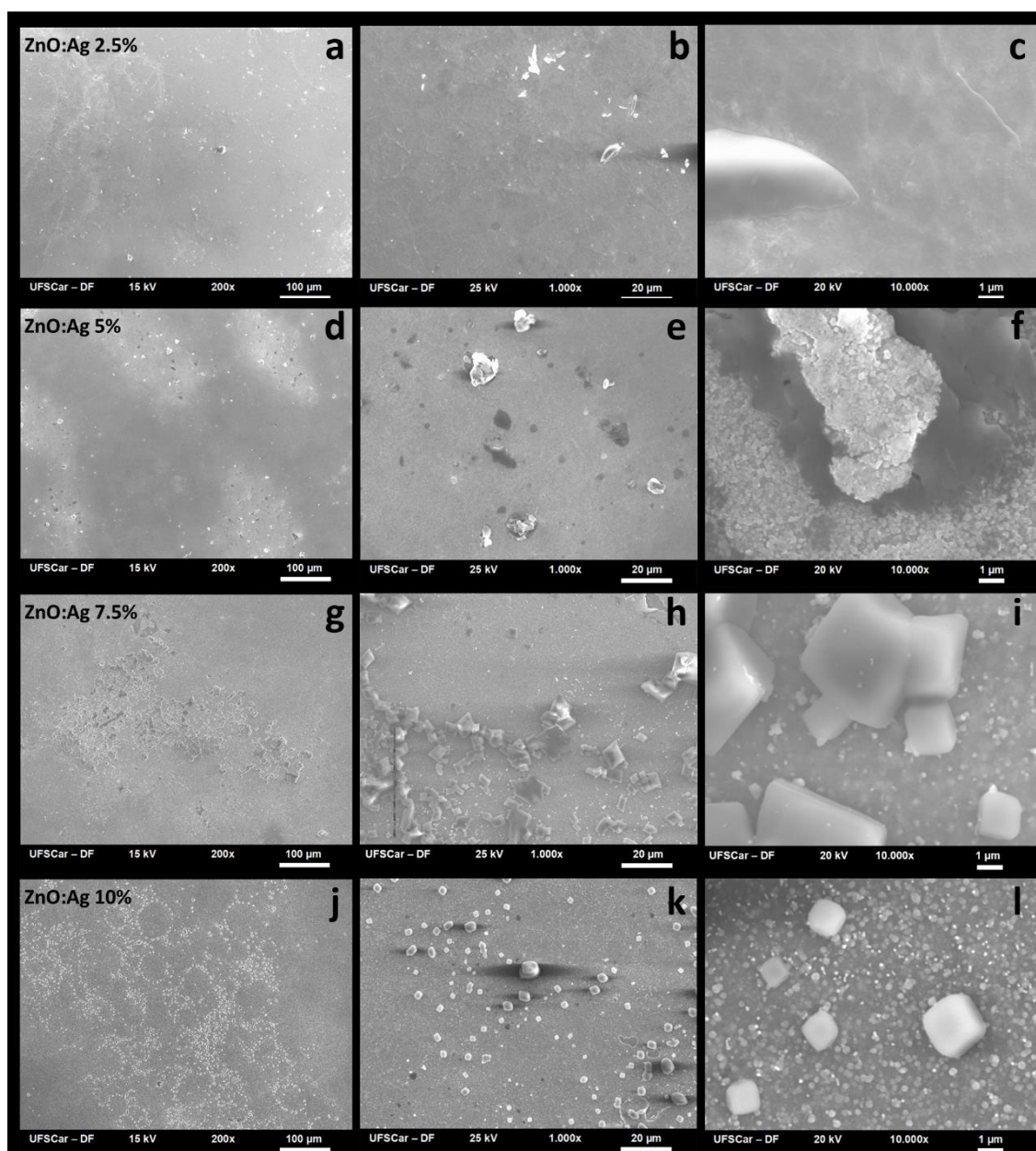


Figura 2-7: Imagens de MEV das amostras de ZnO dopados com Ag nas concentrações de 2,5% nas magnificações de (a) 200, (b) 1000 e (c) 10000 vezes, 5% nas magnificações de (d) 200, (e) 1000 e (f) 10000 vezes, 7,5% nas magnificações de (g) 200, (h) 1000 e (i) 10000 vezes e 10% nas magnificações de (j) 200, (k) 1000 e (l) 10000 vezes.

As distribuições de tamanho das placas foram obtidas das imagens do MEV no modo SE através do *software Gwyddion* e os valores de tamanho médio estimados são apresentadas na Figura 2-8 para as amostras ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%. No filme com 5% e 7,5% da Ag, apresentam variações de tamanho de grãos maiores que ao filme com 10%. Estas variações foram de ~ 0,5 a 15 μm, ~1,5

a 15 μm e de $\sim 1,5$ à 7 para os filmes ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%. Porém o tamanho médio das paletes ficou entorno entre 2 e 3 μm .

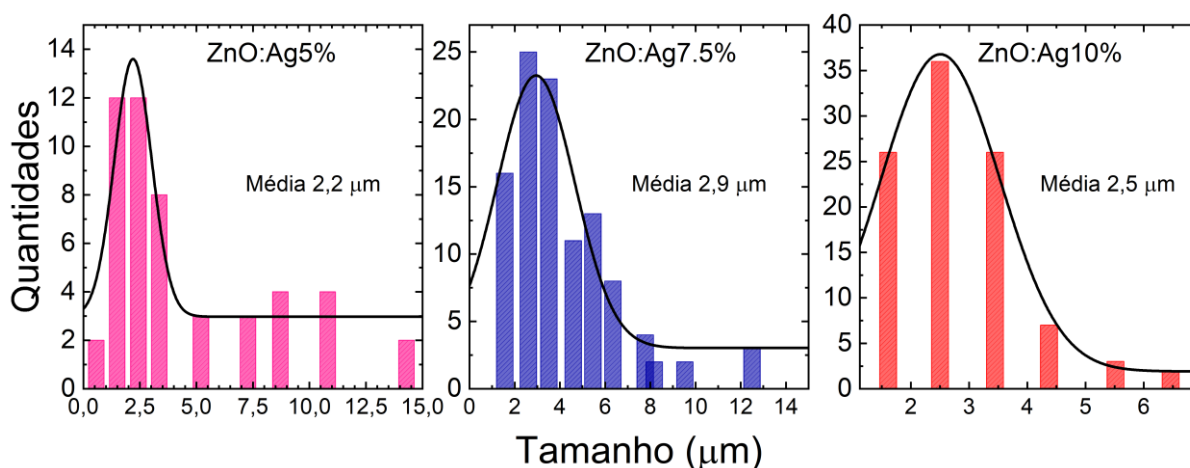


Figura 2-8: Distribuições de tamanho de grão obtidas através das imagens de MEV com magnificação 1000x das amostras ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%

Na imagem de 200 vezes de amplificação do MEV (Figura 2-9 (a)) para a amostra ZnO:Ag25% mostra um filme uniforme, sem estruturas. No entanto, quando aumentamos a magnificação, pequenas estruturas são observadas nas superfícies, como mostra as Figura 2-9 (b) e (c). Estruturas circulares são observadas no filme ZnO:Ag10% devido ao contorno de gota na deposição, voltam a ser observadas nos filmes ZnO:Ag75 e ZnO:Ag90% (Figura 2-9 (g) e (j)).

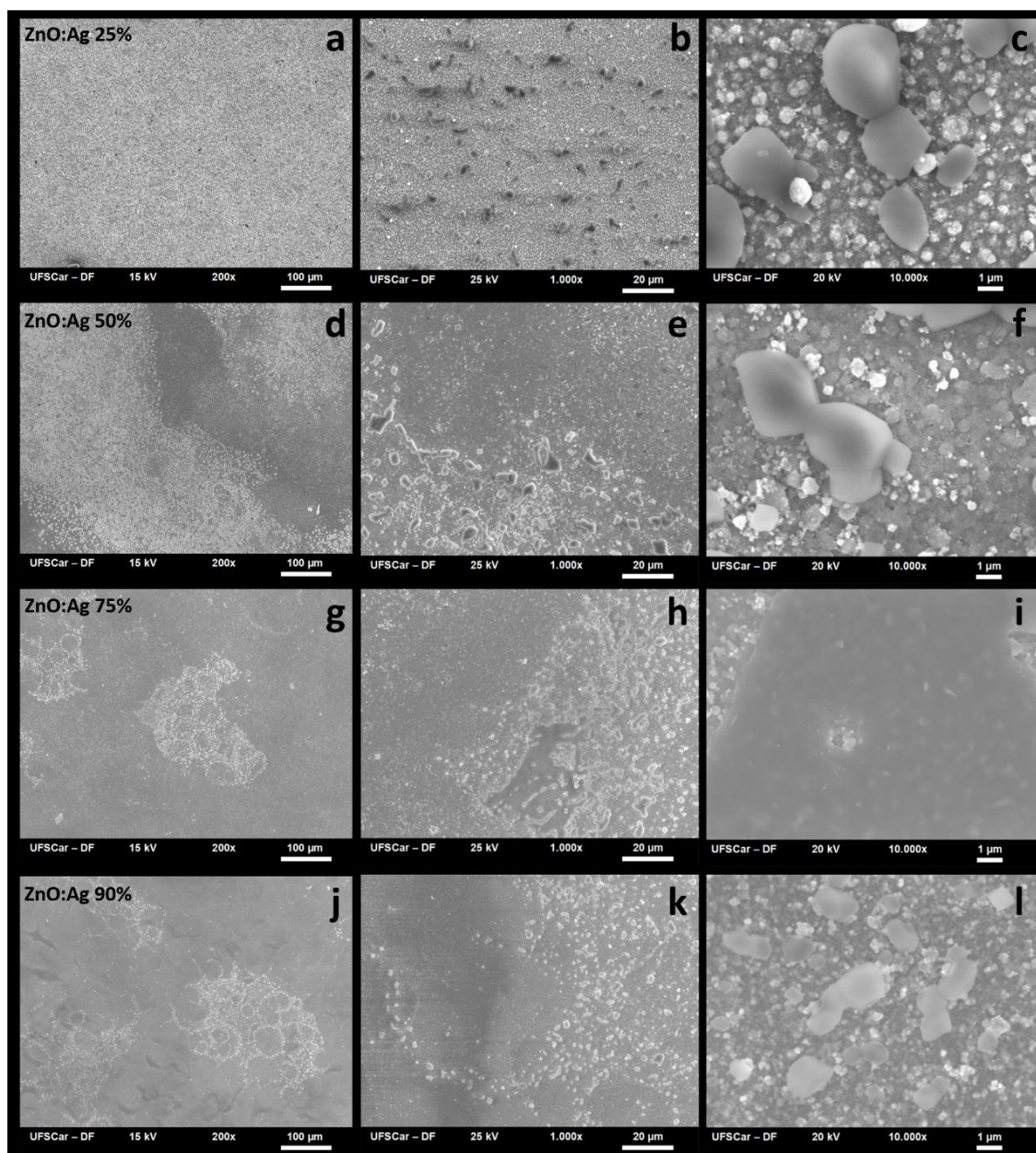


Figura 2-9: Imagens de MEV das amostras de ZnO dopados com Ag nas concentrações de 25% nas magnificações de (a) 200, (b) 1000 e (c) 10000 vezes, 50% nas magnificações de (d) 200, (e) 1000 e (f) 10000 vezes, 75% nas magnificações de (g) 200, (h) 1000 e (i) 10000 vezes e 90% nas magnificações de (j) 200, (k) 1000 e (l) 10000 vezes.

A visão geral do MEV no modo SE revela um filme tipo placas com a presença de ranhuras, conforme observado na Figura 2-10 (a). Pequenas microestruturas cúbicas de prata com tamanhos na faixa de micrômetros são claras para maior amplificação (Figura 2-10 (b), (c)). As imagens SEM corroboram que a fase metálica de Ag observada na caracterização de DRX é devido a essas estruturas em vez de Ag aglomerado incorporado.

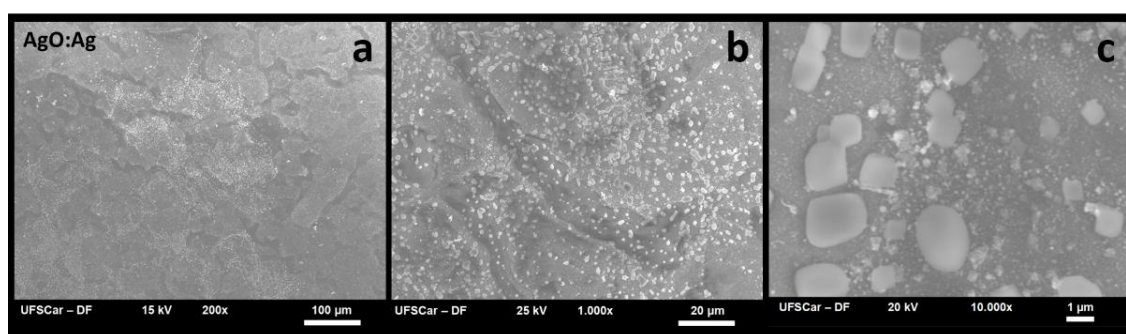


Figura 2-10: Imagens de MEV no modo SE do AgO:Ag nas magnificações (a) 200, (b) 1000 e (c) 10000 vezes.

2.4. Síntese da PANI

A polianilina (PANI) foi sintetizada por rota química. Os materiais utilizados na síntese da PANI com a procedência e pureza estão apresentados na Tabela 2-4.

Tabela 2-4: Matérias utilizadas para a síntese da polianilina e suas respectivas purezas.

Material	Fabricante	Pureza
Ácido clorídrico (HCl)	Sigma-Aldrich	
Ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$)	Sigma-Aldrich	95%
Persulfato de amônio (APS) ($(NH_4)_2S_2O_8$)	Synth	99,9%
Clorofórmio ($CHCl_3$)	Synth	99,8%
Acetona (CH_3COCH_3)	Alphatec	99,8%
Anilina ($C_6H_5NH_2$)	Vetec e destilada no Laboratório de Óleo Essencial da UFLA	

Foi preparada uma solução aquosa 0,37M de ácido clorídrico (HCl). Desta, 40 ml da solução foi utilizada para diluir o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na concentração de 11 mM e outros 40 ml o persulfato de amônio (APS) na concentração de 13 mM. Buscando a produção de cadeias polimérica maiores, a síntese foi feita em banho de gelo. A solução contendo o DBSA foi colocada no agitador

magnético para homogeneização. Após a homogeneização da solução foi adicionado 27,4 μM do monômero precursor (anilina) que ficou em agitação. A solução contendo APS, então foi gotejada na solução de anilina e DBSA. O material resultante da síntese foi deixado na geladeira para que a polimerização ocorra lentamente, obtendo uma cadeia polimérica com maior massa molar. Após 24h, a solução foi filtrada a vácuo com água destilada e acetona e secou em temperatura ambiente. Finalmente, o resultado da síntese foi macerado, resultando em um pó verde escuro. Esta coloração é a primeira evidência que o material obtido através da síntese é a polianilina na fase de oxidação sal esmeraldina. O material resultante desta rota foi estudado através de caracterizações estrutural no meu mestrado, na Universidade Federal de Lavras (UFLA) [34]. Na preparação do filme, o material obtido na síntese foi diluído em clorofórmio e depositado em substrato de vidro.

3. Dinâmica da fotocondução da PANI

Neste capítulo, estudaremos a polianilina (PANI) como fotocondutor. Nossa investigação empregará técnicas de caracterização óptica como a absorção no UV-VIS e micro PL para a construção de um diagrama de estrutura de bandas de energia para esse polímero. O perfil de fotocondução mostra uma dependência da intensidade da excitação óptica empregada, incluindo efeitos de fotocondução negativa e persistente. Estes resultados são analisados através de um modelo de equações de taxa, permitindo uma análise abrangente do papel dos defeitos no perfil de fotocondução da PANI na fase sal-esmeraldina.

3.1. Espectroscopia de UV-Vis

A Figura 3-1 mostra o coeficiente de absorção óptica α em função do comprimento de onda à temperatura ambiente (300 K). O espectro de absorção da PANI apresenta duas transições ópticas, uma em 440 nm ($\sim 2,81$ eV) e outra em 800 nm ($\sim 1,55$ eV), ambas características do sal esmeraldina [35]. A PANI é sensível ao pH e seu estado condutor pode ser ajustado em diferentes condições de pH. No ambiente básico, a desprotonação causa a mudança do sal esmeraldina para a forma de base esmeraldina [36].

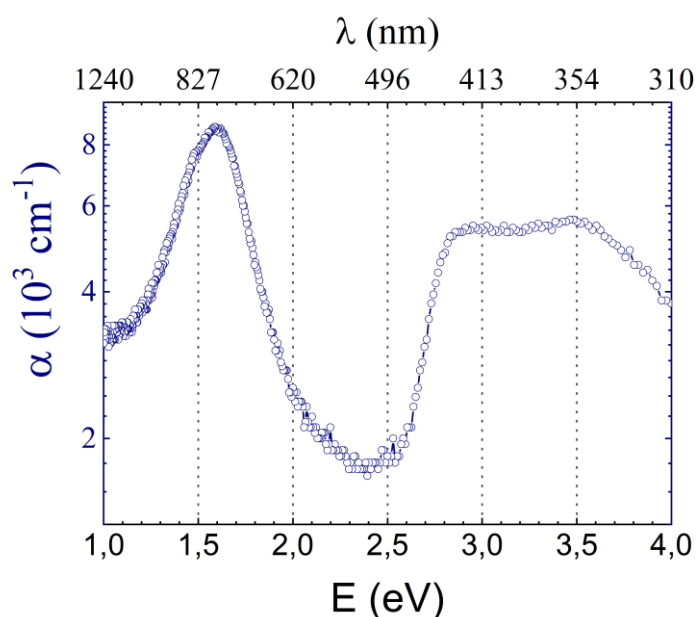


Figura 3-1: O coeficiente de absorção óptica da PANI apresenta duas faixas de forte absorção: uma em baixa energia (infravermelho), outra na faixa do visível devido ao *bandgap* direto.

No caso da PANI considerando uma transição óptica direta permitida em uma faixa de altas energias, logo o valor da constante na Equação (1-8) é $n = 2$. Ao plotar as curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, obtém uma região linear, extrapolando essa reta no eixo da energia obtém a energia do *gap* [37]. A energia do *gap* obtida é $E_g = 2,64 \text{ eV}$, como vemos na Figura 3-2.

. A inexistência de uma banda de absorção em torno de 630 nm, indica que não existe a presença de PANI no estado de oxidação base esmeraldina, que possui baixa condutividade. O espectro de absorção reforça os resultados obtidos na medida de FTIR, de que a polianilina produzida se encontra no estado de oxidação sal esmeraldina.

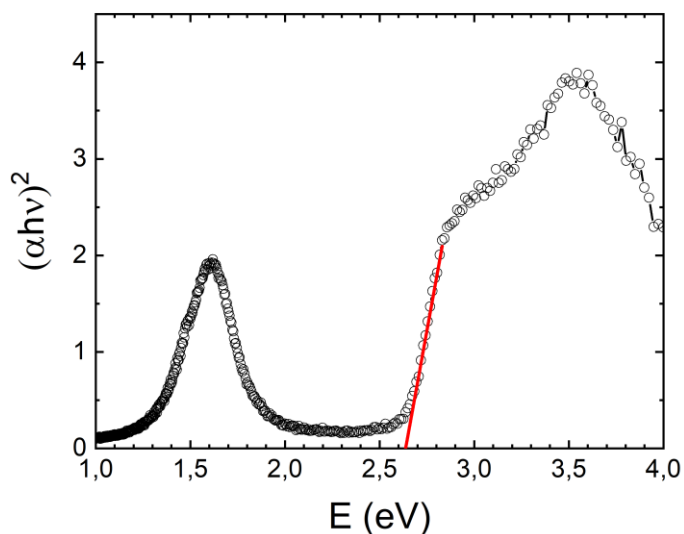


Figura 3-2: Curva de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia dos fótons incidentes para o filme de PANI em preto. A borda de absorção é obtida pela extrapolação da região linear até o eixo de energia (curva vermelha).

3.2. Espectroscopia de micro Fotoluminescência (μPL)

A fotoluminescência à temperatura ambiente (μPL) representada na Figura 3-3 (a) apresenta uma banda larga (FWHM $\sim 1,0$ eV) na faixa óptica visível, centrada em 2,2 eV, indicando mais de um canal de recombinação. Esta banda foi deconvoluída em três sub-bandas por funções gaussianas, obtendo o melhor ajuste. A sub-banda de energia mais alta, centrada em 2,6 eV, está próxima da borda de absorção forte em 440 nm. Esta emissão pode ser atribuída à transição entre as bandas LUMO (π^*) e polaron (PB). As outras duas, em energias mais baixas (1,9 eV e 2,2 eV), não correspondem a nenhuma absorção de PANI na Figura 3-1.

Os efeitos da intensidade de excitação sobre o PL da PANI são observados na Figura 3-3 (b), onde o centro da banda apresenta um desvio para o azul à medida que a intensidade de excitação aumenta. Analisando dependência da intensidade de PL (I_{PL}) com a potência de excitação através da lei de potência descrita por:

$$I_{PL} = \eta(I_{exc})^k, \quad (3-1)$$

onde η é a eficiência de emissão, I_{exc} é a intensidade de excitação e k está relacionado ao mecanismo de recombinação. O coeficiente k é geralmente $1 < k < 2$ para transições excitônicas e $k < 1$ para ligações livres e transições de pares doador-acceptor [38], [39].

Conforme ilustrado na Figura 3-3 (a), todos os espectros na Figura 3-3 (b) foram ajustados sistematicamente por três curvas gaussianas. As intensidades obtidas pelos ajustes foram plotadas em função da intensidade de excitação na Figura 3-3 (c), que mostra os comportamentos das três sub-bandas centradas em 2,6 eV, 2,2 eV e 1,9 eV. Os ajustes da Equação (6) as emissões em 2,6 eV e 2,2 eV apresentam $k \sim 1,0$, indicando a predominância de transições excitônicas ou banda-banda. No entanto, a banda de baixa energia em 1,9 eV apresentou $k \sim 0,89$, indicando transições de níveis localizados presentes na banda de *gap*.

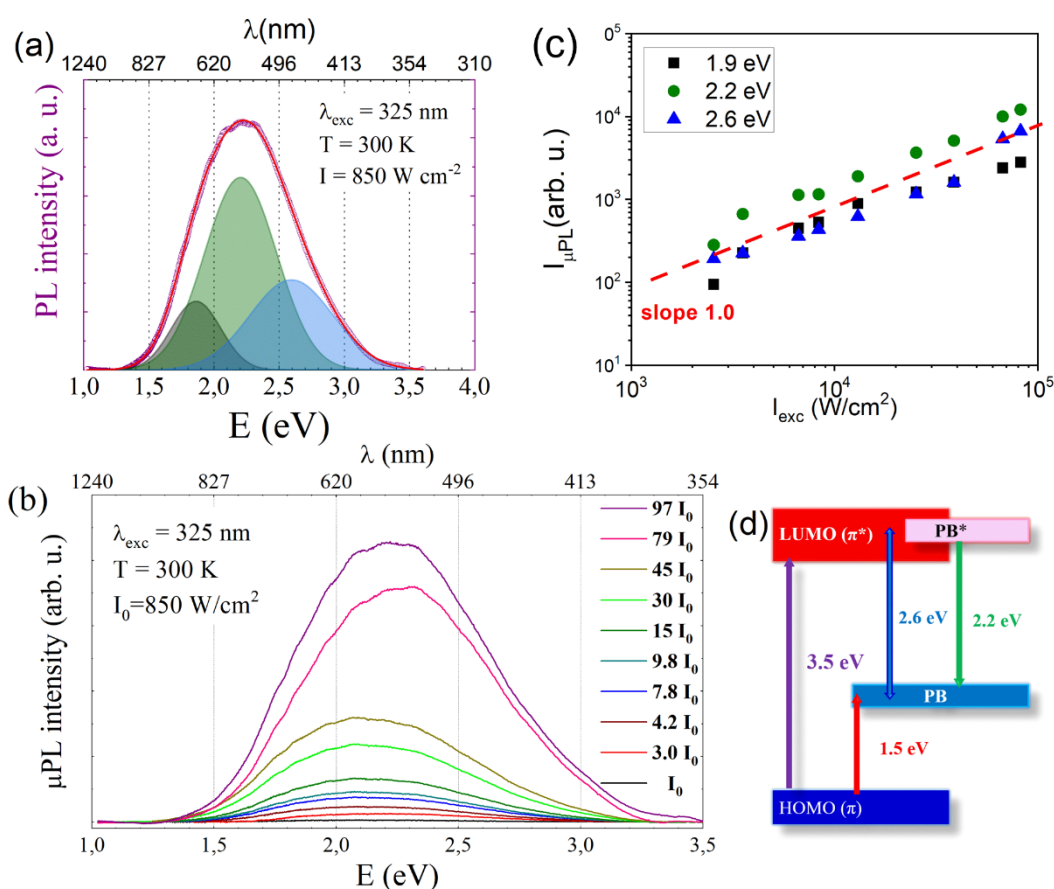


Figura 3-3: (a) O espectro de fotoluminescência a 300 K mostra uma banda larga na faixa óptica visível, (b) Espectros PL do filme PANI dependentes intensidade de excitação. (c) Comportamento das áreas integradas de cada sub-banda em função da intensidade de excitação. (d) Diagrama de emissões e absorções ópticas.

Algumas correlações entre os dados de absorção (Figura 3-1) e os de μPL (Figura 3-3) permitem construir o diagrama de emissões e absorções ópticas, conforme mostrado na Figura 3-3 (d). A ampla banda de absorção na Figura 3-1 se sobrepõe a duas transições para a banda π^* (LUMO). As transições na faixa UV, em torno de 3,5 eV (350 nm), são devido às transições $\pi - \pi^*$ (HOMO-LUMO) do anel benzenoide [40], [41]. Transições abaixo de 3,5 eV estão relacionadas ao nível de dopagem e formação de polarons devido à influência de unidades quinóides, criando níveis/bandas de polaron entre as bandas HOMO e LUMO [40]–[42]. Então, a transição na faixa do azul, em torno de 420 nm, é atribuída à transição da banda polaron (PB) e o benzenoide LUMO (π^*). Apesar de ambas as transições estarem presentes no espectro de absorção, não há sinal da recombinação $\pi^* - \pi$ nos espectros de PL (Figura 3-3 (a) e (b)), mesmo na excitação em energias mais altas

(325 nm = 3,81 eV). Entretanto, como a emissão de PL na sub-banda de 2,6 eV apresenta $k \sim 1$ (Figura 3-3 (c)) e seu máximo coincide com a transição polaron - π^* , atribuímos essa emissão à transição π^* para PB . Como $k \sim 1$ para a sub-banda em 2,2 eV, inferimos que essa forte transição se deve a uma transferência de carga não radiativa da banda π^* para a banda PB^* seguida da emissão óptica entre as bandas polaron $PB^* - PB$.

A absorção em baixa energia também corrobora a presença da sub-banda polaron em 830 nm ($\sim 1,5$ eV), que é atribuída à transição excitônica do anel benzenoide para quinóide (transição π -polaron) [40], [43]. No entanto, a emissão de PL de baixa energia é de 1,9 eV e $k < 1$, o que indica um caráter relacionado ao defeito que tende a saturar quando a intensidade de excitação aumenta. O DBSA pode ser responsável por inserir níveis de energia na estrutura eletrônica da PANI devido às forças de Coulomb no elo da cadeia do polímero. Como resultado, a comparação entre absorção e emissão indica níveis de defeitos entre as bandas π^* e polaron, que não podem ser observados nas medidas de absorção.

3.3. Fotocondução

As medidas elétricas no filme de polianilina foram feitas utilizando dois contatos elétricos com tinta condutora de prata 503. As medidas de corrente-tensão (I-V) e fotocondutividade à temperatura ambiente foram conduzidas em uma câmara contendo atmosfera de ar sintético no escuro ou sob a iluminação do laser He-Cd (comprimentos de onda em 442 nm ou 325 nm) com feixe de diâmetro de 4 mm. As curvas características de corrente-tensão na Figura 3-4 apresentam comportamento ôhmico, observa-se um ligeiro aumento na condutância sob iluminação 442 nm e 325 nm, de $G_D = 0,27$ mS no escuro para $G_{442 \text{ nm}} = 0,29$ mS e $G_{325 \text{ nm}} = 0,289$ mS para as iluminações 442 e 325 nm, respectivamente. Além disso, a corrente elétrica é nula para as três condições para polarização de 0 V DC, indicando não haver efeito capacitivo de contatos metálicos ou amostras.

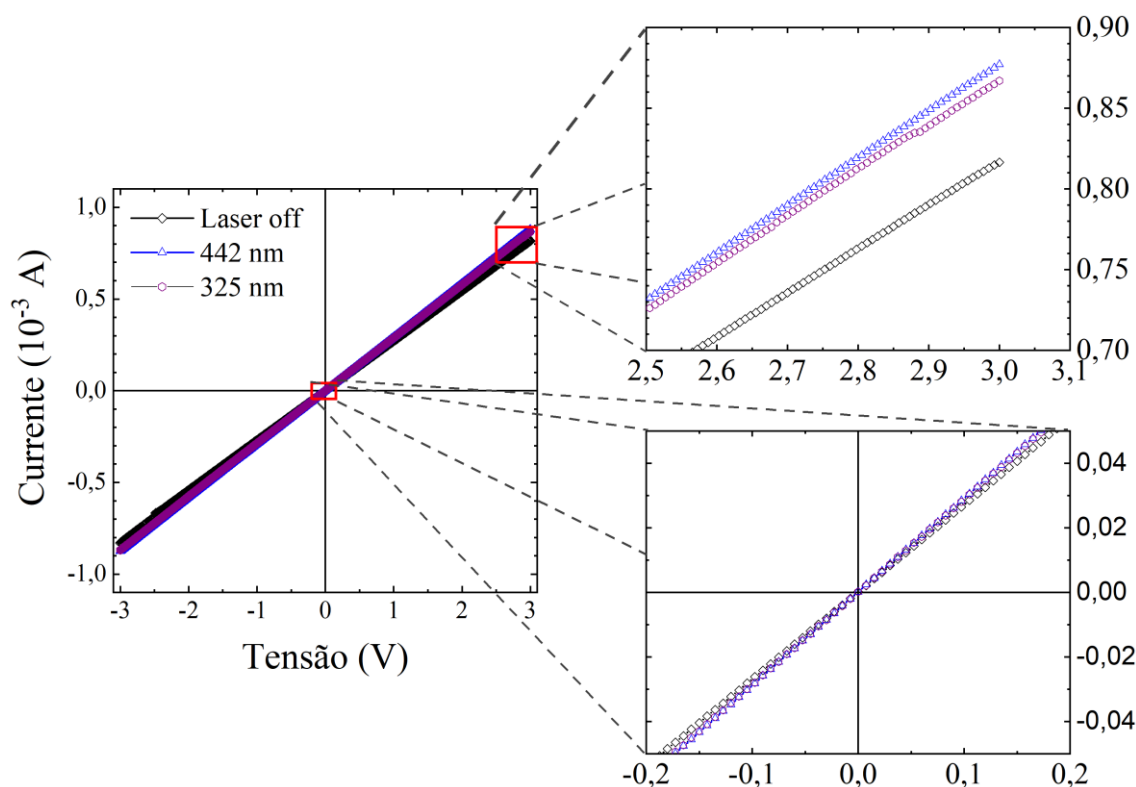


Figura 3-4: As curvas de corrente-voltagem exibem comportamento ôhmico no escuro e sob iluminação.

Nas medições de fotocondutividade, monitorou-se a corrente elétrica mantendo uma polarização DC constante em 1 V. Após estabelecer uma linha de base por 10 min, as amostras foram iluminadas durante 25 min. Em seguida, a iluminação foi interrompida e a corrente elétrica é monitorada por até 75 min. Definimos nesta análise a fotorresposta (FR) como a Equação (1-3). A Figura 3-5 mostra os transientes de fotorresposta para diferentes energias de excitação. Independentemente do comprimento de onda de excitação ($\lambda = 442 \text{ nm}$ ou $\lambda = 325 \text{ nm}$), a Figura 3-5 (a) mostra que quando a luz é ligada em $t = 10 \text{ min}$, uma fotorresposta positiva e rápida é observada como esperado no caso de fotocondutividade positiva [44]. Quando a luz é desligada (em $t = 35 \text{ min}$), o sistema recupera sua condição inicial após um rápido decaimento. Desconsiderando a natureza da diminuição anômala durante a iluminação ($11 \text{ min} < t < 35 \text{ min}$) e após a diminuição rápida ($t > 36 \text{ min}$), os comportamentos são bastante semelhantes para ambos os comprimentos de onda, sendo que a excitação em $\lambda = 442 \text{ nm}$ privilegia a transição $PB - \pi^*$ enquanto em $\lambda = 325 \text{ nm}$ acessa também as transições $\pi - \pi^*$. Consideramos o tempo de resposta τ_{resp} como o tempo para atingir 90% da fotocorrente máxima após a luz ser ligada e

o tempo de recuperação τ_{rec} como o tempo para diminuir até 90% da corrente escura quando a luz é desligada (ver *inset* da Figura 3-5 (a)). Esses tempos são equivalentes e há fortes evidências de que os portadores da *PB* conduzem a dinâmica da fotocondutividade na PANI na fase sal esmeraldina.

A dependência das intensidades de excitação é expressiva e afeta principalmente a região do platô e o decaimento da corrente elétrica quando a iluminação é interrompida. Para a intensidade de excitação mais baixa, a formação de um platô após alguns segundos indica um estado estacionário entre a geração e a recombinação de fotoportadores. Além disso, a corrente elétrica é recuperada quando a iluminação cessa. O cenário é bem diferente quando a intensidade de excitação aumenta. Após atingir a resposta máxima, observa-se um lento decaimento da fotorresposta, com aumento progressivo em função da intensidade de excitação. Além disso, após o desligamento da luz, a recuperação apresenta uma etapa adicional: a fotorresposta decai para valores menores que o inicial, indicando um aumento da resistência elétrica. Após um tempo, a condutividade aumenta novamente até as condições iniciais. Esse retorno a condições iniciais evidencia que o filme não foi degradado, e o experimento é reprodutível muitas vezes.

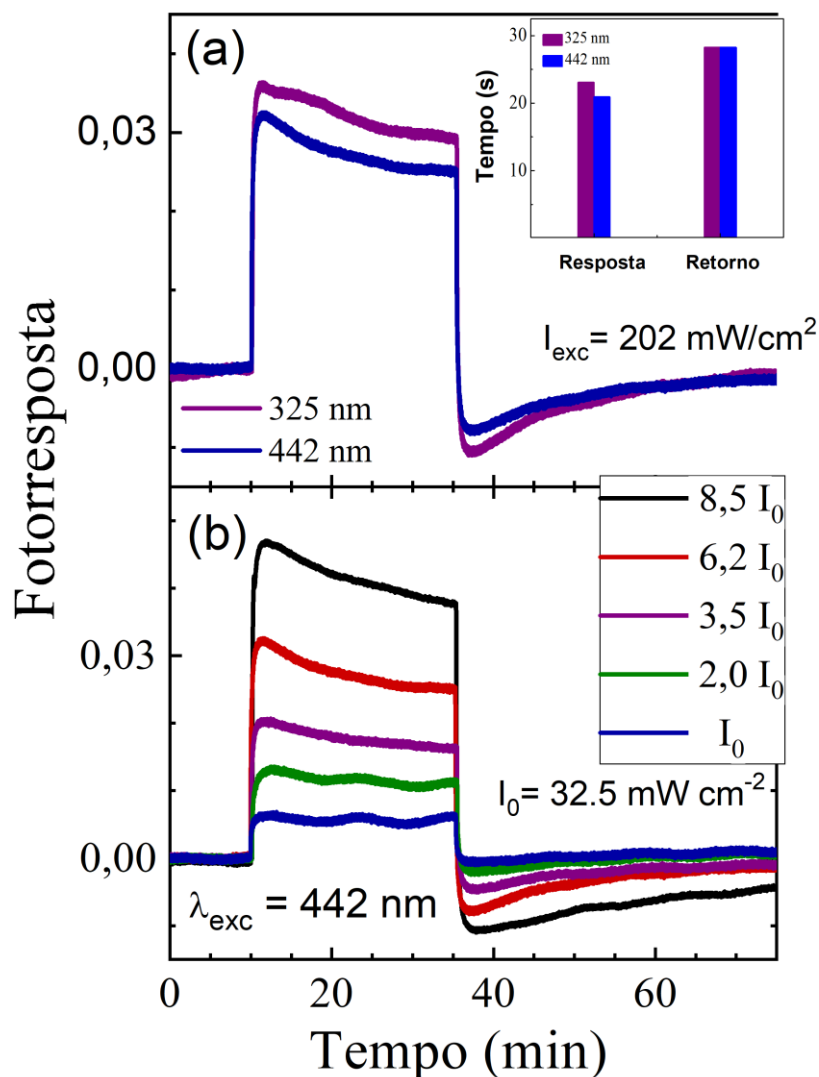


Figura 3-5: (a) Os transientes de fotocondutividade para duas excitações diferentes, em azul e ultravioleta, exibe perfis semelhantes com $\tau_{resp} \sim 22 \text{ s}$ e $\tau_{rec} \sim 28 \text{ s}$. (b) Os perfis são suscetíveis a intensidades de excitação, apresentando comportamentos anômalo no platô e após a interrupção da iluminação.

Os tempos de respostas τ_{resp} são mais sensíveis às intensidades de excitação do que os tempos de recuperação τ_{rec} . Conforme ilustrado na Figura 3-6, os tempos de recuperação praticamente não variam com a intensidade. O valor discrepante de τ_{resp} ocorre na transição entre os perfis de fotocondução convencional e anômalo. A fotocondutividade negativa no platô e o decaimento anômalo em intensidades de excitação mais altas são atribuídas a canais de recombinação adicionais, tais como defeitos, como será explicado adiante.

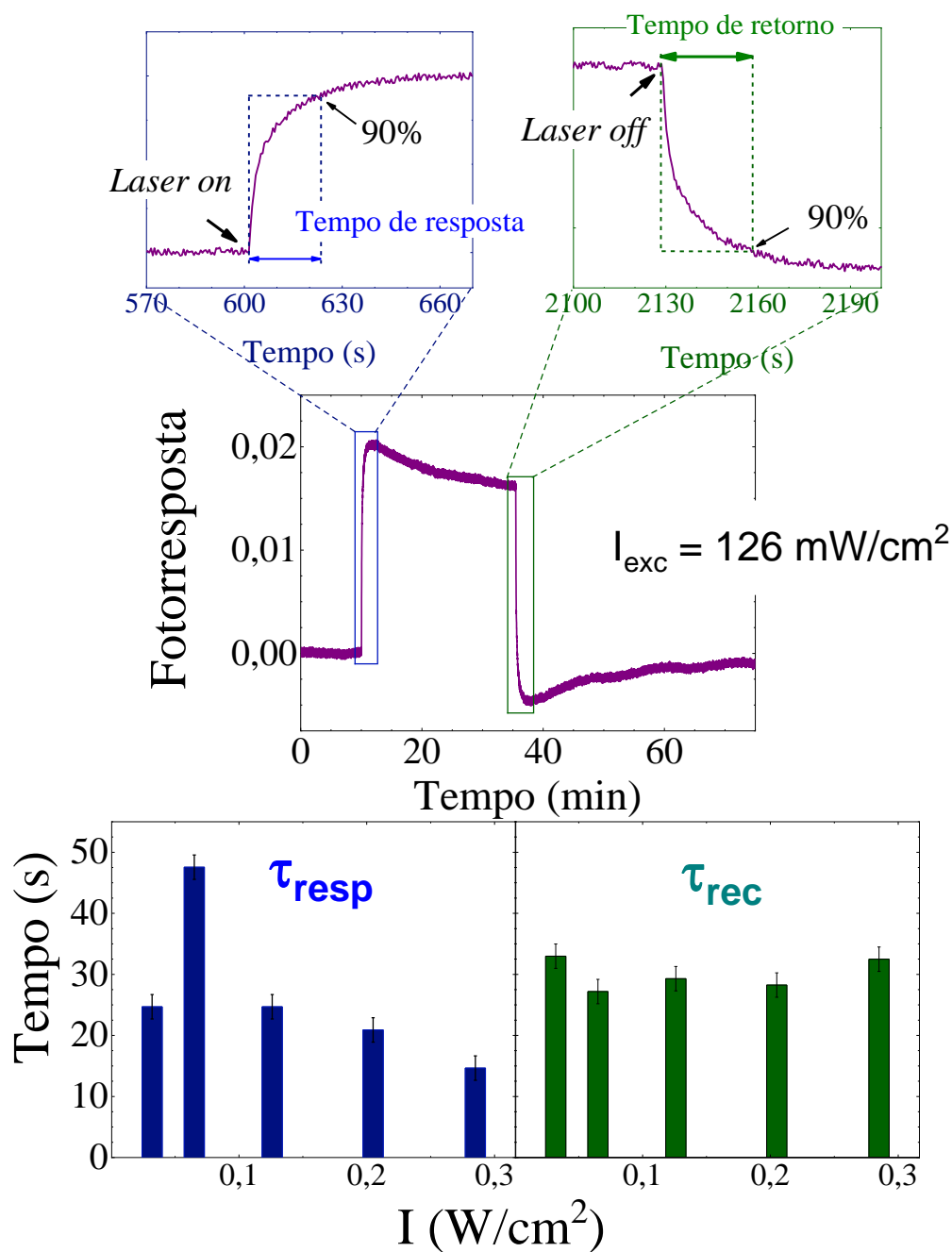


Figura 3-6: Os tempos convencionais de resposta e recuperação, τ_{resp} e τ_{rec} , são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima e 90% da corrente escura mínima. Apenas, τ_{resp} apresenta uma leve dependência das intensidades de excitação.

O entendimento do papel de níveis e/ou bandas adicionais na dinâmica de fotocondutividade foi previamente modelado por Salis et al., considerou o semiconductor de banda larga GaN [17]. Construímos um modelo similar aplicado à

PANI com suporte de resultados ópticos, conforme ilustrado na Figura 3-7 (e). Neste caso, o comprimento de onda de excitação foi de 442 nm, a resposta fotocondutiva é devido à transição eletrônica entre as bandas de polaron (PB) e LUMO (π^*).

A taxa de geração de fotoportadores é θ ($cm^{-3}s^{-1}$) = $\frac{\phi p_0}{\delta}$, onde ϕ ($cm^{-2}s^{-1}$) é o fluxo de fótons, δ (cm) é o comprimento de penetração associado ao coeficiente de absorção α por $\delta = \frac{2}{\alpha}$ [45], e p_0 a porcentagem efetiva de pares elétron-buracos criados. A densidade eletrônica em PB^* é n_{PB^*} e a densidade de buracos no PB é p_{PB} . Em uma cadeia perfeita, apenas um canal de recombinação com taxa de recombinação $R_0 p_{PB} n_{PB^*}$, onde R_0 é um coeficiente proporcional à probabilidade de recombinação e dependente da estrutura eletrônica. Para um semiconductor de *bandgap* direto, $R_0 \approx 10^{-10} cm^3 s^{-1}$, enquanto para um *bandgap* indireto $R_0 \approx 10^{-15} cm^3 s^{-1}$ [16]. Assim, para recombinação banda a banda, temos:

$$N_A + n_{PB^*} = p_{PB}, \quad (3-2)$$

$$\frac{dp_{PB}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*}, \quad (3-3)$$

$$\frac{dn_{PB^*}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*}, \quad (3-4)$$

onde a Equação (3-2) denota a neutralidade de carga em relação à condição no equilíbrio termodinâmico e as impurezas ionizadas N_A . O conjunto de equações de taxa é resolvido numericamente pelo método Runge-Kutta de quarta ordem, utilizando a linguagem de programação *Python*, código está apresentado no Apêndice A. Devido às limitações computacionais, adotamos $R_0 \approx 10^{-15} cm^3 s^{-1}$, a Figura 3-7 (a) exhibe um perfil quadrado esperado de $(p_{PB} + n_{PB^*})$ com um platô bem definido proporcional a $I^{0.25}$ e τ_{resp} e τ_{rec} , na faixa de dezenas de milissegundos, com uma ligeira dependência da intensidade de excitação (ver Tabela 3-1).

Em condições reais, os polímeros também apresentam defeitos intrínsecos ou extrínsecos que geram armadilhas de cargas como semicondutores inorgânicos. Dependendo da energia, podemos classificá-las como defeitos rasos e

profundos. Para avaliar a influência de cada defeito, modelamos cada caso separadamente. Devido à natureza do tipo-p da PANI, consideramos um nível de defeito raso próximo à banda PB , que pode capturar buracos (ou liberar elétrons) com uma taxa C_{ST} [46]. Além disso, existe um número limitado de níveis disponíveis devido à densidade de defeito raso limitado ξ_{ST} . Os buracos localizados p_{ST} são liberados (ou elétrons capturados) seguindo a probabilidade de Arrhenius ($s \exp(E/K_B T)$), onde s é um fator de frequência em torno de 10^{11} s^{-1} [39], e E representa o nível de profundidade térmica. Nesse caso, as equações de taxa são:

$$N_A + n_{PB^*} = p_{PB} + p_{ST}, \quad (3-5)$$

$$\frac{dp_{PB}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*} - C_{ST} p_{PB} (\xi_{ST} - p_{ST}) + s \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) p_{ST}, \quad (3-6)$$

$$\frac{dn_{PB^*}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*}, \quad (3-7)$$

$$\frac{dp_{ST}}{dt} = C_{ST} p_{PB} (\xi_{ST} - p_{ST}) - s \exp(-E/K_B T) p_{ST}. \quad (3-8)$$

A Figura 3-7 (b) mostra a influência do nível raso na fotocondutividade transiente à medida que a intensidade do laser aumenta. Com o aumento da intensidade de excitação, surge a fotocondutividade negativa na região do platô durante a iluminação e a corrente de recuperação abaixo do valor inicial após o desligamento da luz. Essas quedas se devem à capturas de portadores no nível raso, cuja liberação depende da energia térmica. Além disso, como indica a Tabela 3-1, não há mudanças significativas τ_{resp} e τ_{rec} . Conseqüentemente, defeitos rasos são responsáveis pela fotocondutividade negativa observada.

No que diz respeito apenas à influência de defeitos profundos, incluímos um nível profundo na banda de gap que captura elétrons de PB^* com uma probabilidade C_{DT} . Este elétron aprisionado pode então se recombinar com um buraco em PB com uma probabilidade R_{DT} . Devido à densidade finita (ξ_{DT}) dos defeitos profundos, apenas $(\xi_{DT} - n_{DT})$ pode ser capturado, onde n_{DT} é a densidade eletrônica no nível profundo. Assim, o conjunto de equações para tal caso é:

$$N_A + n_{DT} + n_{PB^*} = p_{PB}, \quad (3-9)$$

$$\frac{dp_{PB}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*} - R_{DT} p_{PB} n_{DT}, \quad (3-10)$$

$$\frac{dn_{PB^*}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*} - C_{DT} n_{PB^*} (\xi_{DT} - n_{DT}), \quad (3-11)$$

$$\frac{dn_{DT}}{dt} = C_{DT} n_{PB^*} (\xi_{DT} - n_{DT}) - R_{DT} p_{PB} n_{DT}. \quad (3-12)$$

Os defeitos profundos são responsáveis pelo aumento de τ_{resp} e τ_{rec} devido às baixas probabilidades associadas à recombinação de portadoras em comparação com a transição direta $PB^* - PB$, também responsável pela banda PL em 2,2 eV. A Figura 3-7 (c) e a Tabela 3-1 apresentam os resultados para condições particulares considerando as intensidades de excitação. À medida que esses valores aumentam, a diminuição de τ_{resp} e τ_{rec} reflete o preenchimento de ξ_{DT} diminuindo a influência deste canal no comportamento transitório.

Tabela 3-1: Tempos de resposta (τ_{resp}) e tempos de recuperação (τ_{rec}) para os casos considerando apenas recombinações PB^*-PB , banda-banda e defeitos rasos, banda-banda e defeitos profundos e todos esses canais simultaneamente. Os valores iniciais e coeficientes e densidades usados nas simulações que dão resultados próximos aos dados experimentais são $N_A = p_{PB} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, n_{PB^*} , n_{DT} e p_{ST} nulos, $R_0 = 10^{-15} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $C_{DT} = 10^{-18} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $C_{ST} = 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $R_{DT} = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $E = 0,79 \text{ eV}$, $\xi_{ST} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\xi_{DT} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Intensidade	Banda-banda		+ defeito raso		+ defeito profundo		Todos os canais	
	τ_{resp} (ms)	τ_{rec} (ms)	τ_{resp} (ms)	τ_{rec} (ms)	τ_{resp} (s)	τ_{rec} (s)	τ_{resp} (s)	τ_{rec} (s)
$8,5I_0$	13	20	13	22	2,0	39,7	2,0	39,4
$6,2I_0$	15	21	15	22	2,4	41,3	2,4	40,9
$3,5I_0$	17	22	17	23	3,2	43,8	3,2	43,3
$2,0I_0$	19	23	19	24	4,6	48,1	4,5	47,4
I_0	21	23	21	24	6,4	53,2	6,3	52,2

O conjunto completo de equações de taxa, considerando a recombinação banda-banda direta, bem como a presença de defeitos rasos e profundos, são rearranjados como:

$$N_A + n_{PB^*} + n_{DT} = p_{PB} + p_{ST}, \quad (3-13)$$

$$\frac{dp_{PB}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*} - C_{ST} p_{PB} (\xi_{ST} - p_{ST}) + s \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) p_{ST} - R_{DT} p_{PB} n_{DT}, \quad (3-14)$$

$$\frac{dn_{PB^*}}{dt} = \theta - R_0 p_{PB} n_{PB^*} - C_{DT} n_{PB^*} (\xi_{DT} - n_{DT}), \quad (3-15)$$

$$\frac{dp_{ST}}{dt} = C_{ST} p_{PB} (\xi_{ST} - p_{ST}) - s \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) p_{ST}, \quad (3-16)$$

$$\frac{dn_{DT}}{dt} = C_{DT} n_{PB^*} (\xi_{DT} - n_{DT}) - R_{DT} p_{PB} n_{DT}. \quad (3-17)$$

Como resultado, a Figura 3-7 (d) mostra uma simulação qualitativamente semelhante à experimental representada na Figura 3-5. O papel dos defeitos rasos afeta o estado estacionário na região do platô e após a interrupção da excitação, dando o comportamento de fotocondutividade negativa nestas regiões. Em contrapartida, os defeitos profundos são responsáveis pelo aumento dos tempos de resposta e recuperação. Os valores que dão resultados próximos aos dados experimentais estão descritos na Tabela 3-1 e consideram densidades equivalentes de defeitos profundos e rasos ($8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente) e $C_{DT} > C_{ST}$. O aumento de uma ordem de grandeza nas intensidades de excitação tem forte influência na fotocondutividade transiente dos filmes de PANI.

O conjunto de equações de taxa nos permitiu compreender o papel de cada tipo de defeito (raso ou profundo) na dinâmica da fotocondução. Compreender a influência de tais defeitos permite gerenciar as propriedades de fotocondutividade da polianilina de sal esmeraldina e outros semicondutores. Nossos resultados evidenciam o potencial dos filmes de PANI para dispositivos eletro-ópticos devido aos tempos de resposta e recuperação relativamente rápidos.

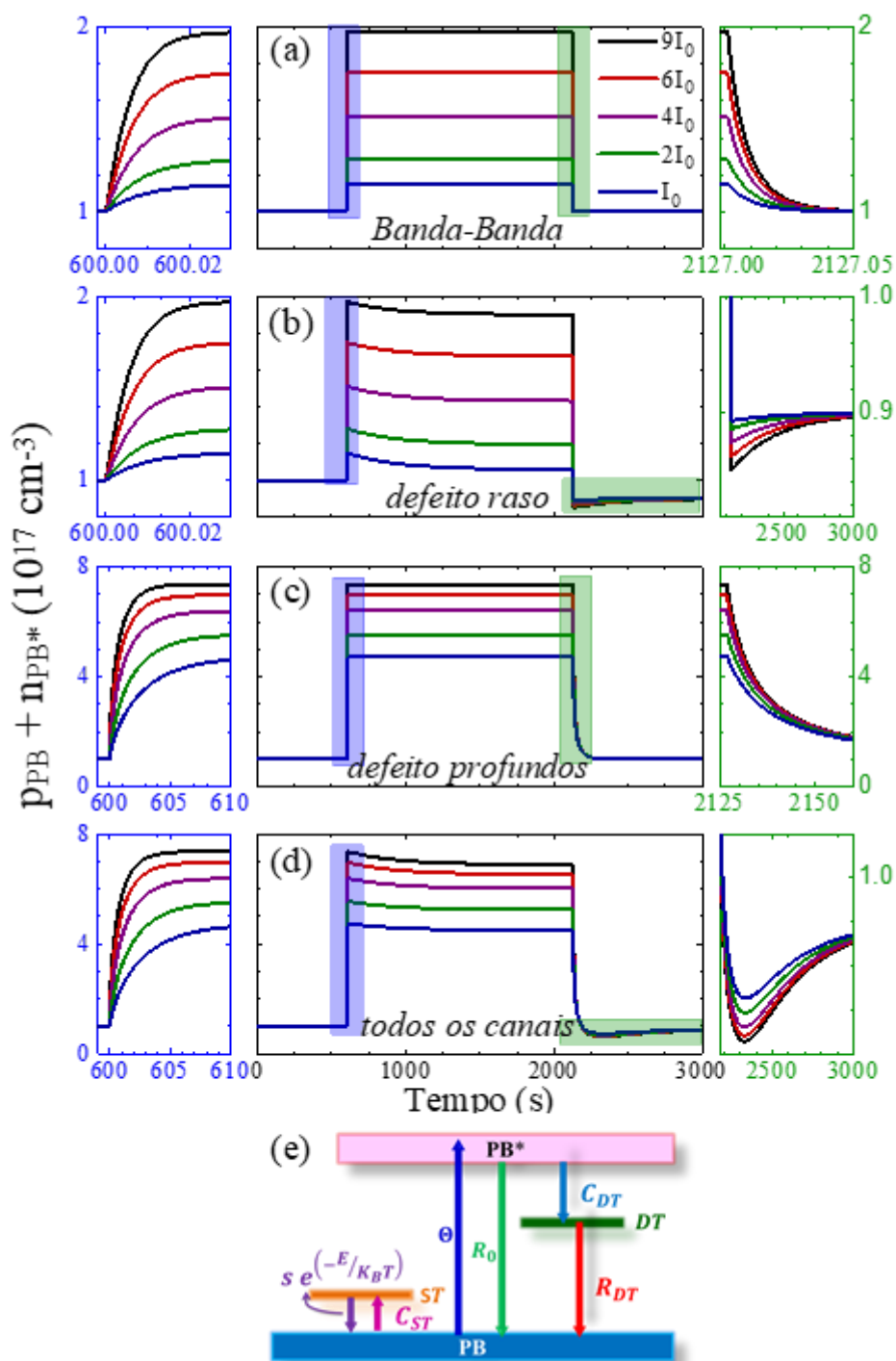


Figura 3-7: Densidade normalizada do buraco da banda Polaron (a) sem defeitos (b) um defeito raso e (c) um defeito profundo (d) um defeito raso e um profundo para vários valores θ (e) Modelo de bandas de PANI.

4. Influência da concentração de Ag na fotocondução de filmes de óxidos metálicos

Esse capítulo foi dividido em 3 seções. Inicialmente, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi empregada nos filmes de ZnO puro e dopados com Ag e no Filme de AgO:Ag para compreender se houve somente a formação de prata metálica como mostra o DRX, ou se ocorreu a formação de óxido de prata nos filmes, que no limite de detecção do DRX, não foi identificado. Então, a energia do *gap* foi obtida através da transmissão/absorção no UV-Vis foi utilizada para analisar a influência da Ag metálica na absorção dos filmes. Por fim, os transientes da fotorresposta dos filmes de óxidos metálicos serão apresentados e analisados.

4.1. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

XPS de alta resolução foi empregado para analisar o estado químico da superfície dos filmes ZnO, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5%, ZnO:Ag10% e AgO:Ag, nas regiões Zn 2p, Ag 3d, O 1s e C 1s. A Figura 4-1 mostra os espectros em alta resolução na região Zn 2p das amostras que contém zinco em sua composição. Os espectros apresentam dois picos que são correspondentes ao desdobramento spin-orbita Zn 2P_{1/2} e Zn 2p_{3/2}. Os valores de energia de ligação dos picos são 1021,21 eV e 1044,31 eV para os picos Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2}, respectivamente. Os picos não apresentaram deslocamento entre as amostras. O estado de oxidação +2 é identificado devido à energia de separação entre os picos ser de $\Delta E_{Zn} = 23,1$ eV, mostrando a formação das ligações Zn – O [47].

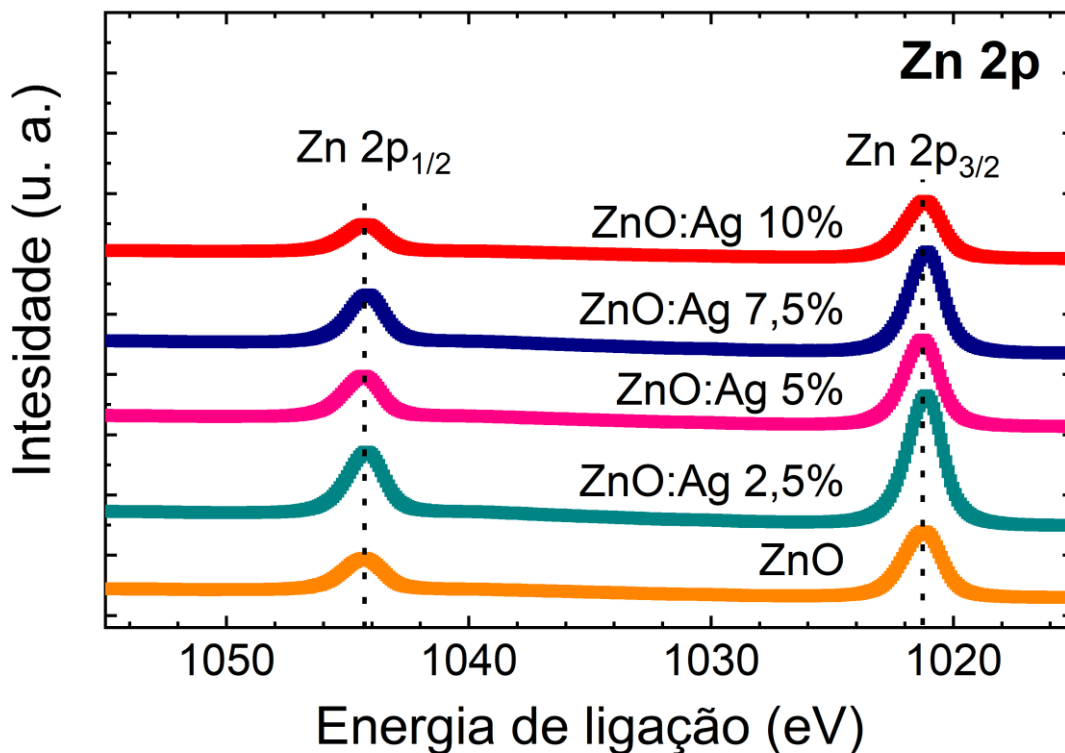


Figura 4-1: Espectro de XPS de alta resolução no nível Zn 2p dos filmes ZnO, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%.

A Figura 4-2 mostra os espectros de Ag 3d (Figura 4-2 (a)) e O 1s (Figura 4-2 (b)). A Figura 4-2 (a) mostra dois picos intensos em 367,98 eV (com largura a meia altura - FWHM ~ 1,01 eV) e 373,98 eV (FWHM ~ 1,12 eV), atribuídos a Ag3d_{5/2} e Ag3d_{3/2} [10], [48], [49]. A largura dessas emissões é bem conhecida e indica a presença de AgO, Ag₂O e Ag na superfície. Uma leve assimetria é observada na cauda de energias mais baixas, e um ajuste cuidadoso pelo software CasaXPS considerou um perfil 0,7 Gaussiano/0,3 Lorentziano. Para corrigir a assimetria do pico do metal principal, empregamos a ferramenta Lorentzian Assymmetric (LA) que considera a dispersão das caudas na componente Lorentziana e a largura da Gaussiana [50]. No filme de AgO:Ag, os principais picos intensos com energias de ligação em 367,95 eV e 373,97 eV são atribuídos à prata metálica e as emissões mais fracas em energias de ligação mais baixas em 367,42 eV e 373,5 eV aos espécimes Ag²⁺. Esse desvio para o vermelho incomum de energias de ligação para Ag²⁺ é atribuído a outros fatores além das diferenças de eletronegatividade entre o átomo de metal e o cátion, como potencial de rede, mudanças na função de trabalho e energia

de relaxamento extra-atômica [10], [50]. Os espectros em alta resolução dos filmes de ZnO dopados, na região Ag 3d, são apresentados na Figura 4-2 (a). Nestes filmes, os picos referentes à Ag 3d tiveram um deslocamento para menores energias. Ao deconvoluir os picos, os espectros XPS não apresentaram os picos referentes a Ag^0 . Porém, as deconvoluções dos picos indicam a presença de mais de um estado de oxidação da Ag, ou seja, além da presença do AgO, a prata se encontra no estado de Ag^+ , formando Ag_2O .

As larguras dos picos do nível de O 1s centrado em $\sim 531,68$ eV na Figura 4-2 (b) indica que uma única função de pico Gaussiana-Lorentziana não pode ser aplicada para ajustá-la. Então, os espectros em alta resolução referente ao O 1s (Figura b) das amostras ZnO, ZnO:Ag 2,5% e ZnO:Ag 5% foram deconvoluídos em duas gaussianas denominadas como (1) e (2). A componente (1) em menor energia ($\sim 529,9$ eV) está relacionada à ligação ao metal na valência +2, ou seja, está associada ao oxigênio no estado O^{-2} ligado aos átomos de Zn^{+2} para o ZnO puro e dopadas e Ag^{+2} para as amostras de ZnO dopadas e AgO:Ag [51]. A componente (2) de energia em $\sim 531,7$ eV pode ser associada à deficiência de oxigênio na rede cristalina do ZnO. A concentração de vacância de oxigênio (V_o) pode ser relacionada com a intensidade relativa do pico (2) [52], associado a um estado de valência mista dos átomos de oxigênio estruturalmente equivalentes [37], [53]. Para as amostras com maior concentração de Ag e a amostra AgO:Ag, o pico foi deconvoluído em 3 gaussianas. Além da duas gaussianas anteriormente comentadas, a componente (3), localizada em energias mais altas e baixa porcentagem, a energia de ligação centrada em 532,7 eV é atribuída à adsorção de espécies oxigenadas como C=O e C–OH [10], [54].

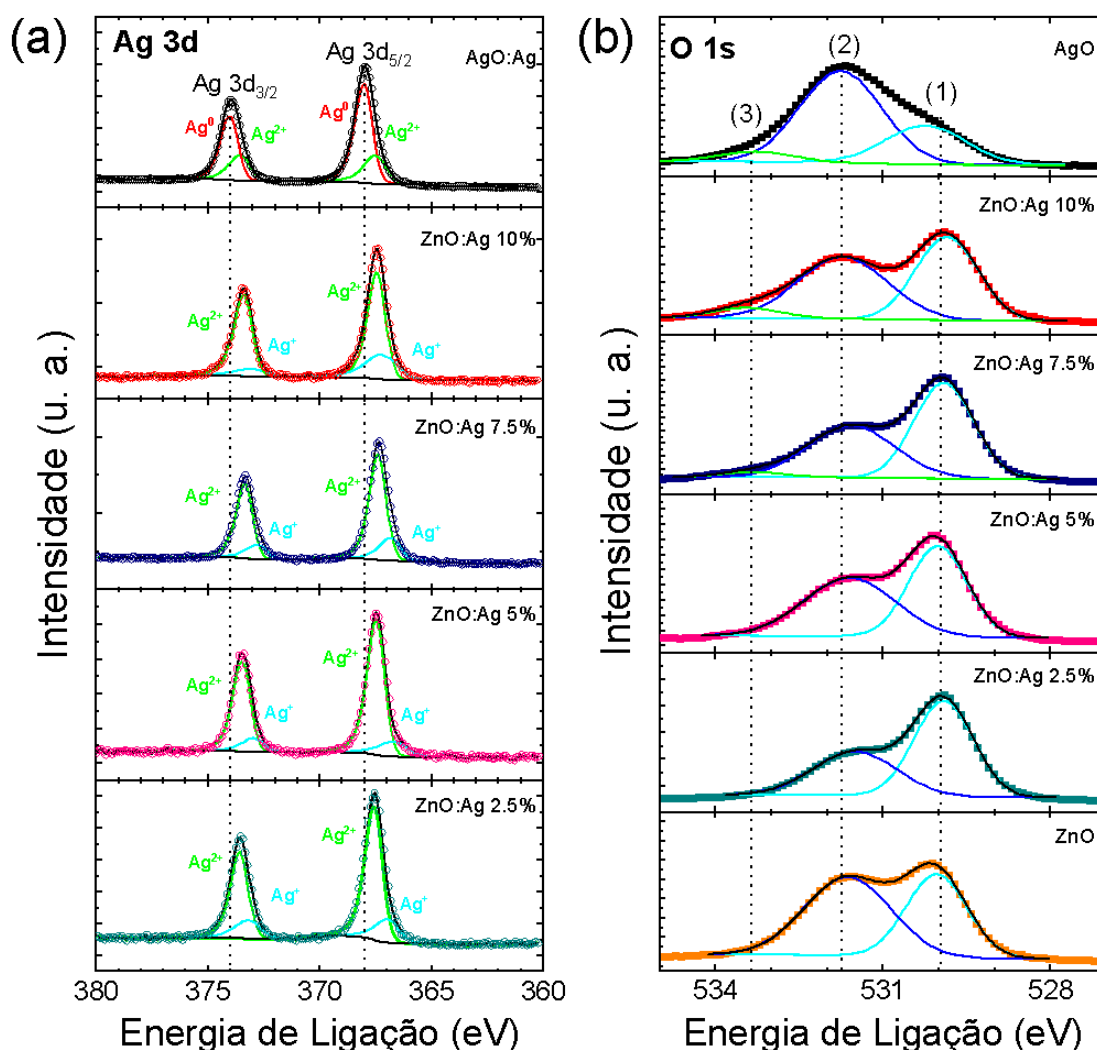


Figura 4-2: Espectros XPS de alta resolução. (a) Os espectros Ag 3d mostram o caráter metálico da superfície devido à forte emissão de Ag em comparação com Ag²⁺. (b) O 1s é uma assinatura de estado de valência mista associada aos filmes de ZnO puro, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:AG7,5%, ZnO:Ag10% e AgO:Ag.

A Figura 4-3 mostra a variação da porcentagem da intensidade relativa da componente (2) com a concentração de Ag. A porcentagem da intensidade relativa $\%I_r$ da componente (2) foi obtida através da relação $\%I_r = \left(\frac{I_c}{I_t}\right) \times 100$, onde I_c é a intensidade integrada da componente (2) e I_t é a intensidade integrada total dos espectros em alta resolução do O 1s. A variação da intensidade relativa apresenta um comportamento dependente com o aumento da concentração de Ag, apresentando uma maior porcentagem no filme de AgO:Ag. Deste modo, o acréscimo de Ag nos filmes de ZnO gera uma diminuição na concentração de vacâncias de oxigênio.

Entretanto, o filme de óxido de prata possui maior concentração de vacância do que os filmes de ZnO puro e ZnO dopados.

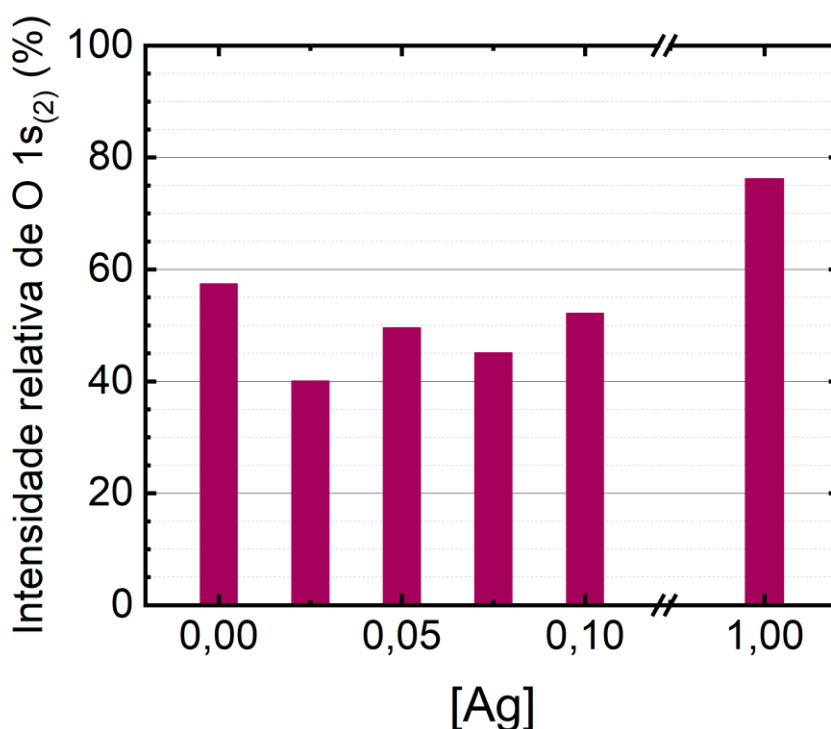


Figura 4-3: Intensidade relativa da componente O 1s₍₂₎ dos espectros de XPS dos filmes: ZnO puro, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5%, ZnO:Ag10% e AgO:Ag.

4.2. Espectroscopia de absorvância e transmitância UV-Vis

O *gap* óptico pode ser encontrado através dos espectros de transmissão pelo método do ponto de inflexão, que é baseado no mínimo de energia de fóton necessário para promover o par elétron-buraco. Pode-se obter o ponto de inflexão matematicamente, localizando o máximo na primeira derivada ou o zero na segunda derivada [55]. Este método foi utilizado como alternativa por desconsiderar a espessura dos filmes para obter a energia do *gap*. Assim, para critério de comparação, os *gaps* ópticos de todas os filmes óxidos metálicos foram obtidos através do ponto de inflexão dos espectros de transmissão.

As Figura 4-4 (a – e) mostram os espectros de transmitância das amostras de ZnO pura e de ZnO dopadas com Ag nas concentrações nominais de 2,5; 5; 7,5 e 10%. O ZnO apresenta uma alta transparência na região visível do espectro. Para o óxido de zinco dopado com prata, podemos dividir a espectroscopia em duas regiões: i) região ultravioleta, onde se encontra a banda de absorção do ZnO, referente ao seu *gap*, ii) região visível, onde nanopartículas de prata podem ser identificadas por meio de uma banda de absorção de plasmons. As energias do *gap* das amostras são mostradas na Figura 4-4 (f). A energia do *gap* das amostras diminui com o aumento da concentração do dopante até 10% nominal.

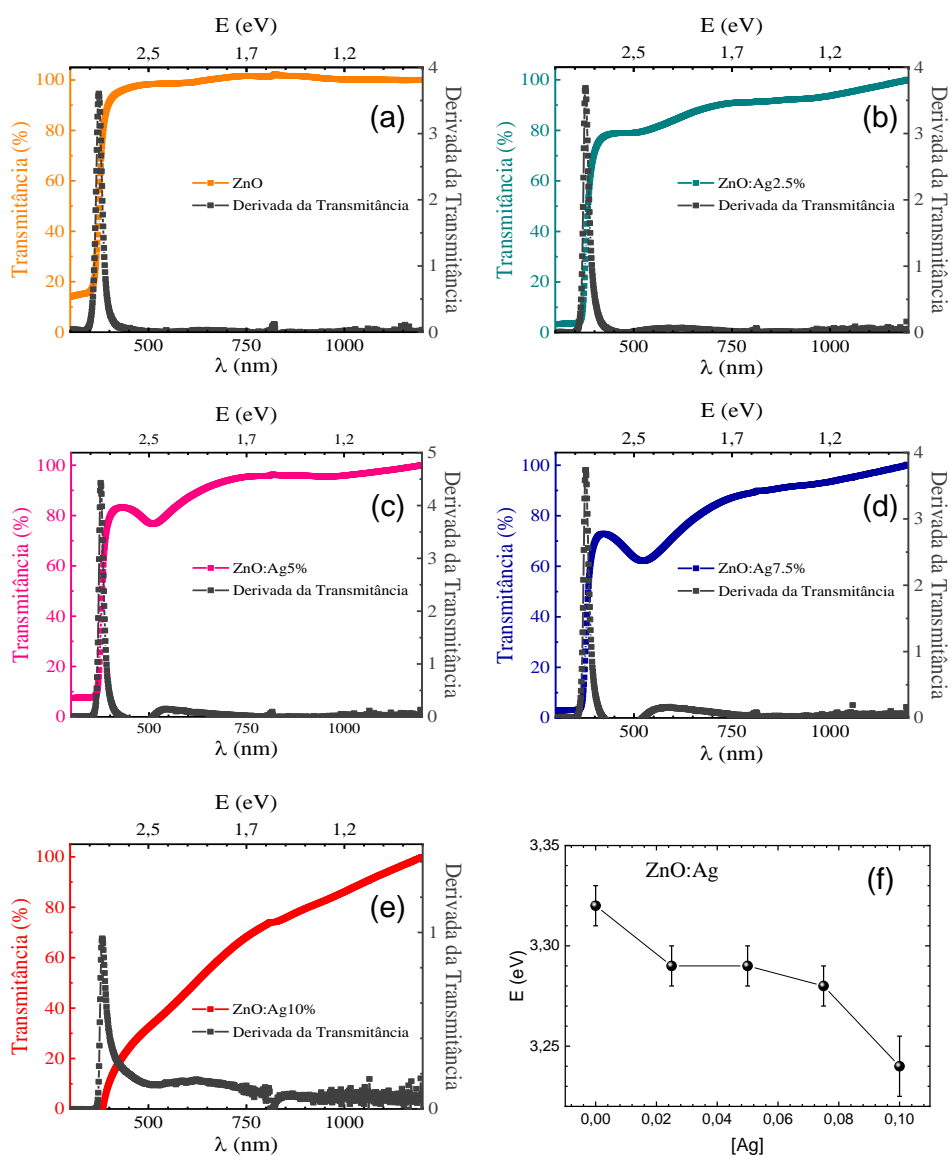


Figura 4-4: Os espectros de transmitância e suas respectivas derivadas dos filmes: a) ZnO; b) ZnO:Ag2,5%; c) ZnO:Ag5%; d) ZnO:Ag7,5%; e) ZnO:Ag10% e f) A variação da energia do *gap* vs a concentração de Ag.

As Figura 4-5 (a – c) mostram os espectros de transmitância das amostras de ZnO dopadas com Ag nas concentrações nominais de 25, 50 e 75%. As amostras apresentam uma transmitância superior a 50% na região visível do espectro. As energias do *gap* das amostras são mostradas na Figura 4-5 (d). A energia do *gap* das amostras, ao contrário das amostras com concentração de até 10% de Ag, aumenta com o aumento da concentração do dopante.

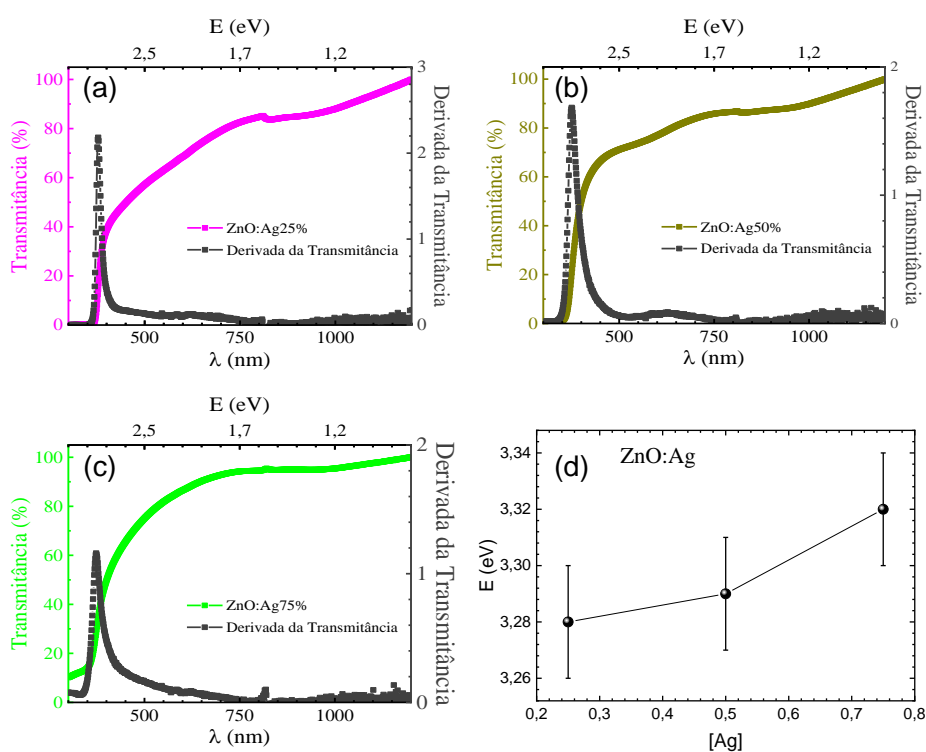


Figura 4-5: Os espectros de transmitância e suas respectivas derivadas dos filmes: a) ZnO:Ag25%; b) ZnO:Ag50%; c) ZnO:Ag75%; d) A variação da energia do *gap* vs a concentração de Ag

As Figura 4-6 (a – e) mostram os espectros de transmitância óptica dos filmes de AgO/Ag dopados com Zn, ou seja, ZnO:Ag90%, ZnO:Ag92,5%, ZnO:Ag95, ZnO:Ag97,5% e AgO:Ag. Os filmes exibem alta transmitância na faixa do infravermelho ($\lambda > 800$ nm), exceto para o filme ZnO:Ag97,5% e uma absorção ampla significativa centrada em 540 nm para ZnO:Ag90% e para AgO:Ag em 500 nm. Essa absorção está relacionada à ressonância plasmon de superfície (SPR) devido a aglomerados metálicos de Ag [56], [57]. Utilizando o método de inflexão, nota-se a presença de dois *gaps* (Figura 4-6 (f)) para as amostras que contém Zn na solução precursora: o primeiro *gap* é referente ao *gap* do ZnO em aproximadamente 3,3 eV, indicando a presença de ZnO nos filmes. A segunda inflexão na transmitância é devida a ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR) característica a prata [58], [59].

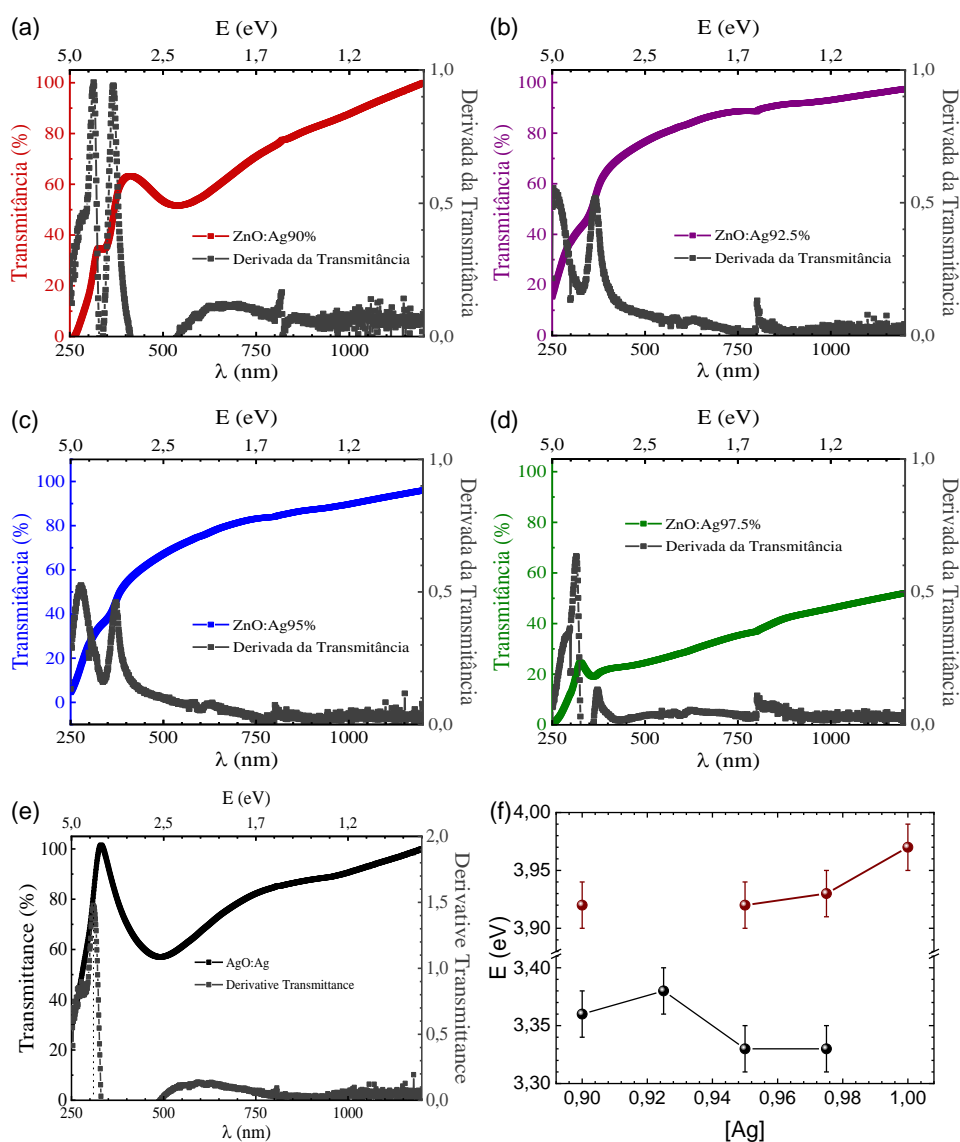


Figura 4-6: Os espectros de transmitância e suas respectivas derivadas dos filmes: a) ZnO:Ag90%; b) ZnO:Ag92,5%; c) ZnO:Ag95%; d) ZnO:Ag97,5%; e) ZnO:Ag100% e f) A variação da energia do *gap* vs a concentração de Ag.

O espectro do filme de ZnO Puro apresenta uma alta transparência na região visível do espectro e uma borda de absorção característica do ZnO em 400 nm. Enquanto, nos filmes dopados, além da absorção em 400 nm, os filmes apresentem um pico de absorção plasmon de superfície característico em 450 – 550 nm, região do visível. O comprimento de onda da absorção de plasmon da Ag é representado pela equação:

$$\lambda_p = \left[\frac{4\pi^2 c^2 m_{eff} \epsilon_0}{N \cdot e^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4-1)$$

onde m_{eff} é a massa efetiva do elétron, N é a densidade de elétrons e e é a carga do elétron [60].

A Figura 4-7 (a) mostra os espectros de absorção dos filmes de ZnO puro e dopados até 10% Ag. O filme de ZnO puro não apresenta absorção na região visível do espectro. Na dopagem de 2,5% de Ag, a presença da Ag não foi identificada no DRX e nas imagens de MEV a amostra apresentou poucas estruturas, porém com a medida de absorbância podemos confirmar a dopagem do filme, pois o espectro apresenta uma banda larga na região do visível. Nas dopagens de 5% e 7,5%, a banda aparece bem definida. Na dopagem de 10% o espectro apresenta uma banda larga que se estende desde IR até região UV do espectro eletromagnético. O comprimento absorção de plasmon diminui com a raiz quadrada da densidade de portadores, ou seja, quanto maior a densidade de portadores, menor é o comprimento de onda (maior energia), como mostra a Equação (4-1). No entanto, a amostra ZnO:Ag7,5% apresenta o maior tamanho de cristalito (46,8 nm), seguida da ZnO:Ag 5% (46,6 nm). Pelo tamanho de cristalito, a amostra ZnO:Ag7,5% deveria apresentar o pico centralizado em energia mais alta que o filme com 5% de dopagem, porém a banda de absorção do filme ZnO:Ag7,5% está centrada em 2,36 eV e no filme ZnO:Ag5% está centrada em 2,43 eV.

O tamanho de grão poderia interferir no comprimento de absorção de plasmon, devido à dependência da densidade de elétrons no comprimento de absorção de plasmon. Desta forma, quanto maior o tamanho do grão de Ag, maior será a densidade de elétrons. No entanto, a banda de absorção também não possui relação com os tamanhos de grão das amostras. Os filmes com dopagem 2,5%, 5% 7,5% e 10 % apresentam uma média de tamanho de grãos de 4,8 μm , 2,2 μm , 2,9 μm , e 2,5 μm , respectivamente, como vimos no cap. 2, Figura 2-8 (a), (b) e (c). Provavelmente a largura de banda está relacionada com a concentração de prata. Os filmes com dopagens intermediárias apresentam uma cauda de absorção na região

do visível, com mostra a Figura 4-7 (b), indicando a presença de uma grande variedade de tamanhos de grãos. Nos filmes de prata dopados com Zn, a banda larga definida da absorção de plasmon está presente nos filmes de 90% e AgO:Ag (Figura 4-7 (c)). O centro da banda desloca para maiores energias. Para as outras dopagens, os espectros de absorção apresentam uma cauda na região do visível, como os filmes de dopagem intermediária.

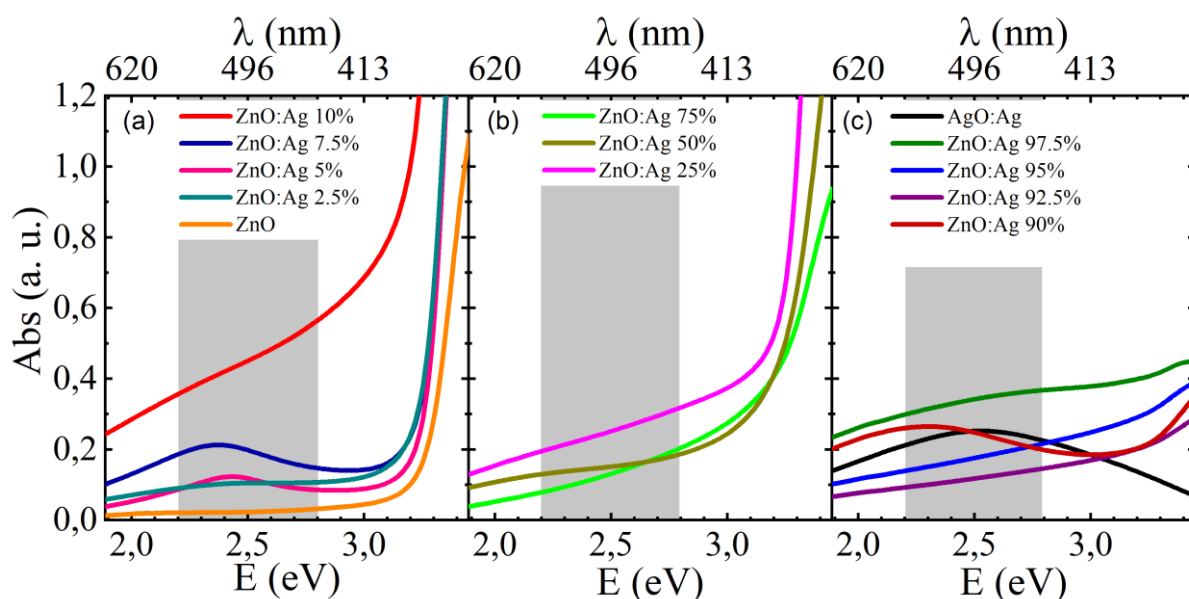


Figura 4-7: Absorbância para os filmes (a) ZnO, ZnO:Ag2,5%, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10% que apresenta uma absorção no UV devido ao *gap* de energia do ZnO e uma banda de absorção de energia no visível referente à ressonância de plasmon de superfície da Ag; (b) ZnO:Ag25%, ZnO:Ag50%, ZnO:Ag75% e (c) ZnO:Ag90%, ZnO:Ag92,5%, ZnO:Ag95%, ZnO:Ag97,5% e ZnO:Ag100% mostra uma banda de absorção de energia no visível referente à ressonância de plasmon de superfície da Ag.

4.3. Espectroscopia de micro PL

A espectroscopia de micro-PL foi feita em dois pontos do filme com o intuito de estudar como as estruturas de prata interferiram na emissão óptica dos filmes. Para localizar as estruturas, foram feitas imagens utilizando a lente objetiva e uma câmera acoplada ao computador. A região em que foi feita a medida foi marcada com X vermelho.

Os espectros de micro fotoluminescência à temperatura ambiente dos filmes ZnO puro, ZnO:Ag2,5%; ZnO:Ag5%; ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10% estão apresentados na Figura 4-8. O espectro pode ser dividido em duas regiões: a primeira na região ultravioleta do espectro eletromagnético, região destacada em roxo na Figura 4-8, e a segunda na região visível do espectro (região destacada em verde na Figura 4-8). O filme de ZnO puro apresentou um espectro característico do material. A banda de emissão na região UV é associada às transições dos níveis de energia próximos as bandas de condução e valência, conhecido na literatura como NBE (*Near Band Edge*). Como a adição da prata, esta banda teve um deslocamento para menores energias. Esse deslocamento é devido à diminuição dos valores da energia do *gap*, como foi mostrado na Seção (4.2). No entanto, as emissões na região visível do espectro eletromagnético são emissões envolvendo defeitos, tais como: vacâncias de zinco (V_{Zn}) e oxigênio (V_O), sítios intersticiais de zinco (Zn_i) e oxigênio (O_i) [61], [62]. Apesar de a luminescência do ZnO ser amplamente estudada, o papel de cada defeito na emissão ainda não é bem definido na literatura.

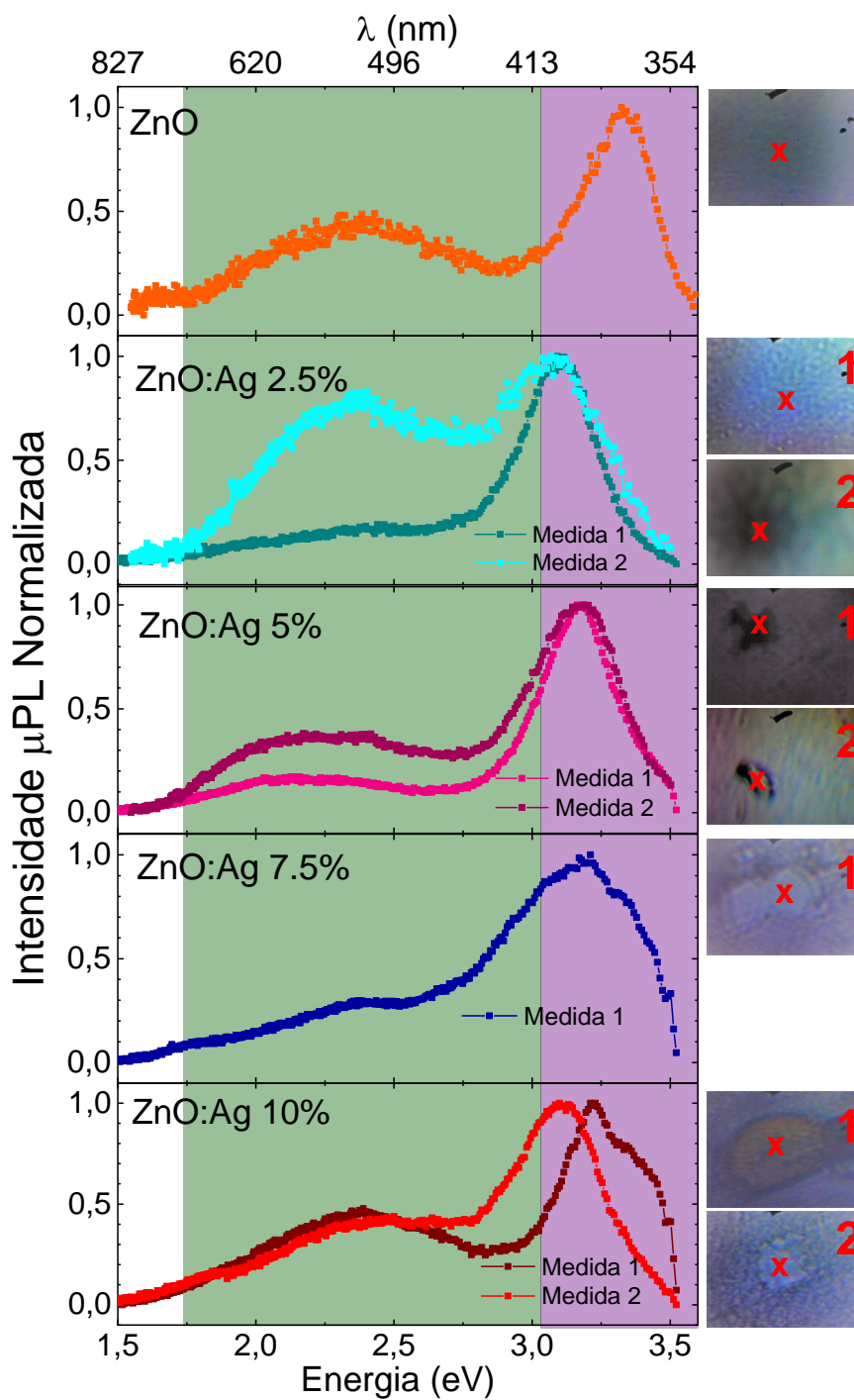


Figura 4-8: Os espectros de micro-PL dos filmes ZnO puro; ZnO:Ag2,5%; ZnO:Ag5%; ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10% medidos como o comprimento de onda do laser de 325nm, ao lado as respectivas imagens das regiões 1 e 2 medidas com área aproximada de $(20 \times 15) \mu m$.

Os espectros de fotoluminescência para altas concentrações de Ag são apresentados na Figura 4-9. As emissões na região do ultravioleta apresentam um deslocamento para maiores energia. Este resultado corrobora com as energias do *gap*

obtidas pela transmitância, que aumentaram de 3,28eV para 3,32 eV com o aumento da concentração de Ag.

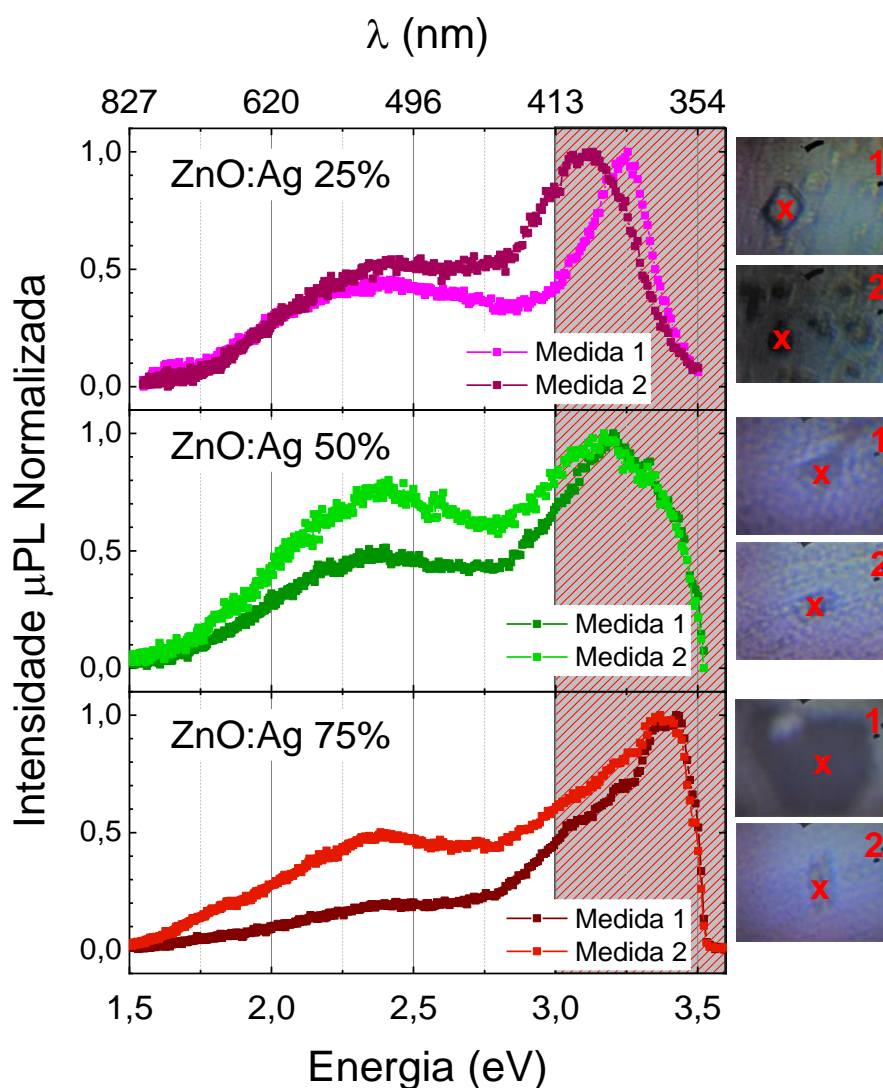


Figura 4-9: Os espectros de micro-PL das dos filmes ZnO puro; ZnO:Ag25%; ZnO:Ag50% e ZnO:Ag75% medidos como o comprimento de onda do laser de 325nm, ao lado as respectivas imagens das regiões 1 e 2 medidas com área aproximada de $(20 \times 15) \mu\text{m}..$

Os espectros de emissão de micro-PL dos filmes ZnO:Ag90%; ZnO:Ag92,5%; ZnO:Ag95% e ZnO:Ag97,5% estão apresentados na Figura 4-10. Os filmes apresentaram uma redução na emissão na região UV, isto ocorreu pela pequena ou nenhuma quantidade de óxido de zinco formada nestes filmes. Já que a fase hexagonal tipo wurtzita referente ao ZnO não foi identificada nos difratogramas

destes filmes. No entanto, fortes emissões centradas em 2,5 eV são observadas nestes filmes.

Entretanto, para o filme de AgO:Ag não apresentou sinal nesta montagem. Então, a medida de espectroscopia de luminescência foi feita no laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutores (GNS) do Departamento de Física da UFSCar, nesta medida foi utilizado o laser de estado solido $\lambda = 355nm$, o espectrômetro *Andor* modelo *Kymeran 193i-B1* equipado com uma CCD (*Charge-Coupled Device*) *Andor* modelo *Du420A-BU2*. Como nas amostras ZnO:Ag90%; ZnO:Ag92,5%; ZnO:Ag95% e ZnO:Ag97,5%, o filme AgO:Ag possui uma banda larga na região do visível. Entretanto, seu centro é em 2,25 eV, como vemos na Figura 4-10.

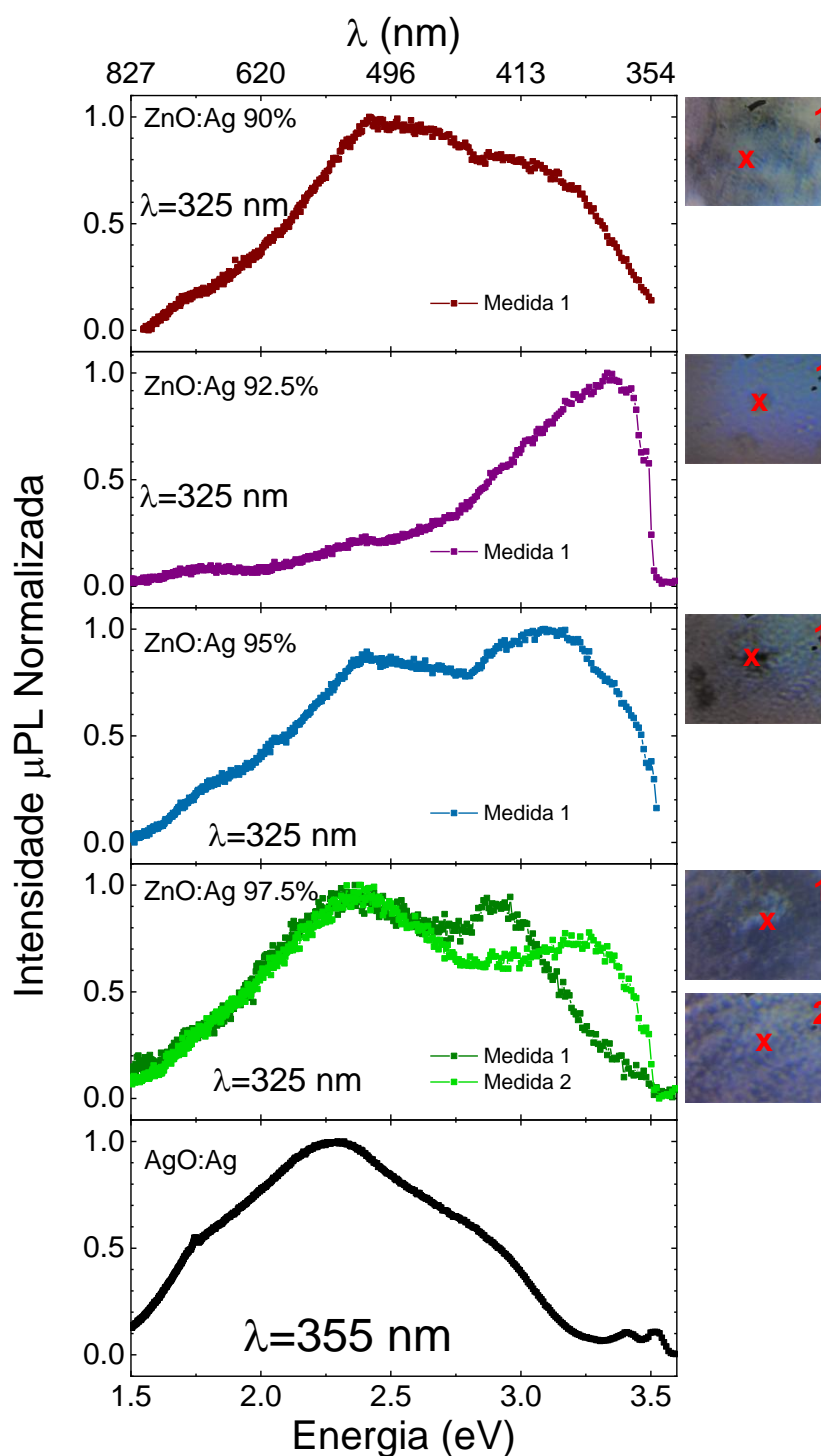


Figura 4-10: Os espectros de micro-PL das dos filmes ZnO:Ag90%; ZnO:Ag92,5%; ZnO:Ag95% e ZnO:Ag97,5% medidos como o comprimento de onda do laser de 325nm, ao lado as respectivas imagens das regiões 1 e 2 medidas com área aproximada de $(20 \times 15) \mu m$. O espectro de PL do filme AgO:Ag medido com o comprimento de onda do Laser 355 nm.

Comparando os espectros de absorção com os espectros de emissão óptica, nota-se que a modificação do perfil das emissões na região do visível ocorre

devido à absorção de plasmon das placas de prata metálica distribuídas nos filmes. Quando o óxido de zinco emite na região do visível, parte de radiação é absorvida pelos grãos de pratas, como mostra o esquema de bandas planas (*flat band*) na Figura 4-11.

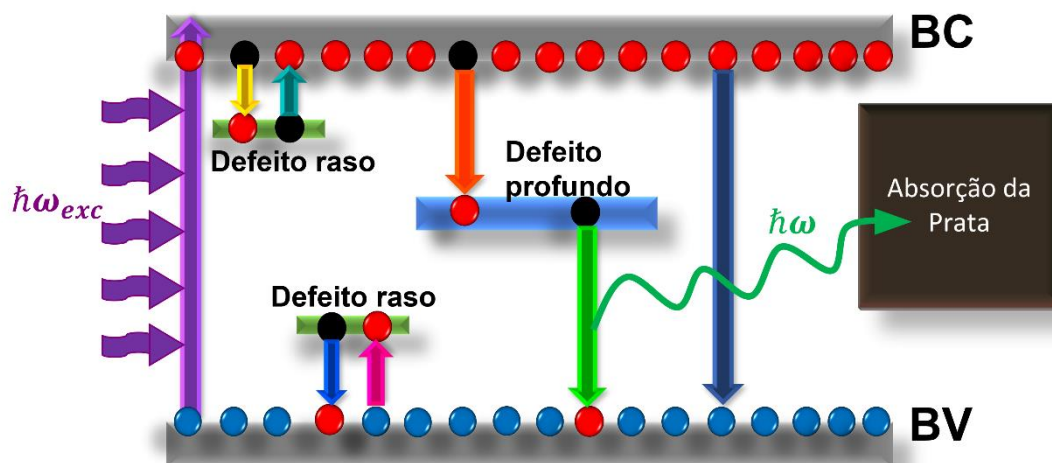


Figura 4-11: Representação de bandas planas (*flat band*) do óxido de zinco com os níveis de energia dos defeitos no interior do *gap*. A placa de prata está representada de cinza, que atua absorvendo os fótons emitidos pelos defeitos do ZnO.

4.4. A influência da baixa concentração de Ag nos filmes dopados na dinâmica da fotocondução com incidência no ultravioleta

As medidas de fotocondução nos filmes de ZnO puro e dopados com baixa concentração de Ag foram realizadas sob a iluminação do laser He-Cd (comprimento de onda em 325 nm) com feixe de diâmetro de 4 mm. Os contatos elétricos foram feitos com tinta condutora de prata 503, como mostra o *inset* na Figura 4-12 (a). Nas medições, monitorou-se a corrente elétrica mantendo uma polarização DC constante em 5 V. Após estabelecer uma linha de base por 10 min, as amostras foram iluminadas durante 60 min. Em seguida, a iluminação foi interrompida e a corrente elétrica é monitorada por até 90 min. As medidas de fotocondutividade foram

feitas à temperatura ambiente variando a intensidade de excitação. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de óxidos semicondutores (GOx) do departamento de Física da UFSCar.

As Figura 4-12 mostram os transientes de fotocondução dos filmes de ZnO puro, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10% obtidos pela Equação (1-3). Os filmes apresentaram respostas intensas. Quando o laser é ligado, o filme de ZnO puro (Figura 4-12 (a)) apresentou um aumento na corrente, porém a corrente não estabilizou para nenhuma das intensidades de excitações analisadas. Sob excitação, a corrente aumenta com o tempo devido à geração de pares elétron-buraco. Porém, enquanto há geração de portadores, eles recombinam-se ou são aprisionados, gerando a diminuição da corrente. Quando a taxa de geração iguala as taxas de recombinação e aprisionamento, a corrente estabiliza em um platô. O tempo para a corrente estabilizar é o tempo de resposta. Este tempo pode ser longo ou rápido, dependendo da dinâmica de geração e recombinações. Desta maneira, o filme de ZnO necessita de longos tempos para atingir o equilíbrio. A fotorresposta apresenta dependência com intensidade de excitação, quanto maior a intensidade maior é a fotorresposta. Esse é um comportamento esperado devido ao fato que maiores intensidades de excitação geram uma quantidade maior de pares elétron-buraco. Quando a iluminação é interrompida, a fotorresposta começa a decair. No entanto, os valores não retornam aos valores iniciais, isto é, a amostra apresenta fotocondução persistente. Quando pares elétron-buraco são foto-gerados, os portadores tendem a se recombinarem. No caso de fotocondução persistente, um dos portadores (elétron ou buraco) é aprisionado em níveis de defeitos profundos, como vimos no Cap. 3. Esse aprisionamento aumenta o tempo de recuperação dos portadores ao estado estacionário.

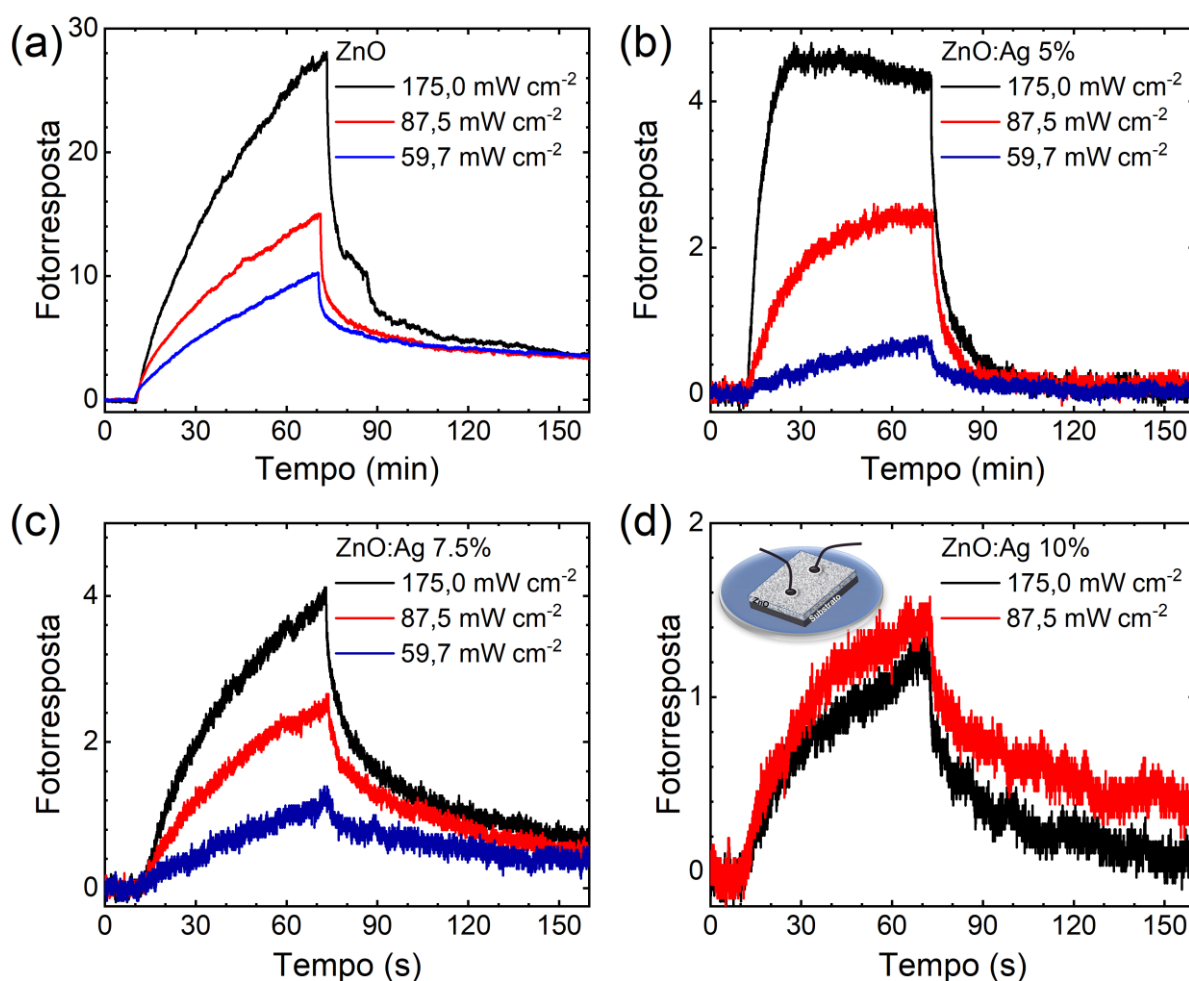


Figura 4-12: Os transientes de fotocondutividade dos filmes (a) ZnO puro, (b) ZnO:Ag5%, (c) ZnO:7,5% e (d) ZnO:Ag10% sob iluminação ultravioleta 325 nm do Laser He-Cd. O *inset* em (d) é a representação esquemática da amostra com contatos utilizado nas medidas de fotocondutividade feitas utilizando o Laser.

A Figura 4-12 (b) exibe os transientes de fotorresposta do filme ZnO:Ag5% para as três intensidades de excitação. Como o filme de ZnO puro, o filme dopado com 5% de Ag começa a aumentar assim que a amostra foi iluminada. Entretanto, o filme ZnO:Ag5% apresenta a formação de um platô para as intensidades de 175 e 87,5 mW cm⁻². Para a intensidade de 175 mW cm⁻², a corrente aumenta assim que a iluminação é ligada e ao atingir a fotorresposta máxima ($FR_{máx} = 4,7$), a corrente tem uma leve diminuição ($FR = 4,3$). Para a intensidade de 87,5 mW cm⁻², a fotorresposta demora um tempo de resposta que é 2,7 vezes maior do que para a intensidade de 175,0 mW cm⁻², como descrito a seguir, para estabilizar com máxima fotorresposta $FR_{máx} = 2,4$. A fotorresposta para a intensidade de 87,5 mW cm⁻² é aproximadamente a metade da fotorresposta da intensidade 175 mW cm⁻². Nota-se

que a intensidade da iluminação é proporcional a fotorresposta. Para a intensidade de $59,7 \text{ mW cm}^{-2}$, o filme não atinge a equilíbrio no tempo monitorado. Esse comportamento deve-se ao fato que menor intensidade resulta em menores taxas de geração e as taxas de recombinações são as mesmas. Então, o tempo de resposta é mais longo para atingir o estado de equilíbrio. Vamos considerar o tempo de resposta (τ_{resp}) como sendo o tempo gasto para atingir 90% da resposta máxima, conforme a Figura 3-6. Os tempos de resposta foram 714 e 1926 s para as intensidades que ocorreu a estabilização da corrente ($175,0$ e $87,5 \text{ mW cm}^{-2}$, respectivamente). Com a cessão de iluminação, os valores iniciais são reestabelecidos após alguns minutos.

Os transientes de fotorrespostas para o filme ZnO:Ag7,5% estão apresentados na Figura 4-12 (c). Como no filme de ZnO puro, o filme com 7,5% de Ag não atingiu o equilíbrio sob iluminação. No entanto, o platô de fotorresposta para a amostra dopada com 7,5% é similar à amostra dopada com 5%, mas não apresentou fotocondução persistente. O filme ZnO:Ag10% apresentou fotorrespostas similares para as intensidades de $175,0$ e $87,5 \text{ mW cm}^{-2}$. Este comportamento não é o esperado em um semicondutor, uma vez que maiores intensidades de excitação resultam em maiores taxas de geração, como vimos na seção 3.3.

O tempo de recuperação no filme de ZnO puro não será obtido como no caso da PANI devido à fotocondução persistente. Considerando que os processos de recombinação entre os níveis de defeitos e bandas sejam independentes e, também, que a corrente possui decaimento exponencial. A corrente em função do tempo pode ser ajustada usando uma soma de decaimentos exponenciais independentes dada por [63]:

$$I(t) = I_D + \sum_{n=1}^N I_n e^{-\frac{t}{\tau_n}}, \quad (4-2)$$

onde I_D é a corrente de escuro (corrente medida antes de incidir iluminação na amostra), I_n estão relacionados à amplitude de corrente de cada processo e τ_n os tempos de relaxamento característico de cada processo.

A Tabela 4-1 mostra os tempos de recuperação dos filmes. Os decaimentos dos transientes de fotocondução do filme de ZnO puro foram ajustados para três processos diferentes. Um processo mais rápido na ordem de dezenas de segundos e outros dois lentos, na ordem de centenas de segundos. A amplitude dos processos diminui com a intensidade. Esta dependência ocorre pelo fato que a menor intensidade de excitação, gera menor quantidade de pares elétron-buraco, consequentemente uma menor variação na corrente.

Tabela 4-1: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO puro medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm⁻².

Intensidade (mW cm ⁻²)	I_1 (μA)	τ_1 (s)	I_2 (μA)	τ_2 (s)	I_3 (μA)	τ_3 (s)
175,0	5,53 ± 0,03	98,6 ± 0,9	3,98 ± 0,02	734 ± 5	1,61 ± 0,01	6331 ± 48
87,5	3,39 ± 0,03	16,6 ± 0,3	1,93 ± 0,02	172 ± 3	2,69 ± 0,01	1604 ± 10
59,7	1,31 ± 0,01	40,2 ± 0,5	1,05 ± 0,01	652 ± 3	1,61 ± 0,01	10951 ± 27

Para as curvas de recuperação da fotocondução dos filmes dopados foram utilizados somente dois processos, os dados são apresentados nas Tabela 4-2, Tabela 4-3 e Tabela 4-4. Como no ZnO puro, a amplitude de corrente aumenta com o aumento da intensidade de excitação para as amostras ZnO:Ag5% e ZnO:Ag7,5%. Porém, os tempos para a intensidade intermediária são mais rápidos no filme ZnO:Ag5% e lentos para o filme ZnO:Ag7,5%.

Tabela 4-2: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO:Ag5% medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm⁻².

Intensidade (mW cm ⁻²)	I_1 (μA)	τ_1 (s)	I_2 (μA)	τ_2 (s)
175,0	0,501 ± 0,006	150 ± 2	0,375 ± 0,006	780 ± 9
87,5	0,137 ± 0,006	43 ± 4	0,383 ± 0,006	344 ± 4
59,7	0,112 ± 0,002	93 ± 3	0,123 ± 0,002	864 ± 12

Tabela 4-3: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO:Ag7,5% medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm⁻².

Intensidade (mW cm ⁻²)	I_1 (μA)	τ_1 (s)	I_2 (μA)	τ_2 (s)
175,0	$0,413 \pm 0,002$	370 ± 4	$0,405 \pm 0,002$	3822 ± 15
87,5	$0,263 \pm 0,002$	618 ± 8	$0,369 \pm 0,002$	5755 ± 30
59,7	$0,105 \pm 0,002$	198 ± 8	$0,175 \pm 0,002$	5041 ± 93

O filme ZnO:Ag10% possui tempos recuperação mais rápidos quando a intensidade de excitação é menor. Entretanto, as amplitudes das fotorrespostas não possuem relação com a intensidade, como vemos na Figura 4-12 (d). Este fenômeno pode estar relacionado com a absorção do filme. Ao comparar as absorções dos filmes, o filme com 10% de dopagem apresenta maior intensidade de absorção ao comparar-se com os filmes de ZnO puro e os dopados.

Tabela 4-4: Valores aos ajustes das quedas de corrente elétrica das amostras de ZnO:Ag10% medido nas intensidades 175,0; 87,5; e 59,7 mW cm⁻².

Intensidade (mW cm ⁻²)	I_1 (μA)	τ_1 (s)	I_2 (μA)	τ_2 (s)
175,0	$0,182 \pm 0,002$	722 ± 10	$0,094 \pm 0,001$	8152 ± 74
87,5	$0,163 \pm 0,003$	159 ± 5	$0,186 \pm 0,001$	3049 ± 31

4.5. A influência da baixa concentração de Ag na dinâmica da fotocondução com incidência no visível nos filmes dopados

Os transientes de fotocondução nos óxidos foram realizados medindo as mudanças de tensão por um multímetro Keithley 2001 em dois contatos enquanto uma fonte Keithley 237 aplica uma corrente elétrica constante de 1 nA em outros dois

contatos. Os contatos foram feitos utilizando índio como mostra o esquema no *inset* da Figura 4-13 (b). As medidas utilizando LEDs foram feitas no Laboratório do Grupo de Investigação em Física do Estado Sólido da UNIFEI¹. Inicialmente, foram medidas a fotocondutividade dos filmes de ZnO puro, dopados sob a iluminação na borda do visível - violeta (400nm – 3,10 eV de um diodo emissor de luz (LEDs)). Os transientes de fotorrespostas obtidos a partir da Equação (1-2), dos filmes de ZnO puro, ZnO dopados com 5% e 7,5% e 10% são mostrados nas Figuras 4-13 (a), (b), (c) e (d). Inicialmente, foram medidas as resistências dos filmes durante 15 minutos, em seguida, o LED ultravioleta foi ligado 1h e 20 minutos, então o LED é desligado.

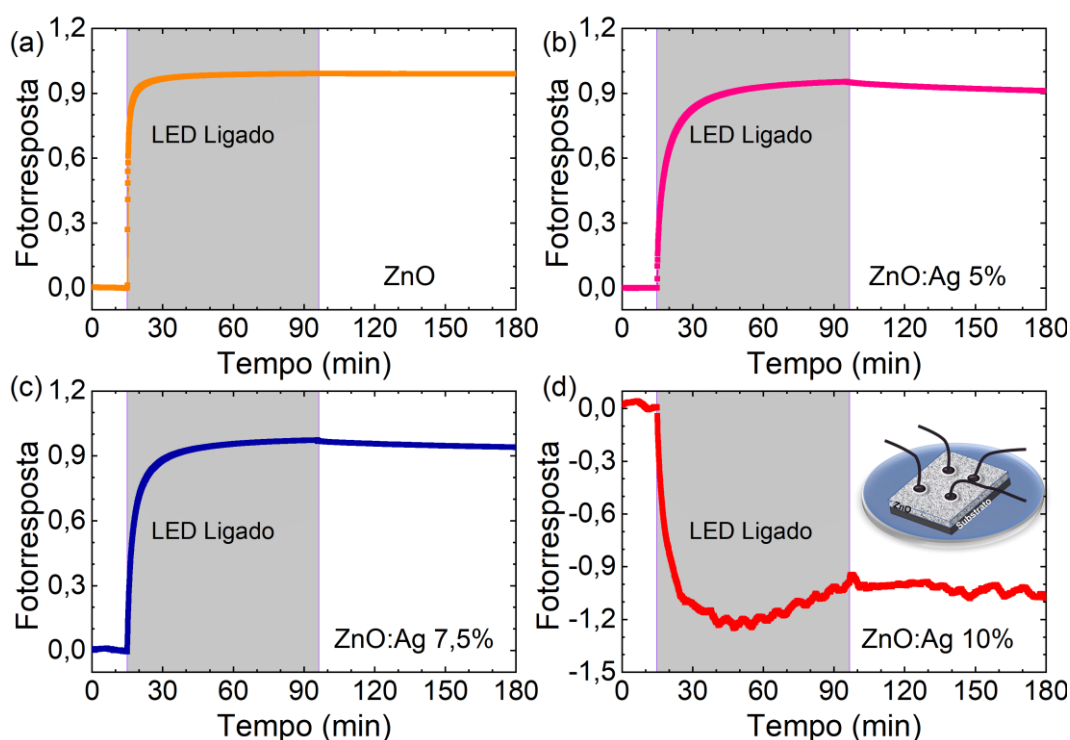


Figura 4-13: Os transientes de fotocondutividade dos filmes (a) ZnO puro, (b) ZnO:Ag5%, (c) ZnO:7,5% e (d) ZnO:Ag10% sob iluminação de LED ultravioleta no comprimento de onda 400 nm. O *inset* em (d) é a representação esquemática da amostra com contatos utilizado nas medidas de fotocondutividade feitas utilizando o LED.

As Figura 4-13 (a), (b) e (c) mostram transientes de fotorresposta positiva e persistente dos filmes ZnO puro, ZnO:Ag5% e ZnO:Ag7,5%, respectivamente. Estes

¹ As medidas foram feitas com o auxílio dos estudantes de doutorado Luis Miguel Bolaños Vargas e Matheus José da Silva e orientação do Prof Dr. Marcelos Lima Peres

filmes apresentaram tempos de resposta τ_{resp} lentos, como apresentados na Figura 4-14. Enquanto o ZnO possui $\tau_{resp} = 199$ s, nos filmes dopados há um aumento significativo. O ZnO:Ag5% possui o tempo de resposta mais longo ($\tau_{resp} = 1163$ s), seguido do filme ZnO:Ag10% ($\tau_{resp} = 896$ s) e ZnO:AG7,5% ($\tau_{resp} = 863$ s). Os tempos longos indicam que as taxas de geração e recombinação necessitam de um tempo maior para se igualarem. Quando o LED é desligado, a fotorresposta não volta às condições iniciais. Como vimos no capítulo anterior, a fotocondução persistente se deve ao aprisionamento de portadores em níveis de defeitos, impossibilitando a recombinação entre os pares elétron-buracos foto-gerados. O filme de ZnO:Ag10%, apresenta fotocondução negativa (NPC), ou seja, a resistência aumenta quando a amostra está sob iluminação. Com base no modelo apresentado no capítulo anterior para a dinâmica da fotocondução para um semiconductor do tipo-p e no modelo apresentado por Salis et al. [17] para semiconductor do tipo-n, o efeito de fotocondução negativa ocorre devido ao aprisionamento de portadores em níveis de defeitos rasos, ou seja, defeitos próximos a banda de condução ou de valência. A fotorresposta possui comportamento atípico, quando a amostra é iluminada, a corrente diminui até atingir um valor mínimo, então, tem um leve aumento na corrente ainda sobre iluminação, como vemos na curva vermelha da Figura 4-13 (d). Quando o LED é desligado, a resistência tem uma pequena diminuição, mas retorna a valores próximos de antes de o LED ser desligado. Apesar da mudança no tipo de fotocondução de positiva (PPC) para negativa (NPC), caráter de persistência permanece inalterado ao comparar a amostra de ZnO puro com as amostras dopadas.

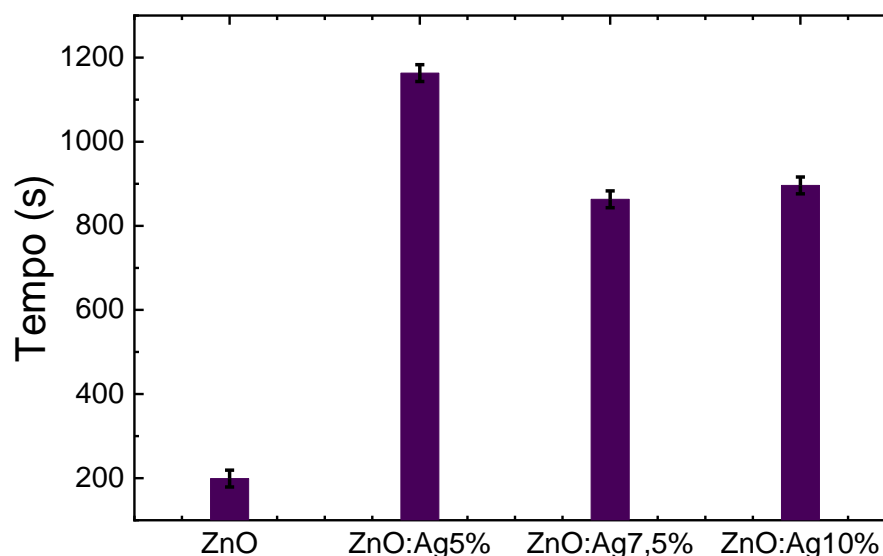


Figura 4-14: Os tempos convencionais de resposta (τ_{resp}), são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima para os filmes ZnO puro, ZnO:Ag5%, ZnO:Ag7,5% e ZnO:Ag10%.

O filme ZnO:Ag10% quando excitado acima da energia do *gap* do ZnO, apresentou fotocondução positiva. No entanto, quando o filme foi excitado na borda do visível, o filme apresentou fotocondução negativa. A energia do fóton na borda do visível enfatiza o papel dos níveis de defeitos referentes a incorporação de Ag na estrutura do filme. Os níveis gerados pela prata, nesta concentração, aprisionam os portadores livres do filme, quando a iluminação incidente é inferior ao *gap* do ZnO. Diante deste aprisionamento, a resistência do filme aumenta, acarretando a fotocondução negativa.

4.6. A fotocondução dos filmes de prata dopados com Zn na dinâmica da fotocondução com incidência no visível

As medidas de fotocondução nos filmes de Ag dopados com Zn foram feitas utilizando a mesma montagem da Seção (4.5). As fotorrespostas, assim como na amostra ZnO:Ag10%, continuam negativas para os filmes ZnO:Ag50% e

ZnO:Ag75%, como mostra a Figura 4-15. No entanto, esses filmes não apresentam persistência na fotorresposta após o LED ser desligado. Além disso, possuem tempos de resposta mais rápidos do que os dos filmes com concentrações maiores de ZnO, da ordem de segundos (Figura 4-16 (c) e (d)). Devido aos tempos rápidos, medidas com outros comprimentos de onda foram feitas nestas duas amostras, além do ultravioleta. As medidas utilizaram os seguintes LEDs: violeta (400 nm—3,10 eV), azul (477 nm—2,60 eV), verde (533 nm—2,33 eV), amarelo (591 nm—2,10 eV), e vermelho (634 nm—1,95 eV). Para eliminarmos a influência das diferentes intensidades dos LEDs, as fotorrespostas foram normalizadas pela intensidade do LED vermelho.

A Figura 4-15 mostra os transientes de fotorresposta para as amostras ZnO:Ag50% e ZnO:AgO75% e uma diminuição na fotocondutividade ocorre dependendo dos comprimentos de onda. Após medir a resistência no escuro durante 100 s (fotorrespostas nula nas Figura 4-15 (a) e (b)), as amostras iluminadas apresentam respostas rápidas, da ordem de segundos, consolidando um platô. Com sua estabilização, a luz é desligada e o sistema recupera sua condição inicial após 15 s. As regiões em verde e rosa nas Figura 4-15 (a) e (b) são normalizadas para o platô quando a luz é ligada ou desligada. Este procedimento enfatiza a dependência do tempo de resposta com o comprimento de onda de excitação. No entanto, vale ressaltar que a recuperação não é simples, no filme ZnO:Ag50% a recuperação apresentou um passo adicional com a fotorresposta acima de zero para todos os comprimentos de onda, exceto o vermelho, indicando diminuição da resistência elétrica. Após mais um tempo, a resistividade aumenta novamente até as condições iniciais. Esta queda na resistência é atribuída aos níveis de defeitos rasos, que mesmo com a iluminação interrompida, continua liberando portadores, como vimos na modelagem na Seção (3.3).

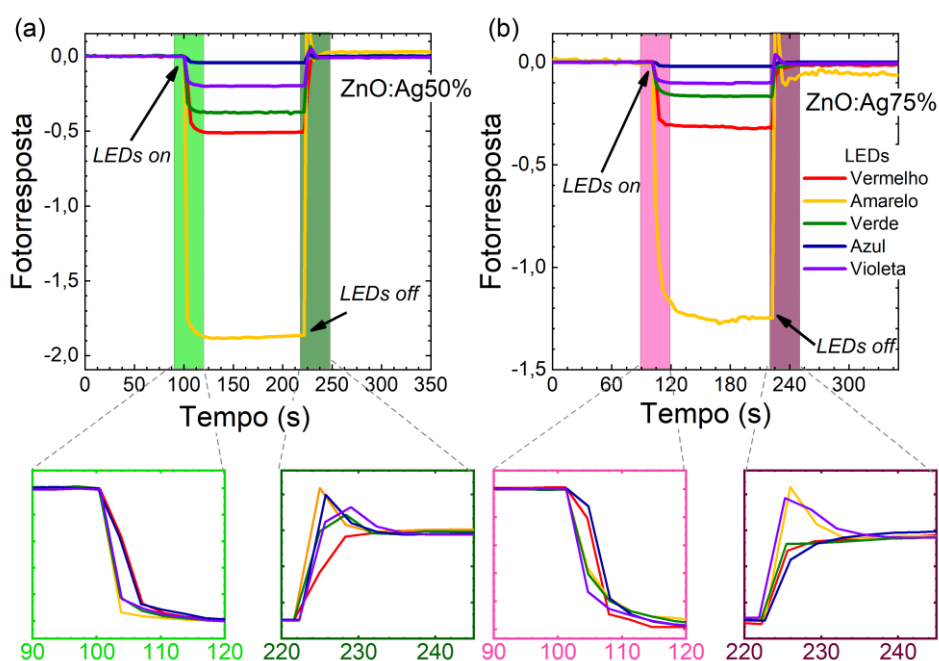


Figura 4-15: Os transientes de fotocondutividade dos filmes (a) ZnO:Ag50% e (b) ZnO:Ag75% sob iluminação por vários comprimentos de onda exibem um comportamento negativo típico da presença de defeitos. A normalização do platô nas faixas hachuradas evidencia os tempos de resposta e recuperação dependendo da excitação do comprimento de onda.

O fato de todas as energias dos LEDs excitarem as amostras confirma que a fotocondutividade negativa é resultado de dinâmica dos defeitos rasos, que atuam como doadores e/ou aceitadores. Ao excitar as amostras, os fótons alteram a ocupação dos níveis de defeitos, que se tornam então armadilhas que aprisionam os portadores de carga das bandas de condução ou valência.

A Figura 4-16 (a) exibe as intensidades das fotorrespostas em função da energia de excitação. Os tempos de resposta estão apresentados na Figura 4-16 (b). À medida que a energia aumenta, das excitações do vermelho para o amarelo, em torno de 2,0 eV, o NPC exibe a maior amplitude na fotorresposta para ambas as amostras (Figura 4-16 (a)). Para o filme ZnO:Ag50% o tempo de resposta para o LED amarelo é o mais rápido inferior a 4s. No entanto, no filme ZnO:Ag75% é o mais lento, em torno de 12s.

Os tempos de resposta aumentam com a energia do LED (comprimentos de onda menores) para o filme ZnO:Ag50%. Entretanto, para o filme ZnO:Ag75% os

tempos de resposta apresentam uma pequena diminuição com a energia. Para iluminação na borda do visível (400 nm), a qual é mais próximo da energia do *gap* de ZnO, os tempos de resposta são ligeiramente mais rápidos do que na iluminação azul para ambos os filmes. Para os filmes sob iluminação no verde e azul, a fotorresposta negativa diminui substancialmente, nesta região se encontra absorção de SPR. Deste modo, as partículas de prata, responsáveis pela absorção adicional em estados localizados, não contribuem para o comportamento elétrico.

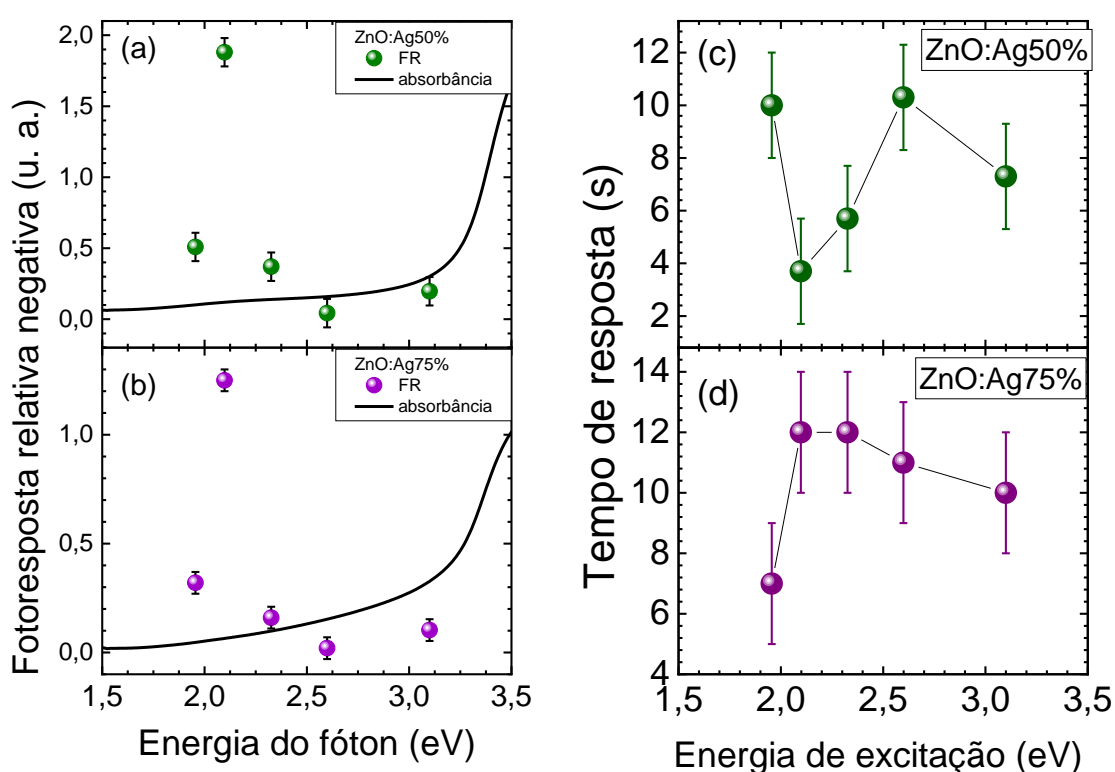


Figura 4-16: Comparação do comportamento da fotocondutividade para diferentes excitações. A fotorrespostas em comparação ao espectro de absorção dos filmes (a) ZnO:Ag50% e ZnO:Ag75%. Os tempos convencionais de resposta (τ_{resp}), são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima para os filmes (a) ZnO:Ag50% e (d) ZnO:AG75%.

Os filmes baseados em prata dopados com Zn se mostraram um material promissor a ser usado em fotodetectores. Os dois filmes possuem tempos de resposta rápidos na ordem de segundos. Além disto, o retorno as condições iniciais ocorrem em instantes, possibilitando um dispositivo reutilizável.

4.7. A fotocondução do óxido de Prata na região do visível

As medidas de fotocondução foram feitas na UNIFEI utilizando o mesmo esquema de montagem das medidas apresentadas na Seção (4.5). As medidas utilizaram os seguintes LEDs: violeta (400 nm—3,10 eV), azul (477 nm—2,60 eV), verde (533 nm—2,33 eV), amarelo (591 nm—2,10 eV), e vermelho (634 nm—1,95 eV). Para eliminarmos a influência das diferentes intensidades dos LEDs, como na Seção anterior, as fotorrespostas foram normalizadas pela intensidade do LED vermelho.

As fotorrespostas continuam negativas para o filme AgO:Ag, como mostra a Figura 4-17. No entanto, esse filme não apresenta persistência na fotorresposta após o LED ser desligado. Além disto, o filme de AgO:Ag possui tempos de resposta mais rápidos do que os dos filmes de ZnO puro e ZnO dopado com Ag até a concentração de 10%.

Os transientes de fotorresposta para o filme AgO:Ag são apresentados na Figura 4-17. Após medir a resistência no escuro durante 100 s (fotorrespostas nula na Figura 4-17), a amostra iluminada apresenta respostas rápidas, da ordem de segundos (Figura 4-18 (b)), consolidando um platô. Com sua estabilização, a luz é desligada e o sistema recupera sua condição inicial após 15 s. No entanto, a recuperação dos transientes possui comportamento anômalo, assim como os filmes ZnO:Ag 50% e ZnO:Ag75%, apresentando retorno na fotorresposta acima de zero, indicando diminuição da resistência elétrica. Após mais um tempo, a resistividade aumenta novamente até as condições iniciais. Como vimos anteriormente, os níveis de defeitos rasos atuam liberando as cargas que foram aprisionadas. Este processo é responsável pela queda na resistência para valores inferiores aos iniciais.

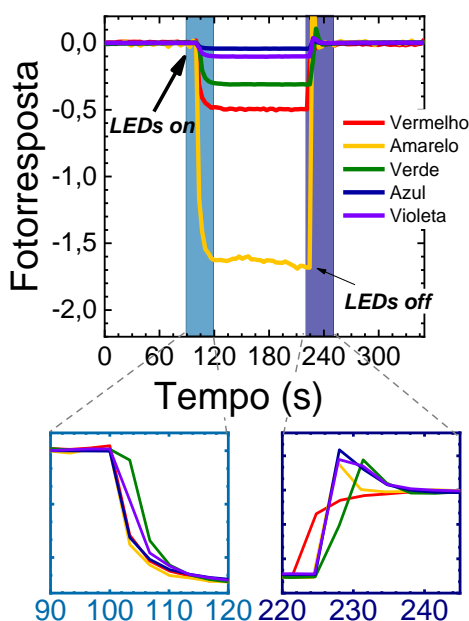


Figura 4-17: Os transientes de fotocondutividade dos filmes AgO/Ag sob iluminação por vários comprimentos de onda exibem um comportamento negativo típico da presença de defeitos. A normalização do platô nas faixas hachuradas evidencia os tempos de resposta e recuperação dependendo da excitação do comprimento de onda.

A fotocondutividade negativa (NPC) é atribuída a armadilhas rasas, atuando como estados doadores ou aceitadores. De fato, quaisquer energias de emissão de LED excitam o filme AgO diretamente. Os fótons parecem excitar os portadores de um estado de defeito para uma banda ou aprisioná-los em um estado de defeito, que pode então capturar portadores livres das bandas eletrônicas [64]. Do ponto de vista qualitativo, o principal mecanismo responsável pelo NPC é a razão entre as taxas de recombinação e geração na presença de luz [65].

A Figura 4-18 (a) exibe as intensidades das fotorrespostas em função da energia de excitação. Os tempos de resposta estão apresentados na Figura 4-18 (b). A região em azul na Figura 4-17 são normalizadas para o platô quando a luz é ligada ou desligada. Este procedimento enfatiza a dependência do tempo na excitação do comprimento de onda. À medida que a energia aumenta, das excitações do vermelho para o amarelo, em torno de 2,0 eV, o NPC exibe um aumento substancial na fotorresposta com tempo de resposta mais rápido (Figura 4-18 (a) e (b)). Apesar da baixa absorvância óptica do filme, os fótons agem liberando carga das armadilhas que capturam os portadores livres dos filmes. Além disso, os tempos de resposta

aumentam com a energia do LED (comprimentos de onda mais baixos). Para iluminação UV, com a energia mais alta, mas abaixo da energia do *gap* de AgO, o tempo de resposta é superior a 12 segundos com um FR negativo baixo para o filme AgO:Ag. O filme AgO:Ag sob iluminação na faixa do verde, a forte absorbância óptica por SPR afeta o NPC, e a fotorresposta negativa diminui substancialmente. As partículas de prata, responsáveis pela absorção adicional em estados localizados, não contribuem para o comportamento elétrico.

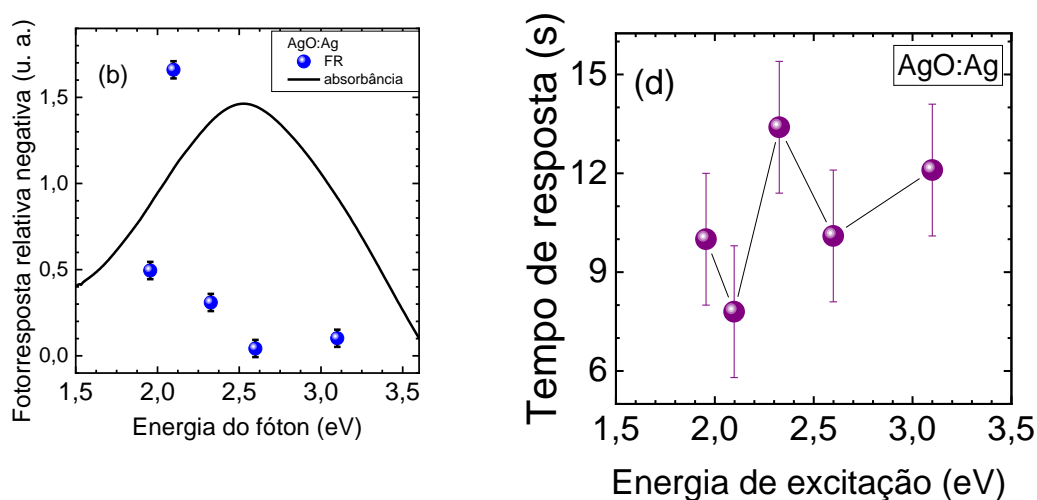


Figura 4-18: Comparação do comportamento da fotocondutividade para diferentes excitações. (a) A fotocondutividade negativa diminui quando a energia de excitação está próxima da ressonância plasmon de superfície dos aglomerados de Ag medida por absorbância óptica. (b) Os tempos convencionais de resposta (τ_{resp}), são considerados como os intervalos de tempo para atingir 90% da fotorresposta máxima para o filme AgO:Ag. Os tempos de resposta apresentam um aumento sistemático quando as energias do LED aumentam.

O filme de óxido de prata com prata metálica se mostrou um material promissor a ser usado em fotodetectores. O material possui um tempo de resposta e retorno rápido, possibilitando a reutilização do dispositivo. No entanto, o filme apresenta resposta para todo o espectro na região do visível e na região violeta. Porém, a amplitude da fotorresposta para o LED azul (0,04) é pequena comparada com os LEDs, principalmente com o LED amarelo (1,66).

5. Efeito de memória resistiva nos filmes de ZnO

Neste capítulo, investigamos a funcionalização do ZnO como memresistor. Para um dispositivo ser classificado como memristor, ele deve exibir duas características [66]. A primeira é uma resistência elétrica dependente do sentido da varredura de tensão aplicada. Um sinal periódico de tensão, isto é, uma varredura de tensão, possui três etapas: i) do zero até a tensão máxima; ii) saindo da tensão máxima aplicada até a tensão mínima e iii) saindo da tensão mínima até o zero de tensão, como mostra o *inset* na Figura 5-1 (a). A curva corrente-tensão (I-V) exibe uma forma quando a tensão está aumentando e outra quando a tensão está diminuindo. Desta maneira, há a formação de uma histerese no comportamento da corrente em função da tensão aplicada. A segunda característica está na dependência da área da histerese com o período de excitação. O período de excitação é o tempo necessário para fazer a varredura da tensão, isto é, o tempo necessário para completar a varredura retornando à tensão nula. A área envolvida aumenta até um período crítico, a partir do qual diminui à medida que o período de excitação aumenta.

Para investigar se o ZnO possui estas características, as medidas de corrente-tensão foram realizadas com a amostra situada em um criostato Linkam THMS600 para controle de temperatura. Os contatos foram confeccionados usando tinta condutora de prata 503, conforme representado o *inset* na Figura 5-1 (b). Para o estudo do regime dinâmico foi aplicada uma tensão com um pulso triangular como representado no *inset* na Figura 5-1 (a). Podemos dividir este pulso em quatro etapas: i) Tensão de $0\text{ V} \rightarrow 30\text{ V}$; ii) tensão de $30\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$; iii) tensão de $0\text{ V} \rightarrow -30\text{ V}$ e iv) tensão de $-30\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$. A amplitude de corrente em um resistor não possui diferença quando a tensão é aplicada em diferentes direções. No caso do filme ZnO isto não é verdade, a corrente difere para cada etapa da tensão aplicada em pulso triangular. Em síntese, esta tensão gera uma histerese pinçada, ou seja, a corrente é dependente do sentido da tensão aplicada, resultando em uma histerese e, pinçada pelo fato da corrente sempre ser zero quando a tensão for zero, como a representada na Figura

5-1 (a), que é a assinatura de uma resposta de memória resistiva do tipo II. Inicialmente, o sistema não está em equilíbrio e somente alcança uma condição estacionária após uma certa quantidade de varreduras seguidas. A estabilidade é assumida quando o *loop* de I-V medido corresponde ao *loop* anterior, como mostra a Figura 5-1 (b).

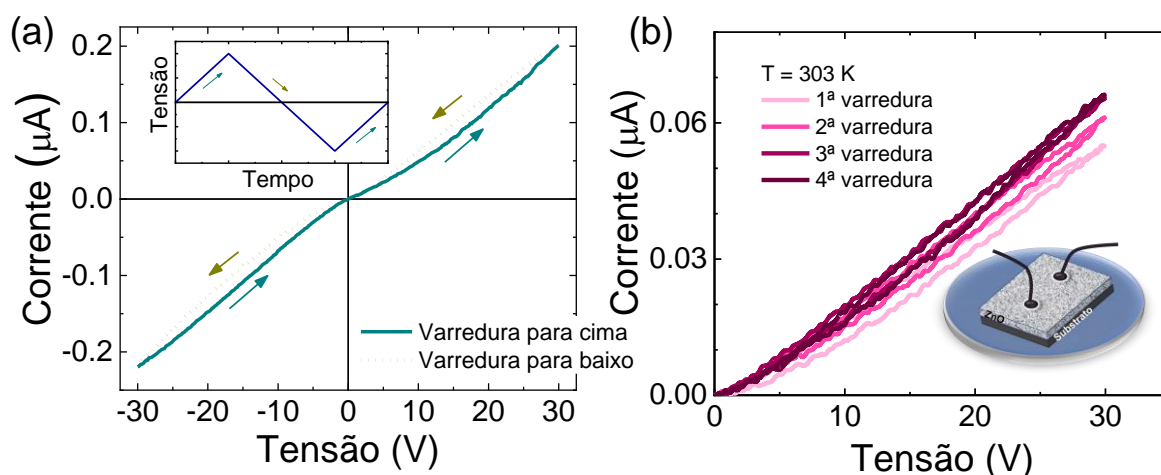


Figura 5-1: (a) Representação esquemática da amostra com contatos utilizados nas medidas I-V. (b) *Loop* de corrente-tensão medido com o pulso de tensão triangular correspondente plotado no *inset*. (c) *Loops* I-V consecutivos medidos até atingir à condição de *loop* estável.

A fim de caracterizar a sintonia da memória com o período de aplicação da tensão, um conjunto de ciclos estáveis foi medido conforme ilustrado na Figura 5-2 (a) alterando o período (T). O período ideal para a emergência da memória pode ser avaliado analisando as condições quando a área da histerese pinçada é máxima. A área do ciclo, ao longo de um ciclo completo, foi extraída da condição experimental estável e mostrada na Figura 5-2 (b) em função do período de excitação. A área é negativa devido à direção da corrente-tensão. Seu módulo aumenta como o aumento do período até atingir um valor absoluto máximo em aproximadamente 120 min. A partir deste ponto, a área começa a diminuir com o aumento da frequência de excitação, como esperado para memresistor.

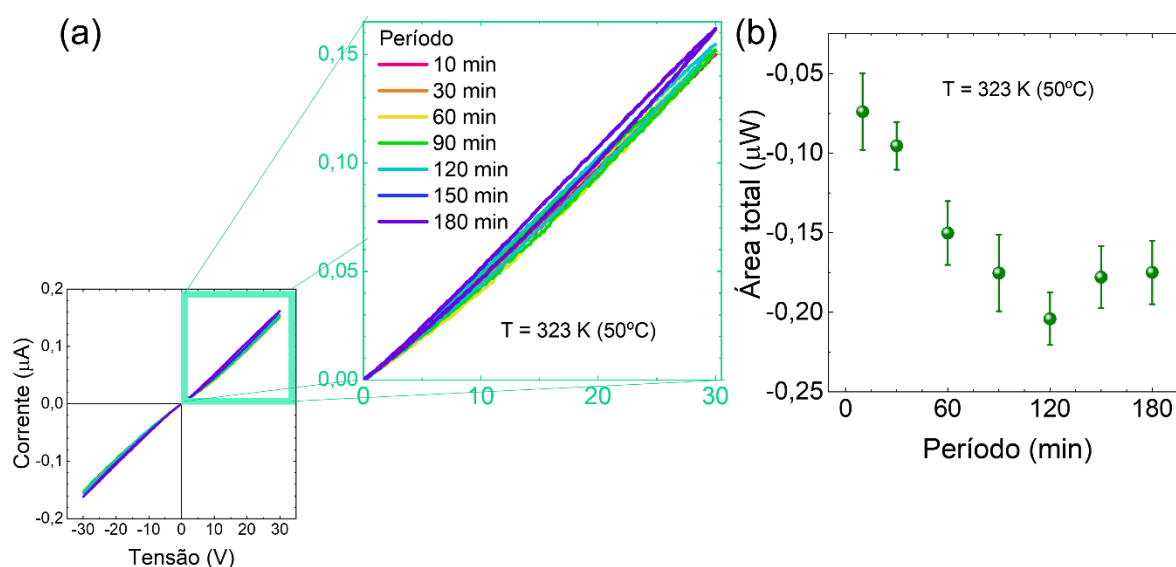


Figura 5-2: a) *Loops* de corrente-tensão medidos para vários períodos do pulso de tensão. (b) A área total medida do *loop* corrente-tensão em função do período.

O aumento da temperatura em geral pode ser prejudicial às funcionalidades de memória [67]. No entanto, na faixa de temperatura estudada, observou-se um aumento na área dos *loops* com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 5-3 (a) e, também, vemos que a corrente aumentou com o aumento da temperatura, isto é esperado, devido ao fato dos semicondutores aumentar sua condutividade com o aumento da temperatura [1]. De modo a quantificar a influência da temperatura, a resistência próxima de $V = 0$ foi extraída das varreduras ascendentes e descendentes como indicado na Figura 5-3 (b). Os valores de resistência (Figura 5-3 (c)) tanto para a varredura ascendente quanto para descendente coincidem entorno de $V=0$, indicando que o caráter tipo II não mudou com o aumento da temperatura. Nota-se que a resistência diminui visivelmente com o aumento da temperatura. Além disso, as áreas dos *loops* superiores e inferiores foram obtidas da mesma série de temperatura e exibidas na Figura 5-3 (d). Vamos definir *loop* superior como sendo a curva presente no primeiro quadrante do plano tensão-corrente e o *loop* inferior como sendo a curva no terceiro quadrante do plano tensão-corrente. As áreas dos *loops* superior e inferior também coincidem, reforçando a afirmação anterior sobre a preservação do caráter tipo II da resposta memresistiva, e seus valores absolutos aumentam com a temperatura.

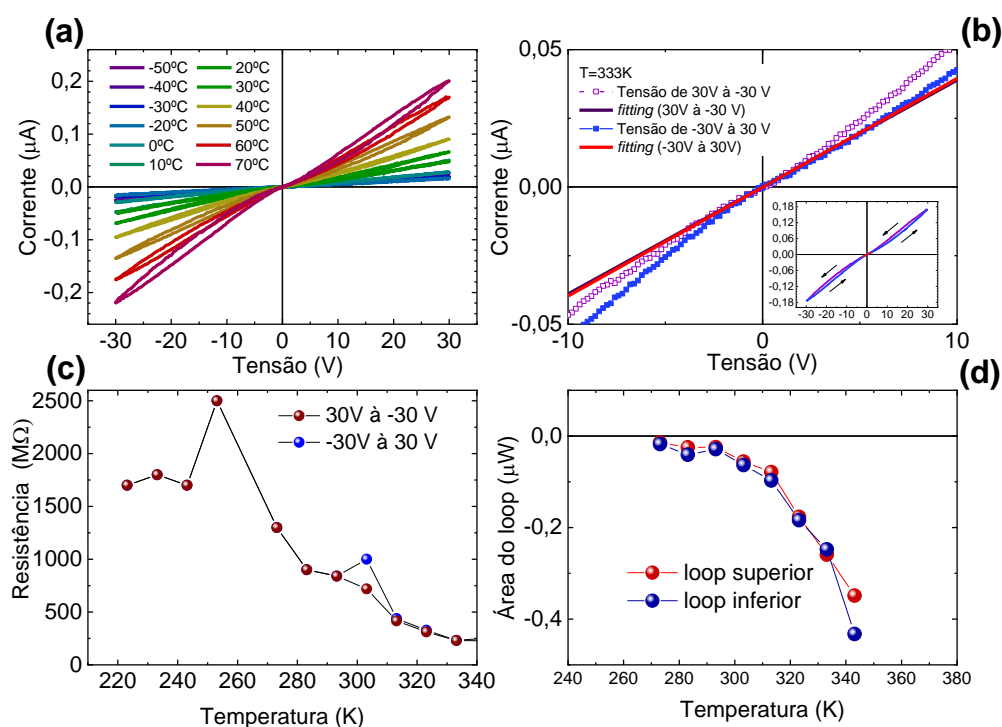


Figura 5-3: (a) *Loops* de corrente-tensão medidos em função do aumento da temperatura. (b) Procedimento de ajuste para extração da resistência em $V = 0$ dos *loops* experimentais. (c) Resistência em $V = 0$ em função da temperatura. (d) Áreas dos *loops* superior e inferior em função da temperatura.

Para permitir avaliar a natureza dos canais de transporte presentes no sistema, foram realizadas medições de Hall. A densidade de portadores e as medidas longitudinais de resistência foram investigadas com um Sistema de Medição de Propriedades Físicas da *Quantum Design*, usando o padrão de quatro pontas de prova, usando fios de ouro soldados com contatos de índio (*inset* na Figura 5-4 (a)) e a corrente de excitação constante de 5 mA. Estas medidas foram realizadas no Laboratório pertencente ao Grupo de Investigação em Física do Estado Sólido da UNIFEI². A Figura 5-4 (a) mostra a resistência longitudinal em função do inverso da temperatura. Dentro da faixa de 210-290 K, a resistência aumenta à medida que a temperatura é reduzida, comportamento característico de semicondutores. Nessa faixa de temperatura, a amostra é claramente do tipo n, conforme indicado na Figura

² As medidas foram feitas com o auxílio do estudante de doutorado Luis Miguel Bolaños Vargas e orientação do Prof Dr. Marcelos Lima Peres

5-4 (b) e podemos assumir a presença de apenas um único canal. A resistência correspondente a esta faixa de temperatura pode ser descrita como³:

$$R_{xx} = [G_0 + \alpha n(T_c, V)]^{-1}, \quad (5-1)$$

onde G_0 é a condutância não perturbada (independe de qualquer ativação térmica), $n(t)$ é o número de carga no estado de não equilíbrio dependente da temperatura e da tensão aplicada e $\alpha = \frac{e^2 \tau_{scat}}{m^* L_x^2}$, o tempo de dispersão dado por τ_{scat} , m^* é a massa efetiva e L_x é a distância entre os contatos [68]. Usando a Equação 5-1 para reproduzir os dados experimentais, a resistência correspondente nesta faixa de temperatura possui uma energia de ativação $E_B^e = 72,3 \text{ meV}$, ou seja, a energia térmica necessária para ativar elétrons acima de uma barreira E_B^e . O subscrito (e) foi introduzido para rotular parâmetros relacionados a elétrons.

Com o aumento da temperatura acima de 310 K, na Figura 5-4 (b), inicia-se a ativação de defeitos aceitadores, tornando a amostra tipo-p em temperatura superior a 360 K. A carga total ativada sob condições as estacionárias podem ser descritas como a diferença entre buracos e elétrons, $q_{total} = e(n_{st}^h - n_{st}^e)$, onde h indica o parâmetro para buracos. Ao plotar a Equação 5-1 considerando os dois canais (buracos e elétrons), obteve duas energias de ativação, uma, entorno de $E_B^e \sim 70 \text{ meV}$ para elétrons e outra em torno de $E_B^h \sim 140 \text{ meV}$ para os buracos, correspondendo a defeitos próximos a banda de condução e banda de valência como fonte para o transporte lateral de carga. Os buracos fornecem uma modulação significativa da condutância em temperaturas mais altas.

³ As medidas foram modeladas em colaboração com o estudante de mestrado Rafael Schio Wengenroth Silva e o Prof. Dr. Victor Lopez-Richard.

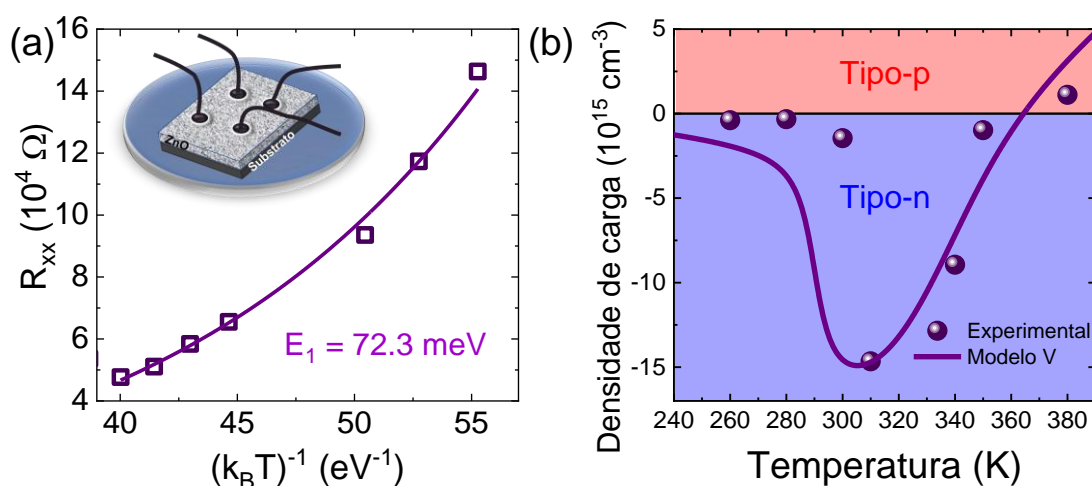


Figura 5-4: (a) Resistência longitudinal medida em função do inverso da temperatura, o inset é a representação esquemática da amostra com contatos utilizado nas medidas. (d) Densidade de carga em função da temperatura.

A resposta memresistiva em óxidos semicondutores tem sido geralmente atribuída a três mecanismos principais de formação de filamentos induzida por campo elétrico [69]–[72]. O aparecimento de filamentos condutores pode ser desencadeado como uma avalanche no transporte eletrônico vertical, que ocorre quando a tensão aplicada no topo e na base de um filme fino (μm ou menos) com campos elétricos atingindo até dezenas de kV/cm [71]–[73]. A comutação resistiva através da formação de filamentos leva, em geral, a respostas memresistivas do tipo I. Porém, no caso de transporte lateral, como o apresentado neste estudo, a distância entre os contatos dificulta a aplicação de campos elétricos altos. Assim, a formação de filamentos se torna menos provável e outros mecanismos de aprisionamento e a liberação de carga devem prevalecer. Deste modo, a resposta memresistiva do tipo-II pode ser associada à geração de carga fora do equilíbrio no interior dos cristalitos, que estão uniformemente distribuídos através da estrutura, com representado na Figura 5-5 (a). Como resultado dos defeitos de superfícies, no caso, contorno de cristalitos, há a formação de barreira de energias entre um cristalito e outro. As barreiras de energia dos contornos dos cristalitos ao longo da direção do transporte são as responsáveis pela dinâmica dos portadores sobre a aplicação de ciclos de tensão [68]. A dinâmica dos portadores em semicondutores possui dependência com a temperatura. Em um semicondutor, os portadores são gerados termicamente, diminuindo sua resistência. Entretanto, para em temperaturas elevadas, a energia

térmica contribuirá para os portadores romperem as barreiras de potencial entre os cristalitos.

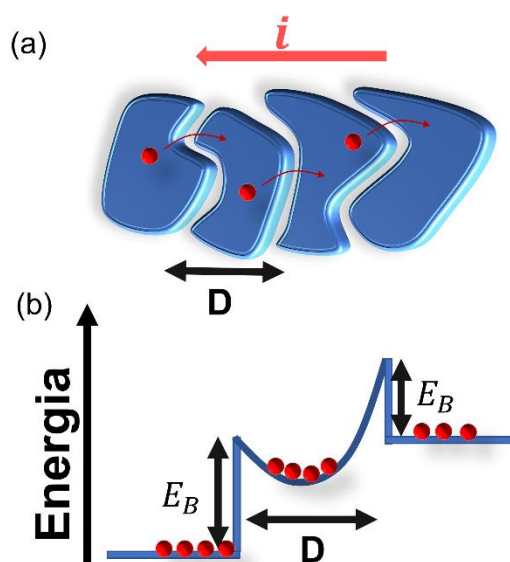


Figura 5-5: (a) Representação do transporte de carga através dos grãos, onde D é o tamanho de cristalino. (b) Representação da geração de carga no não equilíbrio entre duas barreiras de potenciais.

Em síntese, os contornos de cristalitos criam barreiras de energias no transporte lateral. A corrente neste caso depende da direção em que a tensão é aplicada. Devido ao tempo de vida dos portadores em não equilíbrio gerados pela tensão aplicada, área da histerese possui dependência com o período de aplicação da tensão. Neste caso, o período ótimo é de aproximadamente 120 min. Além disto, os portadores em não equilíbrio podem ser gerados termicamente, favorecendo o efeito de memória até certa temperatura. Depois desta temperatura crítica, o efeito de memória deve ser prejudicado pelo fato de os portadores possuírem uma energia alta o suficiente para que a barreira de energia não seja mais significativa.

6. Conclusão

Neste trabalho, estudamos a influência dos defeitos em fenômenos associados à fotocondução e mecanismos de memória em semicondutores. Em particular, nosso estudo foi dirigido a óxidos e a um polímero condutor. No caso dos óxidos, a técnica de spray-pirólise mostrou-se adequada para o crescimento de filmes de ZnO com a introdução de Ag, atingindo o limite de solubilidade e, acima deste, obtendo o composto AgO. Os difratogramas de Raio X identificaram formação de óxido de zinco policristalinos nos filmes produzidos com 0 até 75% de concentração de nitrato de prata. Além disso, a fase secundária referente a prata metálica foi identificada nos filmes a partir de 5% de concentração de nitrato de prata. No entanto, no filme crescido somente com nitrato de prata apresentou a fase de Ag metálica e a fase de óxido de prata. Já na sua morfologia os filmes apresentaram decorações superficiais com grãos de prata. Os filmes de óxidos apresentaram alta transmissão óptica. Além disto, os espectros de transmissão revelam dependência da energia do *gap* com a concentração de prata. Em baixas concentrações de Ag, a energia do *gap* diminuiu com o aumento da concentração até 10%. Em contraste, nos filmes crescidos com soluções contendo desde 25 até 75% de nitrato de prata, a energia do *gap* aumenta. Entretanto, em concentrações superiores a 90% houve a identificação de duas energias de *gaps*. Os espectros de micro-PL mostraram uma banda larga na região do visível do espectro eletromagnético, que está relacionada à grande densidade de níveis de defeitos dentro do *gap* de energia.

O filme ZnO puro possui defeitos superficiais gerados pelos contornos de cristalinos. Este defeito gera barreiras de energias, responsáveis pelo efeito de memória resistiva em transporte horizontal no filme de ZnO. O período crítico, isto é, o período que produz maior área sendo de 120 min e, também, que o aumento da temperatura na faixa estudada favorece o efeito de memória. Ao estudar os mecanismos de transporte, em temperaturas superiores a 330 K, o filme de ZnO possui ativação dos defeitos tanto do tipo-n, quanto do tipo-p, gerando níveis de energia na *bandgap*.

Estes níveis de defeitos na estrutura eletrônicas do ZnO atuam como armadilhas de portadores de tempos de vida longos, gerando grandes efeitos na fotocondução dos óxidos. Nos filmes de ZnO puro e dopados com baixa concentração quando excitados com o comprimento de onda de 325 nm, apresentaram fotocondução positiva e não atingiram a estabilidade, exceto para o filme ZnO:Ag5%. Porém, o filme dopado com 5%, teve tempo de resposta longo, de 714 s e 1926 s para as intensidades de excitação de 175,0 e 87,5 mW cm⁻². No entanto, para excitação na borda do visível em 400 nm, os filmes apresentaram fotocondução persistente, onde esses filmes não retornando ao estado inicial. A excitação em 400 nm não favorece o efeito de excitação banda-banda, enfatizando as transições entre defeito-defeito, defeito-banda de condução e defeito-banda de valência. Diante disto, podemos concluir que a fotocondução persistente se deve ao aprisionamento de portadores em níveis de defeito. Em síntese, estes comportamentos de tempos de resposta longos e fotocondução persistentes foram associados ao aprisionamento de portadores em níveis de defeitos por longos períodos. Para o filme ZnO:Ag10% houve uma inversão no tipo de fotocondução, saindo de fotocondução positiva no comprimento de onda 325 nm para fotocondução negativa para o comprimento de onda 400 nm, enfatizando a responsabilidade dos defeitos nas fotorrespostas quando excitado na borda do visível.

Por outro lado, nos filmes de Ag, os tempos de resposta são mais rápidos. Como consequência, os filmes atingem o platô em poucos segundos. O mesmo ocorre no filme AgO:Ag, devido aos filmes com grandes concentrações de Ag possuem alta absorção na região do visível. A prata metálica cria níveis de energia entre as bandas de condução e valência, possibilitando a absorção de uma ampla faixa do espectro eletromagnético. A dinâmica dos portadores nos níveis de energia referente a presença da Ag metálica no filme para a excitação na faixa do visível leva a uma fotocondução negativa e de rápida resposta.

Com relação à polianilina, a fotoluminescência do filme mostra estados localizados opticamente ativos e fortes emissões relacionadas às bandas de $\pi^* \rightarrow PB$ e $PB^* \rightarrow PB$. O modelo de bandas planas (*flat bands*) foi construído com os resultados

obtidos nas caracterizações ópticas. A investigação dos perfis de fotocondutividade da polianilina mostra notável dependência da intensidade de excitação. Para conhecermos os papéis dos defeitos na dinâmica da fotocondução, foi construído um sistema de equações de taxa, considerando três canais de recombinação, banda-banda, armadilhas rasas e armadilhas profundas. O modelo mostrou a influência das armadilhas profundas nos tempos de resposta e recuperação. Em contraste, as armadilhas rasas são responsáveis pelo comportamento negativo da fotocondutividade sob intensidades de excitação mais altas. Compreender a influência de tais armadilhas permite gerenciar as propriedades de fotocondutividade da polianilina de sal esmeraldina e outros polímeros. Nossos resultados evidenciam o potencial dos filmes de PANI para dispositivos eletro-ópticos devido aos tempos de resposta e recuperação relativamente rápidos.

Diante do exposto, este estudo nos possibilita a compreensão dos papéis dos defeitos nas propriedades ópticas e eletrônicas nos materiais semicondutores e, também, a importância dos defeitos no desenvolvimento e melhoria de dispositivos ópticos e eletrônicas. Os defeitos pontuais, que geram níveis de energia localizados entre as bandas de valência e condução, são responsáveis pelas alterações no transiente de fotocondução. Os níveis de defeitos rasos são responsáveis pelo efeito de fotocondução negativa. Já os defeitos de superfície, os contornos de cristalitos, geram barreira de energia, responsáveis pelo efeito de memória resistiva no filme de ZnO.

Apêndices

Apêndice A – Código da modelagem

```
# -*- coding:utf-8 -*-
# Import to the program the python module matplotlib used to plot graphs and a subpart
of it: pyplot:
# as is the command use to define how we are going to use the library in this program,
#as defined originally by the author: plt
# import matplotlib.pyplot as plt

#Python module of special functions (like exponential, that is not pre-defined):

import numpy as np

#Opening the files in writing mode:
x_t = open("x_t.txt","w")
PBas_t = open("PBas_t.txt","w")
q_t = open("q_t.txt","w")
z_t = open("z_t.txt","w")
PB_t = open("PB_t.txt","w")
J_t = open("J_t.txt","w")
p_t = open("p_t.txt","w")
n_t= open("n_t.txt","w")

#Initial conditions
Na= 0.09999999999999999999
x = 0.0
y = 0.00000000000000000001
q = 0.0
z = 0.0
w = 0.1
t = 0.

#Printing the constant baseline:
while (t<=600.):
    print(t, x, file=x_t)
    print(t, y, file=PBas_t)
    print(t, q, file=q_t)
    print(t, z, file=z_t)
    print(t, w, file=PB_t)
    print(t, w+y+z, file=J_t)
    print(t, w, file=p_t)
    print(t, (z+y+q+x+Na), file=n_t)
```

t=t+1.

#Defining the stepsize:

h=0.01

#Defining constants of the system:

phi=63.*10**(16)

Cp=2.55*10**(-6)

po=1.*10**(-2)

R0=10.

Theta=(phi*po)/Cp

#PB*

Cpbl=10.

Rpbl=5.

#raso

Cst=7.

nst=5.*10**(18)

E = 0.5

k = 8.617*10**(-5)

temp = 300.

s = 1.*10**(6)

#profundo

Cdt=1.

Rdt=5.

mdt=1*10**(15)

#normalização

mpbt=5.0*10**(18)

#tempo q o laser é ligado

t = 600.

Funções Normalizadas para mpbt=Theta:

def dx(x,y,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp):

 return (Cst*y*((nst/mpbt)-x)) - (s*np.exp(-E/(k*temp))*x)

def dy(z,y,w,q,x,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt):

 return (Cpbl*z*y) - (Rpbl*w*y) - (Cst*y*((nst/mpbt)-x)) + (s*np.exp(-E/(k*temp))*x) - (Cdt*(mdt/mpbt-q)*y)

def dq(y,w,q,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)

 return (Cdt*(mdt/mpbt-q)*y) - (Rdt*w*q)

def dz(w,y,z,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl):

 return (Theta/mpbt) - (R0*w*z) - (Cpbl*z*y)

def dw(w,y,q,z,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt):

 return (Theta/mpbt) - (R0*w*z) - (Rpbl*w*y) - (Rdt*w*q)

```

while (t<=2127.):
#first step
#The first values of m,k, j and i (steps of runge kutta) are just the derivative in the point
# m=step of x, k=step of y, j=step of z, i=step of w
  m1 = dx(x,y,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)
  k1 = dy(z,y,w,q,x,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
  l1 = dq(y,w,q,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
  j1 = dz(w,y,z,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
  i1 = dw(w,y,q,z,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

#second step
  ft2 = t + (h/2.)      # No segundo passo,t=t+h/2 e x+(h/2)*k1 para as variáveis
  fx2 = x + (h/2.)*m1   # Criamos variáveis auxiliares ft2 etc...
  fy2 = y + (h/2.)*k1
  fq2 = q + (h/2.)*l1
  fz2 = z + (h/2.)*j1
  fw2 = w + (h/2.)*i1

  m2 = dx(fx2,fy2,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)
  k2 = dy(fz2,fy2,fw2,fq2,fx2,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
  l2 = dq(fy2,fw2,fq2,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
  j2 = dz(fw2,fy2,fz2,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
  i2 = dw(fw2,fy2,fq2,fz2,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

#third step

  ft3 = t + (h/2.)
  fx3 = x + (h/2.)*m2
  fy3 = y + (h/2.)*k2
  fq3 = q + (h/2.)*l2
  fz3 = z + (h/2.)*j2
  fw3 = w + (h/2.)*i2

  m3 = dx(fx3,fy3,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)
  k3 = dy(fz3,fy3,fw3,fq3,fx3,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
  l3 = dq(fy3,fw3,fq3,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
  j3 = dz(fw3,fy3,fz3,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
  i3 = dw(fw3,fy3,fq3,fz3,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

#fourth step
  ft4 = t + h
  fx4 = x + h*m3
  fy4 = y + h*k3
  fq4 = q + h*l3
  fz4 = z + h*j3
  fw4 = w + h*i3

```

```

m4 = dx(fx4,fy4,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)
k4 = dy(fz4,fy4,fw4,fq4,fx4,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
l4 = dq(fy4,fw4,fq4,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
j4 = dz(fw4,fy4,fz4,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
i4 = dw(fw4,fy4,fq4,fz4,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

```

```

#Defining the value of time and of x, y, z and w in the point we are calculating

```

```

t = t + h
x = x + (h/6.)*(m1 + (2.*m2) + (2.*m3) + m4)
y = y + (h/6.)*(k1 + (2.*k2) + (2.*k3) + k4)
q = q + (h/6.)*(l1 + (2.*l2) + (2.*l3) + l4)
z = z + (h/6.)*(j1 + (2.*j2) + (2.*j3) + j4)
w = w + (h/6.)*(i1 + (2.*i2) + (2.*i3) + i4)

```

```

#Printing the values in the files

```

```

print(t, x, file=x_t)
print(t, y, file=PBas_t)
print(t, q, file=q_t)
print(t, z, file=z_t)
print(t, w, file=PB_t)
print(t, w+y+z, file=J_t)
print(t, w, file=p_t)
print(t, (z+y+q+x+Na), file=n_t)

```

Theta=0.

```

while (t<=9894.):

```

```

#first step

```

```

#The first values of m,k, j and i (steps of runge kutta) are just the derivative in the point

```

```

# m=step of x, k=step of y, j=step of z, i=step of w

```

```

m1 = dx(x,y,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)
k1 = dy(z,y,w,q,x,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
l1 = dq(y,w,q,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
j1 = dz(w,y,z,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
i1 = dw(w,y,q,z,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

```

```

#second step

```

```

ft2 = t + (h/2.) # No segundo passo,t=t+h/2 e x+(h/2)*k1 para as variáveis
fx2 = x + (h/2.)*m1 # Criamos variáveis auxiliares ft2 etc...
fy2 = y + (h/2.)*k1
fq2 = q + (h/2.)*l1
fz2 = z + (h/2.)*j1
fw2 = w + (h/2.)*i1

```

```

m2 = dx(fx2,fy2,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)

```

```

k2 = dy(fz2,fy2,fw2,fq2,fx2,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
l2 = dq(fy2,fw2,fq2,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
j2 = dz(fw2,fy2,fz2,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
i2 = dw(fw2,fy2,fq2,fz2,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

```

#third step

```

ft3 = t + (h/2.)
fx3 = x + (h/2.)*m2
fy3 = y + (h/2.)*k2
fq3 = q + (h/2.)*l2
fz3 = z + (h/2.)*j2
fw3 = w + (h/2.)*i2

m3 = dx(fx3,fy3,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)
k3 = dy(fz3,fy3,fw3,fq3,fx3,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
l3 = dq(fy3,fw3,fq3,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
j3 = dz(fw3,fy3,fz3,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
i3 = dw(fw3,fy3,fq3,fz3,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

```

#fourth step

```

ft4 = t + h
fx4 = x + h*m3
fy4 = y + h*k3
fq4 = q + h*l3
fz4 = z + h*j3
fw4 = w + h*i3

m4 = dx(fx4,fy4,Cst,nst,mpbt,s,E,k,temp)
k4 = dy(fz4,fy4,fw4,fq4,fx4,Cpbl,mpbt,Rpbl,Cst,nst,s,E,k,temp,Cdt,mdt)
l4 = dq(fy4,fw4,fq4,Cdt,mdt,mpbt,Rdt)
j4 = dz(fw4,fy4,fz4,Theta,mpb,mpbt,R0,Cpbl)
i4 = dw(fw4,fy4,fq4,fz4,Theta,mpbt,R0,Cpbl,Rpbl,Rdt)

```

#Defining the value of time and of x, y, z and w in the point we are calculating

```

t = t + h
x = x + (h/6.)*(m1 + (2.*m2) + (2.*m3) + m4)
y = y + (h/6.)*(k1 + (2.*k2) + (2.*k3) + k4)
q = q + (h/6.)*(l1 + (2.*l2) + (2.*l3) + l4)
z = z + (h/6.)*(j1 + (2.*j2) + (2.*j3) + j4)
w = w + (h/6.)*(i1 + (2.*i2) + (2.*i3) + i4)

```

#Printing the values in the files

```

print(t, x, file=x_t)
print(t, y, file=PBas_t)
print(t, q, file=q_t)
print(t, z, file=z_t)
print(t, w, file=PB_t)

```

```
print(t, w+y+z, file=J_t)
print(t, w, file=p_t)
print(t, (z+y+q+x+Na), file=n_t)
```

Apêndice B – Produção Intelectual

Artigos Publicados

1. DE PAIVA, A. B.; CORRER, G. I.; UGUCIONI, J. C.; CARVALHO, G. R.; JASINEVICIUS, R. G.; and DE GODOY, M. P. F. “On the photoconductivity behavior of emeraldine-salt polyaniline films,” *Synth Met*, vol. 281, p. 116915, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2021.116915.
2. DE PAIVA, A. B.; VARGAS, L. M. B.; DA SILVA, M. J.; RODRIGUES, A. D. G.; SOARES, D. A. W.; PERES, M. L.; DE GODOY, M. P. F. “The Negative Photoconductivity of Ag/AgO Grown by Spray-Pyrolysis.” *Surfaces*, v. 5, p. 209-217, 2022
3. DE PAIVA, A. B. SILVA, R. S. W.; DE GODOY, M. P. F.; VARGAS, L. M. B.; PERES, M. L.; SOARES, D. A. W.; LOPEZ-RICHARD, V. “Temperature, detriment, or advantage for memory emergence: The case of ZnO,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 157, no. 1, Jul. 2022, doi: 10.1063/5.0097470.

Apresentações de trabalhos

DE PAIVA, A.B.; CORRER, G.I.; UGUCIONI, J.C.; CARVALHO, G.R.; JASINEVICIUS, R.G.; DE GODOY, M. P. F. “On the photoconductivity behavior of emeraldine-salt polyaniline films”. (Apresentação oral/Congresso).

Evento: Encontro de outono da sociedade brasileira de Física 2022.

Local: São Paulo – SP – Brasil

DE PAIVA, A.B.; DE GODOY, M. P. F. "Influence of surface plasmon resonance on the optical properties of Ag-doped ZnO films grown by spray pyrolysis.". (Apresentação de painel /Congresso).

Evento: Encontro de outono da sociedade brasileira de Física 2019.

Local: Aracaju – SE – Brasil

Referências

- [1] Simon M. Sze and Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit. 2007.
- [2] M. Karyaoui *et al.*, “Some physical investigations on silver-doped ZnO sprayed thin films,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 30, pp. 255–262, 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2014.09.017.
- [3] L. L. Han, C. Y. Meng, and S. Fan, “Photo-Electric Response of Polyaniline/ZnO Nanocomposites Based on Inorganic/Organic Heterojunctions,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, 2019. doi: 10.1088/1757-899X/538/1/012008.
- [4] K. Pandiselvi and S. Thambidurai, “Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of chitosan-zinc oxide/polyaniline composites,” 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.044.
- [5] H. T. Grahn, “Introduction to Semiconductor Physics,” *Introduction to Semiconductor Physics*, Apr. 1999, doi: 10.1142/3631.
- [6] M. E. Koleva *et al.*, “Theory and application of Sinter-Crystallization View project Nanostructured Ag/ZnO multilayer plasmonic composites,” *Article in Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 144–148, 2014.
- [7] N. L. Tarwal and P. S. Patil, “Enhanced photoelectrochemical performance of Ag–ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique,”

- Electrochim Acta*, vol. 56, no. 18, pp. 6510–6516, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2011.05.001.
- [8] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson, “The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 17, pp. 3838–3845, Jan. 2001, doi: 10.1039/B103226G.
- [9] B. E. Breyfogle, C. Hung, M. G. Shumsky, and J. A. Switzer, “Electrodeposition of Silver(II) Oxide Films,” *J Electrochem Soc*, vol. 143, no. 9, pp. 2741–2746, Sep. 1996, doi: 10.1149/1.1837101.
- [10] D. Vidyasagar *et al.*, “Silver/Silver(II) oxide (Ag/AgO) loaded graphitic carbon nitride microspheres: An effective visible light active photocatalyst for degradation of acidic dyes and bacterial inactivation,” *Appl Catal B*, vol. 221, pp. 339–348, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.09.030.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. 2005.
- [12] W. Zhu *et al.*, “Silver nanoparticles incorporated konjac glucomannan-montmorillonite nacre-like composite films for antibacterial applications,” *Carbohydr Polym*, vol. 197, pp. 253–259, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.06.005.
- [13] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, 2005.
- [14] I. F. L. Dias and M. A. T. Sliva, *Polímeros Semicondutores*, 1st ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.

- [15] A. G. Macdiarmid and A. J. Epstein, "Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers."
- [16] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, 8th ed. Grupo Gen-LTC, 2012.
- [17] M. Salis, A. Anedda, F. Quarati, A. J. Blue, and W. Cunningham, "Photocurrent in epitaxial GaN," *J Appl Phys*, vol. 97, no. 3, 2005, doi: 10.1063/1.1848191.
- [18] L. O Chua, "Memristor-The Missing Circuit Element," 1971.
- [19] L. O. Chua and S. M. Kang, "Memristive Devices and Systems," *Proceedings of the IEEE*, vol. 64, pp. 209–222, Feb. 1976.
- [20] T. D. Dongale *et al.*, "Development of Ag/ZnO/FTO thin film memristor using aqueous chemical route," 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.004.
- [21] N. A. Ahir *et al.*, "Capacitive coupled non-zero I–V and type-II memristive properties of the NiFe₂O₄–TiO₂ nanocomposite," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 125, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105646.
- [22] R. S. W. Silva, F. Hartmann, and V. Lopez-Richard, "The Ubiquitous Memristive Response in Solids," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 69, no. 9, pp. 5351–5356, Sep. 2022, doi: 10.1109/TED.2022.3188958.
- [23] W. Luan, C. Jiang, H. Wang, J. Panardie, and D. Chen, "XRD investigation of thermostability of TiB₂/Al deformation layer introduced by shot peening," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 480, no. 1–2, pp. 1–4, May 2008, doi: 10.1016/J.MSEA.2007.07.004.

- [24] B. Anina Dedavid, C. Isse Gomes, and G. Machado, "MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA."
- [25] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. ' Sobol, K. D. Bomben, and J. Chastain, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy AReference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data."
- [26] G. D. Gilliland, "Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 18, no. 3–6, pp. 99–399, Mar. 1997, doi: 10.1016/S0927-796X(97)80003-4.
- [27] J. C. Vigiúé and J. Spitz, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures," *J Electrochem Soc*, vol. 122, no. 4, pp. 585–588, Apr. 1975, doi: 10.1149/1.2134266.
- [28] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *J Electroceram*, vol. 14, pp. 103–111, 2005.
- [29] C. Ianhez-Pereira, A. D. G. Rodrigues, and M. P. F. de Godoy, "Tailoring Stark effect in the 1.54 μm emission of Er-doped ZnO thin films," *Scr Mater*, vol. 192, pp. 102–105, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2020.10.013.
- [30] M. P. F. de Godoy, L. K. S. de Herval, A. A. C. Cotta, Y. J. Onofre, and W. A. A. Macedo, "ZnO thin films design: the role of precursor molarity in the spray pyrolysis process," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 20, pp. 17269–17280, Oct. 2020, doi: 10.1007/S10854-020-04281-Y/FIGURES/11.

- [31] K. K. Jaiswal *et al.*, "Microwave-assisted polycrystalline Ag/AgO/AgCl nanocomposites synthesis using banana corm (rhizome of *Musa sp.*) extract: Characterization and antimicrobial studies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 107, pp. 145–154, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JIEC.2021.11.041.
- [32] N. Ravi Chandra Raju, "Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition," 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/13/135411.
- [33] A. Dun, J. Wei, and F. Gan, "Pattern structures fabricated on ZnS–SiO₂/AgO x /ZnS–SiO₂ thin film structure by laser direct writing technology," *Applied Physics A* 2010 100:2, vol. 100, no. 2, pp. 401–407, Jun. 2010, doi: 10.1007/S00339-010-5852-4.
- [34] Aline Bastos de Paiva, "OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIANILINA COM DIÓXIDO DE ESTANHO," Programa de Pós-graduação em Física - UFLA, Lavras, 2018.
- [35] L. Wang *et al.*, "In situ preparation of SnO₂@polyaniline nanocomposites and their synergetic structure for high-performance supercapacitors," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 22, pp. 8334–8341, 2014, doi: 10.1039/c3ta15266a.
- [36] M. A. Deshmukh, M. Gicevicius, A. Ramanaviciene, M. D. Shirsat, R. Viter, and A. Ramanavicius, "Hybrid electrochemical/electrochromic Cu(II) ion sensor prototype based on PANI/ITO-electrode," *Sens Actuators B Chem*, vol. 248, pp. 527–535, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.03.167.
- [37] C. H. Park, S. K. Jang, and F. S. Kim, "Conductivity enhancement of surface-polymerized polyaniline films via control of processing conditions,"

- Appl Surf Sci*, vol. 429, pp. 121–127, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.031.
- [38] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, “Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors,” *Phys Rev B*, vol. 45, no. 16, pp. 8989–8994, 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.8989.
- [39] F. Luckert, M. V. Yakushev, C. Faugeras, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, and R. W. Martin, “Excitation power and temperature dependence of excitons in CuInSe₂,” *J Appl Phys*, vol. 111, no. 9, 2012, doi: 10.1063/1.4709448.
- [40] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, and R. Jamal, “Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids,” *Mater Chem Phys*, vol. 90, no. 2–3, pp. 367–372, 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.10.036.
- [41] D. Banerjee and A. K. Kar, “Influence of polaron doping and concentration dependent FRET on luminescence of PANi–PMMA blends for application in PLEDs,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 35, pp. 23055–23071, 2018, doi: 10.1039/C8CP02968G.
- [42] M. Baibarac *et al.*, “Polyaniline photoluminescence quenching induced by single-walled carbon nanotubes enriched in metallic and semiconducting tubes,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 9518, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-27769-4.
- [43] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, and J. Yu, “Preparation, Characterization and Comparative NH₃-sensing Characteristic Studies of PANI/inorganic Oxides Nanocomposite Thin Films,” *J Mater Sci Technol*, vol. 26, no. 7, pp. 605–613, 2010, doi: 10.1016/S1005-0302(10)60093-X.

- [44] L. M. B. Vargas, S. de Castro, M. L. Peres, M. P. F. de Godoy, and D. A. W. Soares, "Tuning positive and negative photoconductivity in Zn_{1-x}Cd_xO films," *J Alloys Compd*, vol. 749, pp. 734–740, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2018.03.327.
- [45] G. Grosso and G. Pastori Parravicini, "Solid State Physics (Reprint edition)," pp. 1–727, 2006.
- [46] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the recombinations of holes and electrons," *Physical Review*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [47] Z. Li *et al.*, "Ag nanoparticle-ZnO nanowire hybrid nanostructures as enhanced and robust antimicrobial textiles via a green chemical approach," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 14, Apr. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/14/145702.
- [48] B. Bartosewicz, M. Liszewska, B. Budner, M. Michalska-Domańska, K. Kopczyński, and B. J. Jankiewicz, "Fabrication of Ag-modified hollow titania spheres via controlled silver diffusion in Ag–TiO₂ core–shell nanostructures," *Beilstein Journal of Nanotechnology 11:12*, vol. 11, no. 1, pp. 141–146, Jan. 2020, doi: 10.3762/BJNANO.11.12.
- [49] W. Wei, X. Mao, L. A. Ortiz, and D. R. Sadoway, "Oriented silver oxide nanostructures synthesized through a template-free electrochemical route," *J Mater Chem*, vol. 21, no. 2, pp. 432–438, Dec. 2010, doi: 10.1039/C0JM02214D.
- [50] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, and R. S. C. Smart, "X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed

- nickel metal, oxide and hydroxide systems,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 41, no. 4, pp. 324–332, Apr. 2009, doi: 10.1002/SIA.3026.
- [51] L. Q. Wu *et al.*, “Method for estimating ionicities of oxides using O1s photoelectron spectra,” *AIP Adv*, vol. 5, no. 9, p. 097210, Sep. 2015, doi: 10.1063/1.4931996.
- [52] A. Hastir, N. Kohli, and R. C. Singh, “Comparative study on gas sensing properties of rare earth (Tb, Dy and Er) doped ZnO sensor,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 105, pp. 23–34, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.JPCS.2017.02.004.
- [53] A. L. C. Silva *et al.*, “Synthesis and characterization of nanocomposites consisting of polyaniline, chitosan and tin dioxide,” *Mater Chem Phys*, vol. 216, no. April, pp. 402–412, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.06.025.
- [54] B. J. Murray, Q. Li, J. T. Newberg, J. C. Hemminger, and R. M. Penner, “Silver oxide microwires: Electrodeposition and observation of reversible resistance modulation upon exposure to ammonia vapor,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 26, pp. 6611–6618, Dec. 2005, doi: 10.1021/CM051647R/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM051647RN00001.GIF.
- [55] J. Alberto *et al.*, “Synthesis of colloidal solutions with silicon nanocrystals from porous silicon,” 2014.
- [56] N. Cattabiani *et al.*, “Tin Oxide Nanowires Decorated with Ag Nanoparticles for Visible Light-Enhanced Hydrogen Sensing at Room Temperature: Bridging Conductometric Gas Sensing and Plasmon-Driven Catalysis,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 9, pp. 5026–

5031, Mar. 2018, doi:
10.1021/ACS.JPCC.7B09807/SUPPL_FILE/JP7B09807_SI_001.PDF.

- [57] X. Liu *et al.*, “Tunable Dipole Surface Plasmon Resonances of Silver Nanoparticles by Cladding Dielectric Layers,” *Scientific Reports* 2015 5:1, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, Jul. 2015, doi: 10.1038/srep12555.
- [58] S. Xie, Z. Ouyang, N. Stokes, B. Jia, and M. Gu, “Enhancing the optical transmittance by using circular silver nanowire networks,” *J Appl Phys*, vol. 115, no. 19, May 2014, doi: 10.1063/1.4876676.
- [59] S. Xie, Z. Ouyang, B. Jia, and M. Gu, “Large-size, high-uniformity, random silver nanowire networks as transparent electrodes for crystalline silicon wafer solar cells,” *Opt Express*, vol. 21, no. S3, p. A355, May 2013, doi: 10.1364/oe.21.00a355.
- [60] S. A. Ansari, M. M. Khan, J. Lee, and M. H. Cho, “Highly visible light active Ag@ZnO nanocomposites synthesized by gel-combustion route,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 1602–1607, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.006.
- [61] S. Choi, M. R. Phillips, I. Aharonovich, S. Pornsuwan, B. C. C. Cowie, and C. Ton-That, “Photophysics of Point Defects in ZnO Nanoparticles,” *Adv Opt Mater*, vol. 3, no. 6, pp. 821–827, Jun. 2015, doi: 10.1002/adom.201400592.
- [62] Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, “Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy,” *J Appl Phys*, vol. 98, no. 7, Oct. 2005, doi: 10.1063/1.2064308.

- [63] P. C. Snijders *et al.*, “Dynamic defect correlations dominate activated electronic transport in SrTiO₃,” *Sci Rep*, vol. 6, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep30141.
- [64] M. A. B. Tavares *et al.*, “Investigation of negative photoconductivity in p-type Pb_{1-x}Sn_xTe film,” *Appl Phys Lett*, vol. 110, no. 4, p. 042102, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4974539.
- [65] A. B. de Paiva, G. I. Correr, J. C. Ugucioni, G. R. Carvalho, R. G. Jasinevicius, and M. P. F. de Godoy, “On the photoconductivity behavior of emeraldine-salt polyaniline films,” *Synth Met*, vol. 281, p. 116915, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2021.116915.
- [66] S. P. Adhikari, M. P. Sah, H. Kim, and L. O. Chua, “Three fingerprints of memristor,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, vol. 60, no. 11, pp. 3008–3021, 2013, doi: 10.1109/TCSI.2013.2256171.
- [67] H. Suga *et al.*, “Highly stable, extremely high-temperature, nonvolatile memory based on resistance switching in polycrystalline Pt nanogaps OPEN,” 2016, doi: 10.1038/srep34961.
- [68] A. B. De Paiva *et al.*, “Temperature, detriment, or advantage for memory emergence: The case of ZnO,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 157, no. 1, Jul. 2022, doi: 10.1063/5.0097470.
- [69] R. Waser, “Redox-based resistive switching memories,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, no. 10, pp. 7628–7640, Oct. 2012. doi: 10.1166/jnn.2012.6652.
- [70] J. Zhang, H. Yang, Q. L. Zhang, S. Dong, and J. K. Luo, “Bipolar resistive switching characteristics of low temperature grown ZnO thin films by

plasma-enhanced atomic layer deposition,” *Appl Phys Lett*, vol. 102, no. 1, Jan. 2013, doi: 10.1063/1.4774400.

- [71] N. Ilyas, D. Li, C. Li, X. Jiang, Y. Jiang, and W. Li, “Analog Switching and Artificial Synaptic Behavior of Ag/SiO_x:Ag/TiO_x/p⁺⁺-Si Memristor Device”, doi: 10.1186/s11671-020-3249-7.
- [72] D. Xu, X. N. Shangguan, and S. M. Wang, “Coexistence of two types of metal filaments in oxide memristors ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN,” *AIP Adv*, vol. 7, p. 25102, 2017, doi: 10.1063/1.4976108.
- [73] K. Bejtka, G. Milano, C. Ricciardi, C. F. Pirri, and S. Porro, “TEM Nanostructural Investigation of Ag-Conductive Filaments in Polycrystalline ZnO-Based Resistive Switching Devices Made available through a Creative Commons CC-BY License,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c05038.